



**UNIVERSIDADE
FEDERAL
DE PERNAMBUCO**

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

**FRACIONAMENTO DE
LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA:
CARACTERIZAÇÃO E ELETROFIAÇÃO**

ROGÉRIO FAGUNDES LEITE

Recife
2016

ROGÉRIO FAGUNDES LEITE

**FRACIONAMENTO DE
LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA:
CARACTERIZAÇÃO E ELETROFIAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientado por

Dra. Rosa Maria Souto-Maior

Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Dra. Sandra Maria Sarmiento

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

L533f Leite, Rogério Fagundes.
Fracionamento de lignina de bagaço de cana, caracterização e eletrofracturação / Rogério Fagundes Leite. – 2016.
126 f.: fig., tab.

Orientadora: Rosa Maria Souto Maior.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Ciência de Materiais, Recife, 2016.
Inclui referências, apêndice e anexo.

• Ciência dos materiais. 2. Polímeros. 3. Lignina. 4. Nanotecnologia.
I. Souto-Maior, Rosa (Orientadora). II. Título.

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2015-17

ROGÉRIO FAGUNDES LEITE
**FRACIONAMENTO DA LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA: CARACTERIZAÇÃO E
ELETROFIAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 02 / 02 / 2016 .

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Rosa Maria Souto Maior (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Lothar Wilhelm Bieber (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas (Examinador Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

DEDICATÓRIA

- Para Ísis, minha filha, que motivou o interesse pela sustentabilidade dos materiais.
- Para Walkíria, minha mãe, que apoiou minha vontade de enfrentar o doutorado.
- Para Helena, que aguentou todas as pressões, dificuldades e complexidades deste trabalho, sempre com uma palavra de incentivo e paciência.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não seria possível sem a ajuda de várias pessoas que dedicaram parte do seu tempo a ele, em especial:

- Minhas três orientadoras, Dra. Rosa Maria Souto-Maior, Dra. Yêda Almeida e Dra. Sandra Sarmento, que suportaram tantas horas de discussão acirrada sobre a lignina.
- Ao Dr. George Jackson de Moraes Rocha do Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol - CTBE, Campinas, SP, Brasil, pelo fornecimento das ligninas utilizadas nesse estudo, e pelas orientações específicas para a caracterização.
- Aos meus colegas de laboratório, especialmente a Dra. Maria dos Prazeres Arruda com quem discuti tanto sobre o fracionamento da lignina.
- A equipe da Central Analítica do DQF-UFPE, especialmente as Sras. Conceição Pereira e Eliete de Fátima Vasconcelos Barros, e o Sr. Elias Silva.
- A equipe dos laboratórios de Nanotecnologia do CETENE, Centro de Tecnologias do Nordeste, especialmente, a Sra. Júlia Campos.
- Ao Sr. Grahah Titmus, pela gentil correção da tradução do artigo aprovado.
- Ao Sr. Sérgio dos Santos Silva, do laboratório de microscopia eletrônica do Departamento da Física da UFPE.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais e a Universidade Federal de Pernambuco.
- Ao Laboratório de Polímeros Não Convencionais do Departamento de Física da UFPE pelo acesso ao equipamento de eletrofiliação.
- E a todos os meus amigos que suportaram meus monólogos sobre a lignina, algo que eles nem sabiam que existia.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Publicações em periódicos

Artigo aceito

LEITE, R.; ALMEIDA, Y. M. DE; SARMENTO, S. M.; ALVES, K. G. B.; MELO, E. F. D.; SOUTO-MAIOR, R. M. Solvent-fractionated sugar cane bagasse lignin : structural characteristics and electro-spinnability. *e-Polymers*, v.16, p.137–144, 2016

Trabalhos apresentados em Congressos

FRONTIERS IN POLYMER SCIENCE – Riva del Garda, Itália

LEITE, R. F., CAMPOS, J., SOUTO-MAIOR, R.M. - Maldi-TOF spectrometry to characterize sugarcane lignin fractions molecular weight. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM FRONTIERS IN POLYMER SCIENCE, 5, 2015, Riva del Garda, Italia. Poster.

XIV SLAP/ XII CIP – Porto de Galinhas – PE

LEITE, R. F., ALMEIDA, Y.M.B., SARMENTO, S.M., SOUTO-MAIOR, R.M. - Fractionation and characterization of sugarcane bagasse lignin. In: LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON POLYMERS AND IBERO AMERICAN CONGRESS ON POLYMERS, 14, Porto de Galinhas, Brasil, 2014. Poster.

SBPMat 2014 – João Pessoa – PB

LEITE, R.F.; SOUTO-MAIOR, R.M.; ALMEIDA, Y.M.B.; ALVES, K.G.B.; MELO, E.F.DE; SARMENTO, S.M. - Lignin fractioning for sustainable polymeric materials. In: BRAZILIAN MRS MEETING, 13, 2014, João Pessoa, 2014. Poster.

O Autor

Formado em Química Industrial pela UFPE - Recife/PE. em 1986, com mestrado em Engenharia de Materiais pela UFSCar – São Carlos/SP em 1988. Atuou em pesquisa e desenvolvimento de materiais na indústria petroquímica em Camaçari/BA.

RESUMO

As ligninas estão entre as macromoléculas mais abundantes biosintetizadas da Terra. São obtidas como subproduto da indústria do papel e celulose, sendo utilizadas principalmente, como combustíveis. Suas composições, muito variadas, limitam o desenvolvimento de aplicações de mais alto valor agregado; contudo, devido à sua abundância e origem sustentável, existe um crescente interesse em utilizá-las como matéria-prima e na substituição de derivados do petróleo, por exemplo, na produção de fibras de carbono de baixo custo. Para um uso mais amplo em biorefinarias, processos precisam ser estudados e padronizados, visando obter ligninas com propriedades físicas mais homogêneas e maior solubilidade. Neste trabalho, o fracionamento com solventes foi utilizado com este objetivo. O fracionamento da lignina usando solventes é um processo simples, com bons resultados, e que foi utilizado neste estudo para fracionar uma lignina de bagaço de cana (L1) quase insolúvel e de difícil processamento. As frações obtidas foram caracterizadas por FTIR, UV-VIS, Maldi-TOF, análise térmica e reometria de suas soluções, para avaliar seus aspectos estruturais relevantes para a produção de fibras. L1 foi fracionada até o esgotamento com o uso de quatro solventes: tolueno (E1), etanol (E2), metanol (E3) e dimetilsulfóxido (DMSO, E4). As frações E2, E3 e E4 são similares em massa molar e distribuição de massa molar, mas têm importantes diferenças em suas características estruturais, térmicas e na processabilidade. As frações mostraram diferentes temperaturas de transição vítrea e seguem diferentes rotas de degradação térmica, indicando que suas composições químicas apesar de similares, como demonstrado por FTIR, não são exatamente iguais. Propriedades reológicas das soluções utilizadas para a eletrofiação, incluindo a formação de microestruturas como fase gel, apresentaram diferenças significativas, especialmente entre as frações E2 e E3. A solução da fração E2 apresentou homogeneidade e isotropia muito maiores que a lignina L1. A eletrofiação da fração E2 resultou na produção de nanofibras com diâmetros entre 60 e 120 nm. A fração E3 originou nanoesferas com diâmetros entre 90 e 350 nm, nas mesmas condições de eletrofiação. A fração E4 somente recobriu uma superfície com eletrospray. Estes resultados mostram a possibilidade de desenvolver aplicações de mais alto valor agregado usando as frações da lignina, de uma mesma biomassa ou de misturas de biomassas diversas.

Palavras-chave: Lignina. Fracionamento. Eletrofiação. Nanofibras. Caracterização.

ABSTRACT

Lignins are the second most abundant biosynthesized macromolecules on Earth. They are obtained as byproducts from the paper industry and used mostly as fuel. Their variable composition has been an obstacle to the development of high added-value applications; however, because of their abundance and sustainable origin, there is growing interest in using lignin as a raw material and as a replacement for oil derivatives, such as low cost carbon fibers. In order to use lignins in biorefineries, their physical properties should be standardized and their solubility improved. In this study, sugarcane bagasse lignin (L1) was fractionated with solvents and the fractions were characterized by FTIR, UV-VIS, Maldi-TOF, thermal analysis and solution rheometry to evaluate structural aspects that are relevant for the production of fibers. L1 was sequentially extracted with four solvents: toluene (E1), ethanol (E2), methanol (E3), and dimethyl sulfoxide (DMSO, E4). Fraction E1 was composed mainly of low molecular weight residues. Fractions E2, E3, and E4 were lignins presenting only slightly different molar masses and molar mass distributions, nonetheless relevant differences in their structural characteristics and processability were observed. Thermal and rheological properties of fractions showed significant differences. The fractions presented different glass transition temperatures. Their thermal degradation routes were not similar, which suggest structural differences among them. Rheological properties of the solutions used for electrospinning, including the formation of gel phase microstructures, were significantly different, particularly those of E2 and E3. Fraction E2 presented more isotropic and homogeneous behavior than L1. Electrospinning of E2 resulted in the production of nanofibers with diameters between 60 and 160 nm. E3 produced nanospheres with diameters between 90 and 350 nm while E4 only covered a surface with electrospray. These results show the possibility of developing high added-value applications using fractions of a single lignin or fractions of mixtures of lignins from distinct biomasses.

Keywords: Lignin. Fractionation. Electrospinning. Nanofibers. Characterization.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Crescimento do número de artigos na base do *Science Direct*, entre 1997 e 2015.
- Figura 2 - Componentes comuns da lignina. a) Unidade básica, Fenil-Propano. b) Monômeros comuns e onde aparecem em maior quantidade. c) Denominação dos anéis aromáticos mais comuns derivados dos monômeros.
- Figura 3 – Fragmento de Lignina de Eucalipto *in natura*.
- Figura 4 – Componentes da biomassa em esquema ilustrativo.
- Figura 5 – Esquema de uma biorefinaria de biomassa com particular ênfase na corrente de lignina. Componentes das correntes de celulose e hemicelulose são completamente integradas ao processo da lignina.
- Figura 6 - Representação esquemática dos estados sol e gel obtidos em soluções de PAN em DMF, através da mudança da temperatura.
- Figura 7 - Variação de $\tan \delta$ com a frequência angular para soluções de PVA em DMSO a 30 °C em várias concentrações e com massas molares diferentes: a) $M_w = 85.000$ a 146.000 e b) $M_w = 124.000$ a 186.000 .
- Figura 8 - Curva de Cole-Cole modificada para o sistema (a) PVA/DMSO/água e (b) PVA/NMMO monohidratado, a 90° C.
- Figura 9 - Representação esquemática da estrutura do hidrogel de PVA/DMSO/ÁGUA.
- Figura 10 - Diagramas modificados de Casson para soluções em DMSO/água (8/2, v/v) a 30°C, de α -PVA com diferentes graus de polimerização (P_n): (a) 1.700 e (b) 4.000.
- Figura 11 - Diagrama esquemático do processo de eletrofiação, em escala de laboratório.
- Figura 12 - Esquema de fracionamento com solventes da lignina de bagaço de cana-de-açúcar.
- Figura 13 - Reação de acetilação de uma hidroxila aromática da lignina.
- Figura 14 – Diagrama esquemático do MALDI-TOF no método linear (A) e refletido (B). O modo refletido separa massas com pequenas diferenças pelo aumento do tempo de voo.
- Figura 15 – Espectro FTIR da lignina de bagaço de cana (L1), Frações (E2, E3 e E4) e da lignina de eucalipto (L2).
- Figura 16 – Fragmento de lignina contendo os três monômeros HGS conectados por ligações β -O-4, a mais frequente das ligações existentes nas ligninas.
- Figura 17 - Espectros de absorção UV-VIS de L1 e Frações, e L2, obtidos na concentração de 0,02% p/v em DMSO.
- Figura 18 - Espectros de absorção UV-VIS de L1 e Frações, e L2, obtidos na concentração de 0,02% p/v em solução aquosa de NaOH a 10% p/v.
- Figura 19 – Exemplo de estruturas formadas pela junção de duas p-hidroxifenilas, com insaturações (a), com conexões com outros anéis aromáticos (b) e com ligações saturadas (c). A estrutura (a) é mais conjugada e menos flexível. A estrutura (b) é menos conjugada, mais pesada, e menos flexível. A estrutura (c) é menos conjugada e mais flexível. R = Lignina, alquilas ou arilas. (---) = lig.Hidrogênio.
- Figura 20 – Espectros de massa das ligninas de bagaço de cana - L1 (a) e de eucalipto derivada do processo Kraft – L2 (b).
- Figura 21 – Grupos químicos derivados dos monômeros das ligninas e suas massas molares como unidades monoméricas: a) p-hidroxifenila, b) guaiacila e c) siringila.
- Figura 22 – Espectro de massa do padrão de poliestireno da Viscotek com 1000 Da, com fragmentos separados de 104 Da, característico do monômero de estireno.

- Figura 23 – Detalhe ampliado do espectro de massa de L1, região entre 560 e 620 Da, apresentando os picos da sequência secundária separados por 32 Da, mas com agrupamentos separados por 2 Da.
- Figura 24 – Espectros de massa das Frações E2, E3 e E4 extraídas de L1 no intervalo entre 400 e 2700 Da. A escala de intensidade foi colocada na maior intensidade (200.000 u.a.) para todas as amostras.
- Figura 25 – Comparação dos espectros simplificados de Maldi-TOF entre L1 e Frações, com L2, onde observa-se a maior dispersidade de L1 e Frações, e a menor massa molar média de L2.
- Figura 26 – Termogramas de L2, L1 e Frações.
- Figura 27 – Fluxo de calor em função da temperatura para as ligninas L1 e Frações, e L2, com indicação da temperatura de transição vítrea(Tg) no primeiro evento endotérmico.
- Figura 28 - Análise termogravimétrica de L1 e Frações, comparadas com L2. Teor de carbono residual (a) e temperatura média de degradação (b).
- Figura 29 – Determinação da deformação no regime de viscoelasticidade linear para as Frações E2 e E3 de L1, e para a lignina L2.
- Figura 30 – Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) para L1 e Frações, e L2.
- Figura 31– Variação de módulo de estoque e do módulo de perda com a frequência angular para L2, e para as Frações E2 e E3, a 25 °C.
- Figura 32 – Variação da tangente de perda com a frequência angular para as Frações E2 e E3, e para a lignina L2, com a variação da temperatura: (a) 25 °C e (b) 50 °C.
- Figura 33 - Inclinação das curvas de Cole-Cole modificada para as Frações E2(a) e E3(b), mostrando o efeito da temperatura na redução do gel formado com o solvente.
- Figura 34 - Efeito da temperatura de L2 sobre a inclinação da curva de Cole-Cole modificada para a lignina L2 (a), e comparativamente com a lignina L1 a 50 °C(b).
- Figura 35 – Variação da inclinação das curvas de Cole-Cole modificadas com a temperatura dos experimentos.
- Figura 36 – Variação do tempo de relaxação com a frequência angular para as soluções das Frações E2(a), E3(b), nas temperaturas de 25 °C, 50 °C e 75 °C.
- Figura 37 - Variação do tempo de relaxação com a frequência angular para a solução da lignina L2 nas temperaturas de 25 °C, 50 °C e 75 °C.
- Figura 38 – Micrografias de regiões com fibras da Fração E2, com (a) 5.000x, (b)12.000x e (c)19.000x
- Figura 39 – Micrografias das nanoesferas da Fração E3, com (a) 10.000x e (b) 18.000x
- Figura 40 – Determinação do diâmetro médio e distribuição dos diâmetros das nanofibras da Fração E2.

APÊNDICE A

- Figura A1 - Experimento com cisalhamento de um fluido.
- Figura A2 – Modelos mola-amortecedor para materiais viscoelásticos. (a) Modelo de Maxwell;(b) Kelvin-Voight
- Figura A3 - Exemplo das resposta mecânica sofrida por estruturas poliméricas sob cisalhamento.
- Figura A4 - Geometria cone-placa e de cilindros coaxiais com 3 configurações.
- Figura A5 - Tensão oscilatória e deformação também oscilatória e defasada, como resposta para um material viscoelástico.

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 – Rendimento do fracionamento em função da ordem dos solventes usados.

Tabela 2 – Rendimento do fracionamento com solventes selecionados.

Tabela 3 - Resultado da relação entre bandas indicativas da presença de ésteres aromáticos e alifáticos.

Tabela 4 – Diferença percentual entre as absorvâncias relativas do tabela 3 da quantidade de ésteres totais, aromáticos e alifáticos presentes em L1 e suas Frações em relação a L2.

Tabela 5 - Absorvância normalizada das bandas principais para L1, L2 e Frações de L1 a 0,02% p/v (meio alcalino: NaOH 10%).

Tabela 6 – Massa molar média numérica (Mn), em massa (Mw) e dispersidade (PD) para L1 e Frações, e L2.

Tabela 7 – Eventos térmicos determinados por DSC (Tg, Ta e Tdi) e por TGA (Td, e percentual do carbono após 900°C).

Tabela 8 – Resumo das condições de eletrofiação usadas na otimização.

Quadro 1 – Atribuição das bandas de absorção no infravermelho (FTIR), segundo Ernesto et al (2009) e Heitner & Dimmel (2009).

Quadro 2 – Resumo das condições de eletrofiação avaliadas na otimização.

LISTA DE VARIÁVEIS, SIGLAS E ABREVIATURAS

AgNO₃ – nitrato de prata
DHB - ácido 2,5-dihidroxibenzóico
DMSO - dimetilsulfóxido
DMF - dimetilformamida
NMMO - N-óxido de N-metil morfolina monohidrato
PAN - poliacrilonitrila
PEO - poli(óxido de etileno)
PVA - poli(álcool vinílico)
poli(MMA-Co-MAA) - copolímeros de metil-metacrilato com ácido metacrílico
THF – Tetrahidrofurano

T_g - temperatura de transição vítrea
T_f - temperatura de fusão
T_c - temperatura de cristalização
T_a - temperatura de amolecimento
γ - deformação
γ' - taxa de deformação
γ_o - deformação oscilante
τ - tensão de cisalhamento
τ_o - tensão oscilante
η - viscosidade
η* - viscosidade complexa
η' - componente em fase da viscosidade complexa
η'' - componente fora de fase, imaginária, da viscosidade complexa.
λ - tempo de relaxação
ω – frequência angular
J' - componente elástica da compliância
G - módulo elástico
G* - módulo complexo
G*(ω) - módulo complexo dependente da frequência angular
G' - componente elástica do módulo complexo, módulo de armazenagem ou de estoque.
G'' - componente viscosa do módulo complexo, módulo viscoso ou de perda.
tan δ - tangente do ângulo de fase, tangente de perda ou amortecimento.
C_e - concentração de enovelamento das cadeias
η_{sp} - viscosidade específica
η_o - viscosidade do solvente
η_s - viscosidade da solução
η_{E,app} – viscosidade elongacional aparente

HPLC - cromatografia líquida de alta performance
GPC - cromatografia de permeação de gel / SEC – cromatografia por exclusão de tamanho
HPSEC - SEC de alta performance
DLS - espalhamento dinâmico de luz
PD - Dispersidade, medida de espalhamento da massa molar de polímeros e macromoléculas.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 A Lignina	18
2.2 Obtenção da Lignina	21
2.2.1 Os processos sulfito, bissulfito ou lignosulfonato	24
2.2.2 O processo kraft	24
2.2.3 O processo soda	25
2.2.4 Tratamentos vapor-aquosos	26
2.2.5 Extração com solventes	27
2.2.6 Fibras, microfibras e nanofibras de Lignina	27
2.2.7 Purificação e fracionamento da Lignina	29
2.3 Caracterização da Lignina	34
2.4 Reologia de Soluções	39
2.4.1 Tempo de relaxação	40
2.4.2 Curvas de Cole-Cole modificadas	45
2.4.3 Tensão mínima de escoamento	46
2.5 Reologia da fiação	48
2.5.1 Fiabilidade	48
2.6 Eletrofiação	51
3 METODOLOGIA	55
3.1 Materiais	55
3.2 Métodos	55
3.2.1 Fracionamento da Lignina	55
3.2.2 Acetilação da Lignina L1 e Frações	57
3.3 Caracterização	57
3.4 Eletrofiação e análise de nanomateriais	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Fracionamento da Lignina de Bagaço de Cana	62
4.2 Caracterização da Lignina e Frações	63
4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho – FTIR	63
4.2.2 Determinação de ésteres aromáticos e alifáticos	67
4.2.3 Espectroscopia no UV-VIS	68
4.2.4 Espectrometria Maldi-TOF	72
4.2.4.1 As Ligninas L1 e L2	72
4.2.4.2 As Frações E2, E3, e E4 de L1	76
4.2.4.3 Calculando as massas molares médias	77
4.2.5 Análise térmica	79
4.3 Reometria das soluções das frações	84
4.3.1 As soluções	84
4.3.2 Regime de viscoelasticidade linear	85
4.3.3 Curvas de viscosidade complexa	86
4.3.4 Propriedades viscoelásticas	87
4.3.5 Curvas de Cole-Cole modificadas	92
4.3.6 Tempo de relaxação	94
4.4 Nanomateriais obtidos por eletrofiação	96
5 CONCLUSÃO	101
PERSPECTIVAS	103
REFERÊNCIAS	104
APÊNDICE A – Metodologia de Cálculo para Massa Molar Média	113
APÊNDICE B – Glossário de Reologia	116
ANEXO C – Estruturas das Diferentes Ligninas	124

1. INTRODUÇÃO

A cada dia que passa mais recursos naturais têm sido usados pela humanidade. Muitos desses recursos não são renováveis, e sua exploração e uso são danosos para o planeta (O'SHEA; GOLDEN; OLANDER, 2013; WORLDWILDLIFE.ORG, 2015). Assim é com o petróleo e seus derivados, os polímeros ou como são mais conhecidos, os "plásticos". Obtidos da polimerização de derivados do refino do petróleo, os "plásticos" tiveram sua era de ouro nos anos 60-70 com a expansão do seu uso, e sua produção e aplicação tem crescido ao longo do tempo (ANDRADY et al., 2015; GORNI, 2003). São materiais de ciclo de vida longo e muito maior que o de suas aplicações. Se não são adequadamente reciclados, tem um custo muito elevado para o meio ambiente (LYTLE, 2015). Essa reciclagem é viável, mas os polímeros são extremamente sensíveis às misturas entre os diversos tipos e à contaminação com outros resíduos e não podem ser infinitamente reciclados sem perda de suas propriedades. A perda dessas propriedades, as possibilidades de contaminantes biológicos ou metálicos, e outros que provocam sua degradação, são alguns dos problemas que surgem com a reciclagem. Plásticos reciclados a partir de resíduos domiciliares são misturas de materiais poliméricos diferentes, o que limita sua reciclagem as aplicações de menor valor agregado (PAOLI, 2008). Plásticos que não entram no ciclo de reciclagem demoram a ser degradados naturalmente. O poli(tereftalato de etileno) (PET) usado em sacolas plásticas, por exemplo, demoram até 200 anos para degradar naturalmente no meio ambiente (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009).

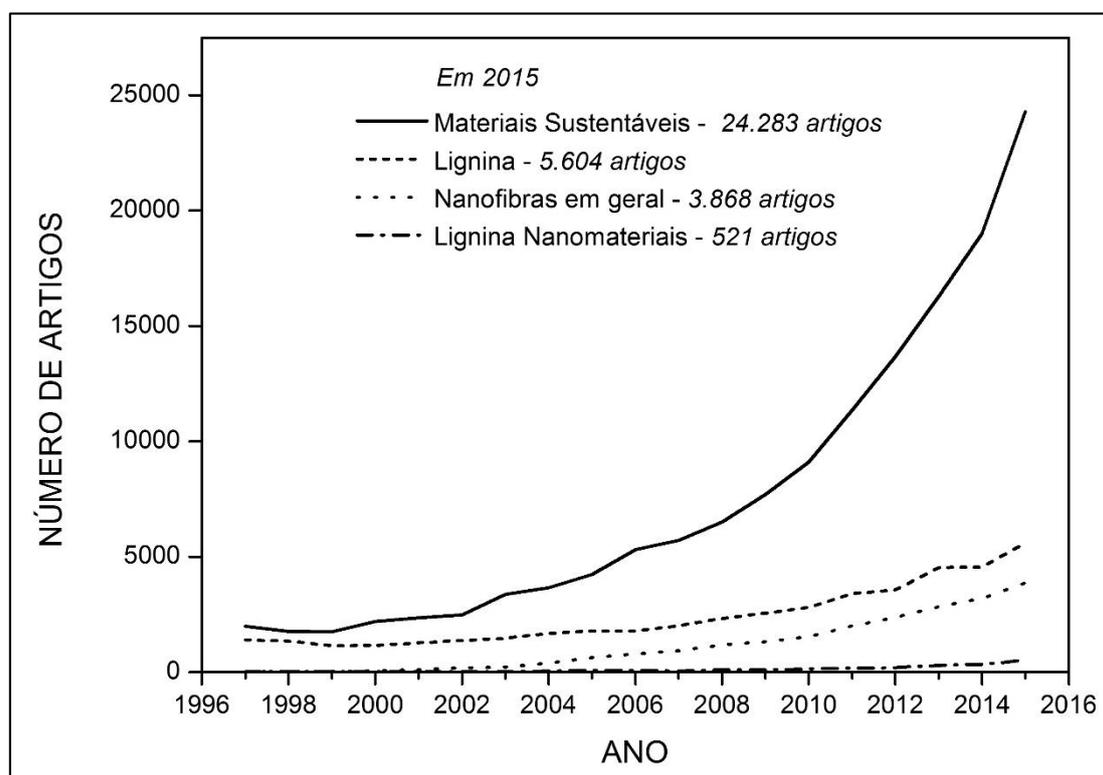
O problema da poluição impõe a necessidade de pesquisar materiais substitutos, que sejam menos danosos ao meio ambiente, através de uma degradação mais rápida e natural, mas os resultados obtidos não são ainda de amplo uso comercial (LUZIER, 1992; ROSA; CHUI; AGNELLI, 2002).

Uma das alternativas em estudo é identificar macromoléculas naturais que possam ser utilizadas como materiais poliméricos. O interesse é obter um material natural com a menor variação das propriedades físico-químicas, e obtido através de processos de baixo custo, que viabilizem sua aplicação e concorrência comercial com os derivados do petróleo. Os processos utilizados devem partir de materiais naturais

de várias origens, e possibilitar sua padronização em correntes de matéria-prima de qualidade essenciais para a industrialização.

A celulose, a quitosana, vários óleos vegetais, o amido e a lignina são algumas das fontes alternativas de matérias-primas que tem despertado o interesse para uso como material em substituição aos polímeros sintéticos (ADEKUNLE, 2015; SCHREIBER et al., 2014; ZAKZESKI et al., 2010). A Figura 1 apresenta o crescimento do número de artigos na base do *Science Direct* com materiais sustentáveis no período 1997-2015, com destaque para a lignina e nanomateriais (fibras, esferas, fibras com esferas). Apesar do crescimento do interesse em pesquisas sobre nanomateriais, os obtidos a partir da lignina ainda são pouco explorados.

Figura 1 – Crescimento do número de artigos na base do *Science Direct*, entre 1997 e 2015.



Fonte: o autor, 2016.

Em termos de abundância, a lignina é a segunda macromolécula no planeta. Exerce um papel de adesivo das fibras de celulose e existe em todas as plantas do planeta. É biosintetizada, e tem uma estrutura polifenólica complexa. Serve para dar resistência à madeira unindo fibras de celulose (SALIBA et al., 2001), contribuindo para o movimentação da água nas plantas servindo de barreira à evaporação e canalizando a água para áreas críticas (HEITNER; DIMMEL; SCHIMIDT, 2010).

Tradicionalmente, as ligninas são obtidas como subproduto na indústria de papel e celulose, e mais recentemente, na indústria de bioetanol de segunda geração (VISSER et al., 2011). Com o consumo de bioetanol crescendo a cada ano (BARRIENTOS; SORIA, 2015), maior quantidade de lignina residual deverá ser produzida no futuro próximo. A lignina é a maior fonte existente de fenóis naturais (LORA; GLASSER, 2002). No entanto, a maior parte da lignina é usada como combustível de baixo custo em caldeiras. Apenas 1 a 2% de toda a lignina obtida, cerca de 1 milhão de toneladas, tem outro destino de maior valor agregado como surfactante industrial (JAIN; GLASSER, 1993; KUBO; KADLA, 2006; LORA; GLASSER, 2002).

Algumas das vantagens que fazem das ligninas um atraente candidato ao uso como material polimérico são seu baixo custo, sua grande biodisponibilidade e sua sustentabilidade. A maior desvantagem é a variabilidade de sua composição, que acarreta enorme variação de propriedades físico-químicas (NORGREN; EDLUND, 2014). Matérias-primas devem apresentar as menores variações possíveis de propriedades para manter as condições do seu processamento estáveis.

O aproveitamento de materiais derivados da biomassa costuma ser integrado em unidades denominadas biorefinarias (FITZPATRICK et al., 2010; ZAKZESKI et al., 2010). Essas biorefinarias devem ser capazes de processar biomassas de diversas fontes como folhas, restos de madeira, cascas de grãos variados, bagaços e também subprodutos das indústrias como papel, celulose, bioetanol, agronegócio intensivo, etc. Porém, a falta de homogeneidade dos materiais oriundos de diversas fontes de biomassa cria dificuldades nas biorefinarias. Paralelamente, novos processos de produção de bioetanol combustível a partir da biomassa criam fontes adicionais de lignina, e em grande quantidade em função do volume de álcool produzido. Este aumento na disponibilidade de lignina exige o desenvolvimento de aplicações de alto volume de consumo, evitando o problema ambiental devido ao grande volume de lignina produzida (FITZPATRICK et al., 2010).

Adicionalmente, é preciso desenvolver formas mais nobres de processar as ligninas em aplicações de maior valor agregado que incentivem o aproveitamento desses materiais naturais. Produtos derivados de carbono, entre eles as fibras de

carbono, são as aplicações mais investigadas e de alto potencial de aproveitamento de ligninas em usos mais nobres (BRODIN, 2009; GELLERSTEDT; SJÖHOLM; BRODIN, 2010; LUO, 2010; SUDO; SHIMIZU, 1992). Também existem outras possibilidades para o uso de materiais derivados da lignina como substituto de fenol em resinas de fenol-formaldeído (RAMIRES et al., 2010; TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002), poliálcool na obtenção de poliuretanos (RAMIRES et al., 2014), entre outros.

O desenvolvimento de ligninas com propriedades físico-químicas mais constantes apresenta algumas exigências como baixo custo dos materiais necessários aos processos e simplicidade dos processos utilizados, para evitar o aumento dos custos de produção e a perda da vantagem econômica do baixo custo da lignina.

A regularidade das propriedades da lignina também precisa de critérios específicos para a aplicação a que for destinada como material. Esses critérios existem na produção industrial de polímeros sintéticos. Polímeros sintéticos são produzidos dentro de parâmetros específicos de fluidez e outras propriedades, para serem processados de diversas formas, como por injeção, sopro, extrusão de perfis, fibras, ráfias ou filamentos. Cada tipo de processamento exige que o material apresente propriedades reológicas e térmicas específicas e adequadas ao processo e também no produto final (SCHRAMM, 2000). Esses materiais são avaliados quanto ao efeito que parâmetros como massa molar média e dispersidade, quantidade de ramificações, variações de composição, etc., e também propriedades térmicas e reológicas, visando prever o comportamento que apresentam durante o processamento e sobre a aplicação final. Investigações desse tipo, por exemplo, já foram realizadas com outros precursores para fibras (LYOO et al., 2004; SONG; KIM, 2004; TAN; WAN; PAN, 2011).

1.1. Objetivos

Esse estudo visa, portanto, desenvolver condições e técnicas para permitir que uma lignina problema, infusível e não totalmente solúvel, possa ser convertida em um material processável e destinado a obtenção de nanofibras.

Também objetiva mais especificamente:

1) Ampliar o conhecimento científico sobre a lignina, como material usado para aplicações de maior valor agregado, usando como “prova de conceito” a obtenção de nanomateriais por eletrofiação.

2) Desenvolver as técnicas aplicadas para que possam ser utilizadas para obter uma metodologia que possa ser empregada na investigação de outras aplicações da lignina.

3) Dessa forma, partir de frações extraídas sequencialmente de uma lignina de bagaço de cana pretende-se estimar a predominância de algumas estruturas químicas obtidas em função do solvente utilizado, e avaliar os efeitos que a presença de uma maior quantidade dessas estruturas traz às propriedades reológicas, térmicas e também na eletrofiação para a produção de nanofibras.

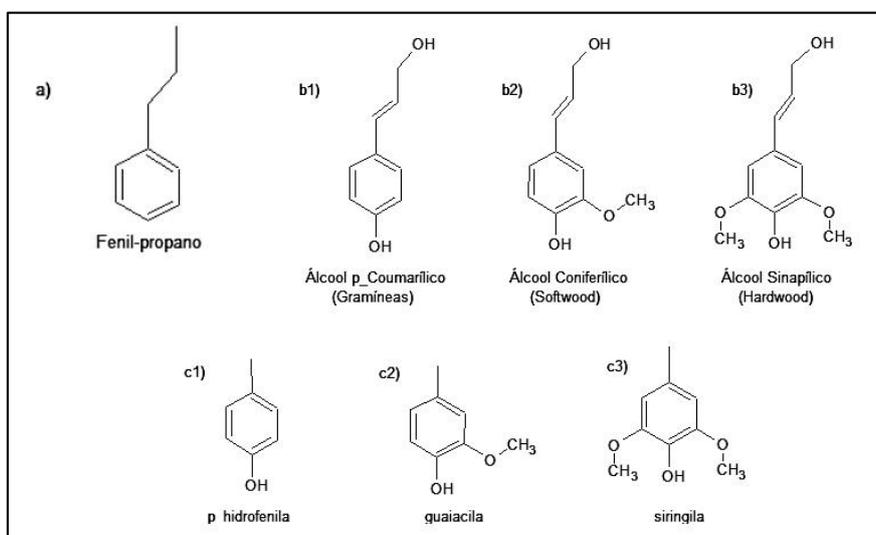
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Lignina

A lignina é muito abundante, mas também é muito complexa estruturalmente e variável. A falta de uniformidade estrutural e suas ligações naturais com outras substâncias, como celulose e hemicelulose, tem tornado difícil transformá-la em um produto mais amplamente utilizável.

Todas as ligninas têm estruturas aleatoriamente ligadas com base em três monômeros derivados do fenil-propano (Figura 2.a), álcoois p-coumarílico (Figura 2.b1), coniferílico (Figura 2.b2) e sinapílico (Figura 2.b3) aleatoriamente combinadas por cerca de dez tipos de diferentes ligações entre si. Suas estruturas polifenólicas variam com a planta, clima e solo, produzindo ligninas diferentes *in natura*, com diferentes concentrações dos derivados do fenil-propano em sua composição e na forma de seus grupos polimerizados: p-hidroxifenila (Figura 2.c1), guaiacila (Figura 2.c2) ou siringila (Figura 2.c3).

Figura 2 - Componentes comuns da lignina. a) Unidade básica, Fenil-Propano. b) Monômeros comuns e onde aparecem em maior quantidade. c) Denominação dos anéis aromáticos mais comuns derivados dos monômeros

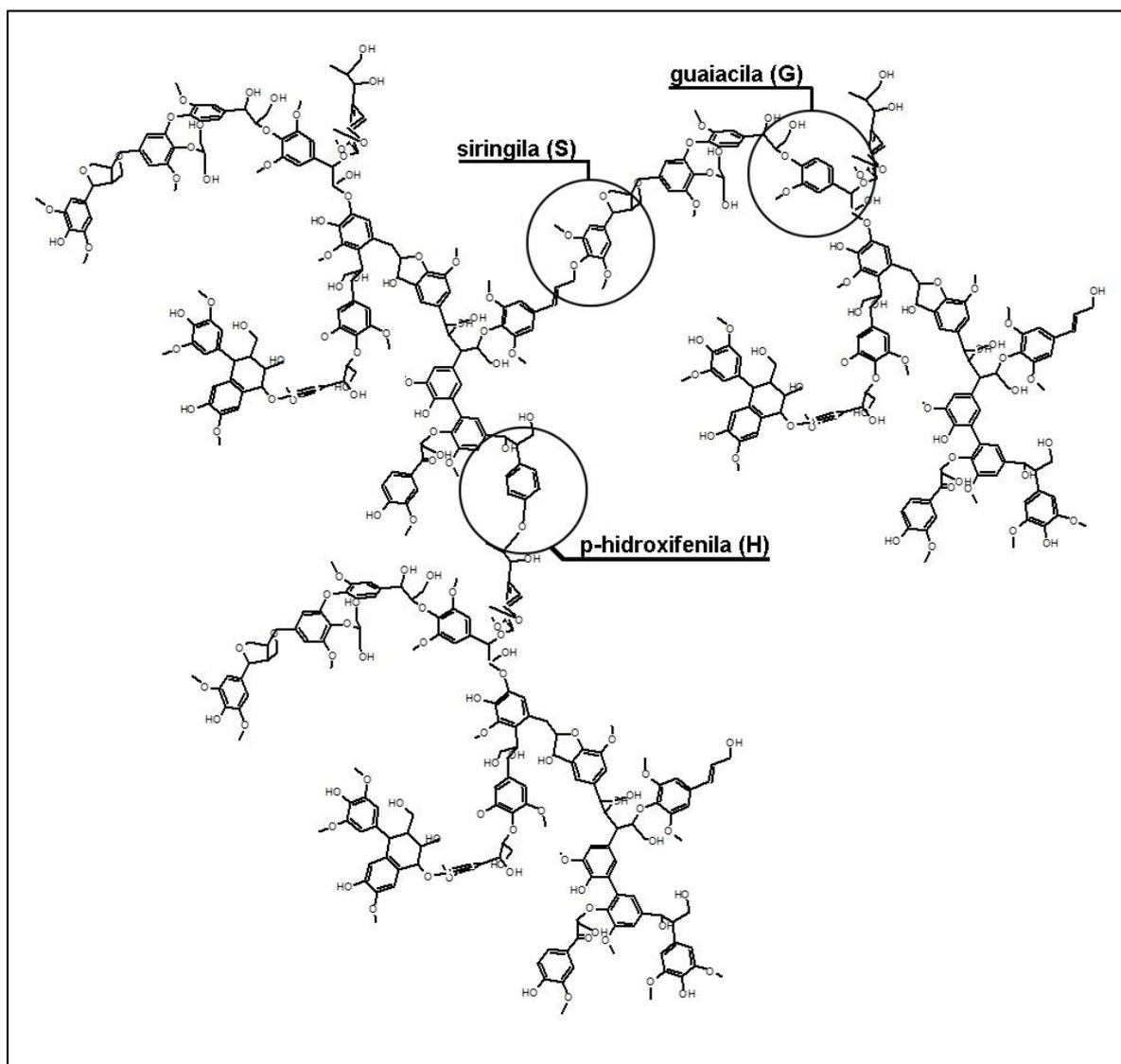


Fonte: HEITNER; DIMMEL, 2009; LUO, 2010.

As ligninas são classificadas pela origem vegetal da madeira: *Hardwood*, *Softwood* e Gramíneas. Essa designação relaciona as ligninas como originadas de árvores sazonais (*hardwood*) como o eucalipto ou carvalho, que perdem suas folhas durante o inverno, ou perenes (*softwood*) como o pinho, que não trocam as folhas. As gramíneas incluem o linho, a cana-de-açúcar, o trigo, etc., plantas de menor porte, porém de cultura intensiva e geradora de grande quantidade de resíduos ao redor do mundo.

No que tange ao tipo de lignina observa-se a variação nas proporções dos três monômeros (H-G-S) normalmente presentes em sua composição (Figura 3) (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993).

Figura 3 – Fragmento de Lignina de Eucalipto *in natura*



Fonte: o autor, baseado nas estruturas de PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993.

As ligninas das madeiras do tipo *hardwood* contém unidades guaiacila e siringila, denominadas ligninas G-S. As do tipo *softwood* são mais ricas em unidades guaiacilas, denominadas ligninas tipo G. Já as gramíneas, como a cana-de-açúcar, possuem unidades guaiacila, siringila e p-hidroxifenila, sendo denominadas H-G-S. Esses componentes das ligninas podem variar entre espécies.

Além de não possuírem uma estrutura única na natureza, as ligninas são obtidas por processos industrial que submete as ligninas *in natura* a fragmentação com variados graus de degradação estrutural, criando misturas complexas de estruturas químicas. Essas cadeias, denominadas de polilignóis, apresentam tamanhos variáveis, como acontece com os polímeros sintéticos. Suas massas molares são descritas em termos estatísticos, como valores médios de massa molar e dispersidade de massas molares. Mas, adicionalmente, as ligninas apresentam também uma variação de grupos químicos presentes nas cadeias, a maioria derivada da forma como ocorreu a fragmentação da lignina a partir da biomassa. Sob tioacidólise, além dos fragmentos com estrutura polifenólica, aparecem grupos furano, benzodioxano e quinona, em menor quantidade (DIMMEL, 2010) e dependente da origem da lignina. A variabilidade estrutural da lignina se apresenta como diferentes graus de linearidade, quantidades e tamanho das ramificações, e ligações cruzadas, criando macromoléculas com variados graus de flexibilidade estrutural. (LUO, 2010).

É essa variação estrutural que leva a variação de propriedades físico-químicas e dificulta o desenvolvimento de aplicações mais nobres. Por exemplo, essas características estruturais podem explicar as dificuldades de fusão e o escoamento desses materiais na produção de fibras. Muitas ligninas não fundem totalmente, ou são de difícil solubilização, dificultando seu processamento, tanto para obtenção de fibras quanto para outras formas de utilização. No processamento de novos materiais sintéticos, dificuldades similares no processamento já foram estudadas amplamente, mas esse tipo de estudo ainda não é comum em materiais naturais. Na obtenção de fibras de polímeros sintéticos, já foram realizados estudos de propriedades reológicas e térmicas de vários materiais, como poliacrilonitrila - PAN e poli(álcool vinílico) - PVA

(BERCEA; MORARIU; BRUNCHI, 2009; CHO; DAN; KIM, 2008). Partindo de estudos desse tipo é possível transpor os resultados obtidos em experimentos de laboratório para produção em maior escala (BRETAS; D'ÁVILA, 2010; GOODWIN; HUGHES, 2008; SCHRAMM, 2000). A viscosidade e propriedades viscoelásticas do material fundido ou em soluções pode orientar a escolha do tipo de processamento mais adequado ao material. Enquanto o estudo do seu comportamento térmico pode orientar as condições térmicas mais adequadas à operacionalização do seu processamento.

Algumas ligninas específicas de madeiras como eucalipto, bordo, carvalho já foram avaliadas na obtenção de fibras precursoras na produção de fibras de carbono e deram origem a algumas patentes (AORIGELE et al., 2010; KADLA et al., 2003; MANSMANN; WINTER, 1973; OTANI, 1969; RIVAS; ALCANTARA, 2008; SUDO; SHIMIZU, 1994). A fibra de carbono é a aplicação de maior valor agregado desenvolvida com a lignina visando a substituição dos precursores mais caros e menos sustentáveis, como o PAN. As ligninas usadas são extraídas de madeiras típicas do hemisfério norte com composições específicas geradas nos processos de produção de papel e celulose. Elas apresentam grande variedade de características entre si e os processos de obtenção das fibras de lignina iniciais são exclusivos para cada tipo de lignina usada (LIN; DENCE, 1992).

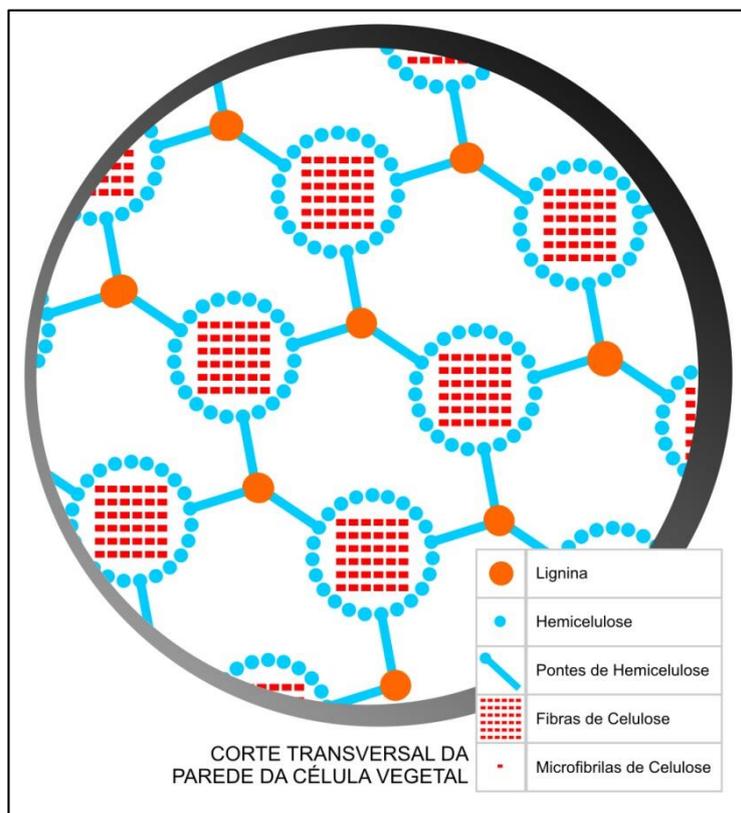
Apesar das dificuldades de caracterização e de falta de regularidade das propriedades, a lignina tem se tornado uma alternativa altamente atraente para o desenvolvimento de aplicações de maior valor agregado, devido a sua abundância, seu alto conteúdo de carbono, seu baixo custo de obtenção, e sua origem sustentável.

2.2. Obtenção da Lignina

O fracionamento da biomassa vegetal é a operação mais importante para a obtenção dos seus três componentes básicos: a celulose, a hemicelulose e a lignina (Figura 4). Os processos de fracionamento utilizados são muito variados e focados em três áreas de aproveitamento: indústrias de papel e celulose interessados na obtenção da celulose; produção de etanol de segunda geração, o bioetanol, a partir da fermentação de bagaços e biomassas em geral; e biorefinarias, unidades integradas que além da produção de celulose e bioetanol, estabelecem o aproveitamento de

vários outros produtos secundários (aromáticos e outros produtos de lignina) visando a otimização de suas operações. As indústrias de bioetanol, papel e celulose, utilizam a lignina obtida como combustível, já que ela não exige tratamentos elaborados para isso, exceto remoção de eventuais resíduos minerais. As biorefinarias, por outro lado, submetem a lignina a processos catalíticos para obter fenóis, vanilina e outros derivados (ZAKZESKI et al., 2010).

Figura 4 – Componentes da biomassa em esquema ilustrativo.



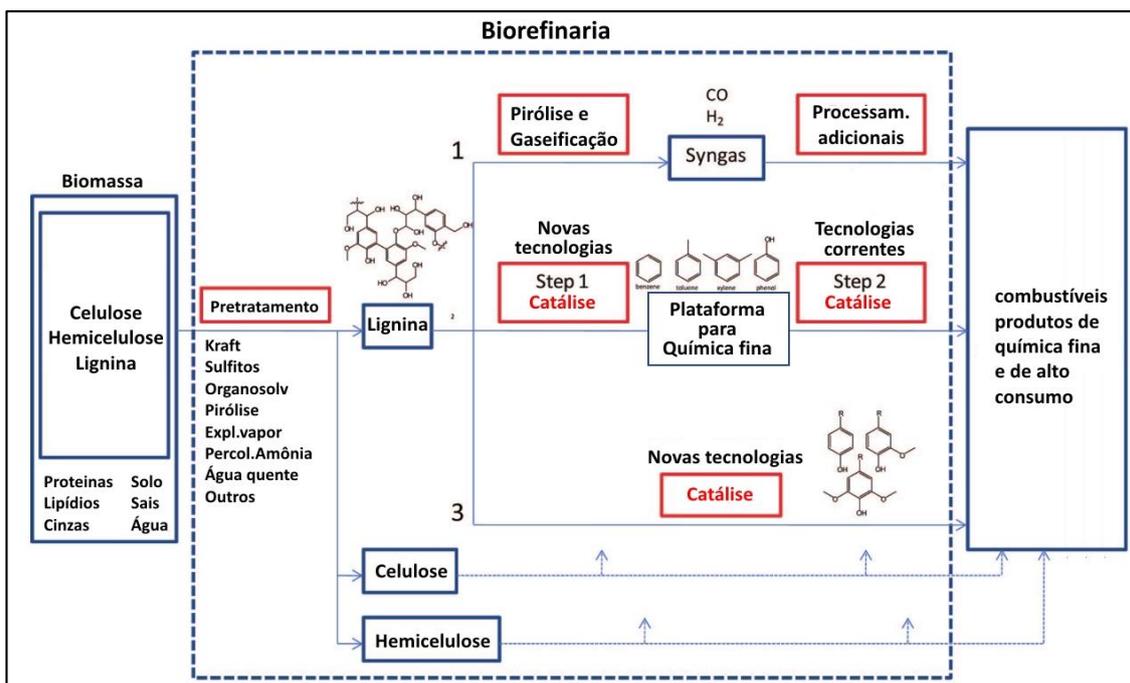
Fonte: o autor (2016)

Os métodos utilizados para a extração da lignina foram aperfeiçoados a partir dos métodos utilizados na produção de polpa e extração de celulose, na indústria do papel, onde é do interesse obter a celulose mais pura possível (HEITNER; DIMMEL; SCHIMIDT, 2010). Esses métodos exploram as diferenças entre a lignina, de natureza fenólica e aromática com ligações aril-éter, e a celulose, um polissacarídeo, que não possui ligações aril-éter.

A Figura 5 apresenta o conceito de biorefinaria como um complexo de operações visando extrair de diversas biomassas produtos de mais alto valor agregado

com o máximo de aproveitamento de diversas fontes de biomassa. O conceito de biorefinaria impulsionou o desenvolvimento e a pesquisa de outros métodos de extração da lignina, seja para melhorar a produção de bioetanol, seja para o aproveitamento da hemicelulose ou dos inúmeros outros produtos de química fina que podem ser extraídos da lignina (ZAKZESKI et al., 2010). Assim, explosão de vapor, pulverização, hidrotermólise, expansão de amônia, amônia aquosa, uso de ácidos, bases e líquidos iônicos, entre outros, têm sido investigados para a produção de biocombustíveis com baixo teor de enxofre.

Figura 5 – Esquema de uma biorefinaria de biomassa com particular ênfase na corrente de lignina. Componentes das correntes de celulose e hemicelulose são completamente integradas ao processo da lignina.



Fonte: (ZAKZESKI et al., 2010).

A lignina foi tratada como um resíduo industrial, sem aplicações de alto valor agregado, até poucos anos atrás (HEITNER; DIMMEL; SCHIMIDT, 2010). Como resíduo, não era importante desenvolver processos que a mantivessem intacta como está na biomassa de origem, e dessa forma, os processos tradicionais são realizados em condições onde a lignina é progressivamente destruída, gerando fragmentos de menor massa molar e diferentes propriedades físico-químicas (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011; PEREIRA et al., 2007). Assim, além da origem da biomassa, o método

de obtenção tem efeito significativo sobre a composição e propriedade da lignina obtida. Essas diferenças foram reportadas por uma comparação química realizada por El Mansouri e Salvadó (2006) com ligninas obtidas como resíduo de diversos processos comerciais de polpação para obtenção de papel e celulose (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). Doherty, Mousavioun e Fellows (2011) também revisaram os principais métodos industriais de obtenção da lignina sob o ponto de vista de adição de valor à obtenção do etanol de celulose, ou etanol de segunda geração. Os três processos industriais mais comuns de remoção da lignina da biomassa para obter celulose pura são o Sulfito, o Kraft, e o Soda.

De forma geral, esses processos são conduzidos em meios fortemente ácidos ou alcalinos, procurando hidrolisar as ligações éter entre a lignina, a celulose e outros carboidratos residuais. Esses processos são usados principalmente na preparação da polpa de madeiras.

2.2.1. Os processos sulfito, bissulfito ou lignosulfonato

O processo sulfito é conduzido em meio fortemente ácido, envolvendo a reação de formação do ácido lignosulfônico; seguido da transformação em lignosulfonato de magnésio, sódio ou amônia; e finalizando com a fragmentação do lignosulfonato. Essas reações são conduzidas entre 140-160°C com pH entre 1,5 e 2. Um processo derivado, o bissulfito, usa condições de pH mais amenas, entre 4,5 e 5. Esses processos originam ligninas com grande quantidade de ligações cruzadas e alto teor de enxofre residual, que impedem aplicações com maior valor agregado. Sua destinação é, na maior parte, geração de eletricidade em caldeiras. Em função da presença de grupos sulfonato as ligninas são solúveis em água e alguns solventes orgânicos polares. Normalmente, a lignina obtida tem maior massa molar e maior dispersidade que a lignina do processo kraft em função da incorporação dos grupos sulfonatos à estrutura da lignina (ZAKZESKI et al., 2010).

2.2.2. O processo kraft

O processo kraft é o mais usado na atualidade pela indústria de papel e celulose e produz grande quantidade de lignina. É um processo versátil em lidar com

matérias-primas variadas e pela qualidade da polpa de celulose obtida (JOHANSSON; AALTONEN; YLINEN, 1987). O processo Kraft é conduzido em meio fortemente alcalino, usando hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, em temperaturas entre 150-170°C. O processo extrai a celulose e deixa o licor negro residual, de onde se pode separar a lignina diminuindo o pH para um valor entre 5 e 7,5 (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). A lignina Kraft é hidrofóbica e o processo não deixa grande quantidade de enxofre no produto (1 a 2% em peso).

2.2.3. *O processo soda*

O processo soda foi o primeiro a ser desenvolvido e patenteado em 1845, tendo dominado a indústria do papel e celulose até o desenvolvimento de outros processos. O processo soda é conduzido dentro de um reator pressurizado, mantido entre 140-170°C com 13-16% em peso de um álcali, normalmente, hidróxido de sódio. A lignina obtida no processo não contém enxofre, nem hemicelulose. Sua estrutura também não sofre muita oxidação e por isso tem grande potencial de uso para produtos de maior valor agregado (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

O processo soda tem sido melhorado com o uso de pré-tratamentos que reduzem os efeitos poluentes dos efluentes (LEI et al., 2010). Esse processo vem sendo explorado na extração de lignina de outras fontes de biomassa, como bagaço de cana-de-açúcar, farelos de trigo, sisal, cânhamo, etc., por não deixar resíduos que dificultem etapas posteriores. Por esse motivo, já foi usado para extrair a lignina de bagaço de cana (até 85%) e melhorar a fermentação enzimática do bagaço residual (REZENDE et al., 2011).

Esse processo também tem sido utilizado em conjunto com diversos outros métodos como a explosão de vapor e a extração com solventes. Além desses, um pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com ultrassom, mostrou uma grande eficiência na separação da lignina da biomassa (VELMURUGAN; MUTHUKUMAR, 2011, 2012a, 2012b). Porém, o foco desses estudos foi a obtenção de celulose e açúcares para produção de bioetanol, e apesar da grande eficiência na remoção da lignina, essa não é recuperada ou avaliada.

O uso do processo soda para fracionar o bagaço de cana-de-açúcar satisfaz a produção de celulose. Contudo, a lignina obtida retém açúcares residuais que agem como contaminantes da lignina, segundo Mousavioun e Doherty (2010). Isso é causado pela falta de um processo adicional que remova a hemicelulose e outros contaminantes presentes.

2.2.4. *Tratamentos vapor-aquosos*

O termo tratamento vapor-aquosos engloba diversas terminologias como autohidrólise, hidrotermólise, extração ou liquefação aquosa, aquasolv, prehidrólise aquosa, pretratamento ou tratamento hidrotermal, pretratamento com vapor, explosão ou extração com vapor (GARROTE et al., 1999; HEITZ et al., 1991).

Esses processos são vantajosos porque:

- A. Não usam outros produtos químicos exceto água sendo assim bom para o meio ambiente.
- B. Hemiceluloses são convertidas em açúcares e podem ser aproveitadas para outros propósitos.
- C. Não tem problemas de corrosão, nem exigem processos adicionais de tratamento, como os processos que utilizam ácidos e álcalis.
- D. A lignina e a celulose sofrem alterações que facilitam sua separação.
- E. Se combinados com a queda súbita de pressão ou explosão de vapor, fragmenta os agregados e resíduos sólidos favorecendo sua separação.

Para extração da lignina, os tratamentos vapor-aquoso têm a vantagem de serem muito simples, porém o rendimento de celulose e xilanos obtidos é baixo. Como esses outros componentes são de especial interesse para o bioetanol, o processo não se tornou ainda atraente industrialmente (FU; MAZZA; TAMAKI, 2010).

Rocha e colaboradores (2012) combinaram a explosão de vapor com a extração com soda para fragmentar o bagaço de cana-de-açúcar. A fragmentação gerada pela explosão facilita a extração e recuperação de hemiceluloses já hidrolisadas, e o processo de deslignificação com hidróxido de sódio diluído (1% em peso), permite a adequada separação da lignina da polpa de celulose. Os procedimentos de separação

sólido-líquidos envolvem ciclones, centrífugas e filtros. A lignina é recuperada por precipitação ácida e lavada com água até a remoção completa dos resíduos do ácido sulfúrico utilizado.

2.2.5. *Extração com solventes*

O interesse na extração da lignina utilizando uma variedade de solventes, genericamente chamado de *organosolv*, tem crescido a partir da possibilidade de sua utilização em biorefinarias, onde a qualidade e a pureza da lignina exigem processos menos agressivos (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011; ZAKZESKI et al., 2010).

O processo *organosolv* tem inúmeras variantes na literatura, especialmente quanto aos solventes utilizados, como acetona, etanol, metanol, água e também com misturas de solventes. Suas principais vantagens são: separar os diversos componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina); ser menos agressivo ao meio ambiente por não usar sulfitos nem condições extremas de temperatura e pressão: e obter uma lignina mais pura, sem enxofre e de maior valor comercial. A principal desvantagem econômica desse processo é a necessidade de recuperar os solventes usados, porém esta recuperação tem um forte componente ambiental para o processo (ZAKZESKI et al., 2010). Como resumido por Bozell et al. (2011), o processo *organosolv* foi reportado em uma patente de 1932 usando etanol para extração de celulose a partir da madeira. Etanol e metanol são ainda os principais solventes, mas já foram testados soluções de bases orgânicas, cetonas, estéres, solventes de alto ponto de ebulição com glicerina, etileno e propileno glicol, 1,4-butanodiol, butanol aquoso e etanolamina, e os ácidos fórmico, acético e peroxifórmico. O processo *organosolv* vem sendo avaliado para uso com vários tipos de madeiras e em uma grande variedade de biomassas.

2.2.6. *Fibras, Microfibras e Nanofibras de Lignina*

Como visto, a lignina possui grande variedade estrutural, levando a variação nas suas propriedades físico-químicas. Isso concentrou a pesquisa e o desenvolvimento de aplicações finais, como fibras, a algumas fontes bem específicas de biomassa.

O foco das pesquisas com desenvolvimento de aplicações usando a lignina como matéria-prima é a produção de fibras precursoras para obter fibras de carbono.

As formas de processamento para obter fibras são bem estudadas para polímeros sintéticos, o que conduziu as pesquisas ao desenvolvimento de modificações na lignina para adequá-la ao processamento já existente. Em linhas gerais, são métodos de modificação estrutural e purificação que tornassem qualquer lignina passível de uso como um polímero sintético na obtenção de fibras. Já foram avaliados, a hidrogenação catalítica combinada com extração por solvente e tratamento térmico (SUDO; SHIMIZU, 1992), alquilação (GLASSER; JAIN, 1993), a fenólise combinada com extração por solvente e tratamento térmico (SUDO et al., 1993), além de várias blendas com polímeros sintéticos (BUSH, 2006; KADLA; KUBO, 2003, 2004; KADLA et al., 2003, 2002; KUBO; KADLA, 2005a, 2004, 2005c, 2006), com ou sem tratamentos térmicos ou físicos adicionais. O principal objetivo destes métodos foi melhorar a flexibilidade das estruturas da lignina, seja pela redução ou eliminação das hidroxilas, ou pela redução da massa molar. O aumento dessa flexibilidade permitiria à lignina fundir-se e fluir, e assim produzir fibras de boa qualidade.

A presença de hidroxilas leva a formação de ligações de hidrogênio tornando o comportamento da lignina muito semelhante a alguns polímeros sintéticos como a poli(acrilonitrila)(PAN) e o poli(acetato de vinila)(PVA). Quanto maior a quantidade de ligações de hidrogênio, mais difícil a mobilidade das cadeias em solução, e a tendência de formação de microestruturas gelificadas. Cadeias muito longas ou muito ramificadas, e com grande quantidade de ligações de hidrogênio, vão oferecer muito mais resistência ao movimento e dificultar o processamento de fibras a partir da solução (KADLA; KUBO, 2004).

Atração dipolo-dipolo e a presença de insaturações também refletem na flexibilidade das cadeias sob o escoamento necessário para seu processamento como fibras. Estas características também influenciam o processo da lignina por métodos como fiação por via úmida (*wet spinning*). Nestes casos, a solubilidade incompleta das ligninas e a formação de géis tornam o processamento mais complexo.

A eletrofiação também já foi estudada para a obtenção de micro e nanomateriais de lignina. A eletrofiação é um processo de obtenção de fibras partindo de soluções poliméricas ou polímeros fundidos, fiadas pela ação de um campo elétrico

entre dois pontos com diferença de potencial elétrico elevado (vide seção 2.6). Lallave et al. (2007) desenvolveram um processo patenteado de eletrofiação de nanofibras de lignina, utilizando lignina Alcell que contém menos materiais inorgânicos do que ligninas de outros processos. Este processo permite produzir nanofibras de ligninas para obtenção de nanofibras de carbono. O método utiliza equipamento especial que permite obter fibras coaxiais e fibras ocas. Aorigelle et al. (2010) patentearam um processo de produção de nanofibras de lignina como precursora de nanofibras de carbono, a partir de acetato de lignina. A patente envolve ligninas de origens variadas, de pinus a palha de arroz e bagaço de cana. Ruiz-Rosas et al. (2010) apresentaram um método simples de obter fibras de lignina Alcell com platina em escala submicrométrica utilizando o processo coaxial e sem utilizar outros polímeros como coadjuvante na eletrofiação. Estas fibras foram utilizadas para o desenvolvimento de catalisadores e outras aplicações de química de superfície. Lin; Li; e Ko (2013) trabalharam com a obtenção de nanofibras de carbono por eletrofiação a partir de frações da lignina Kraft de madeiras softwood. Nestes casos o fracionamento por solvente deu-se apenas com a lavagem da lignina com solventes visando coletar frações solúveis. As fibras foram eletrofiadas em soluções de DMF utilizando poli(óxido de etileno) (PEO) como agente coadjuvante para melhorar o enovelamento das cadeias e permitir a fiação. As nanofibras de carbono obtidas tinham uma gama de destinações, desde o uso como reforço em materiais eletrônicos como blindagem, até aplicações biomédicas e uso em compósitos com nanofibras de média resistência mecânica. Dallmeyer et al. (2014) investigaram o uso de ligninas kraft, *organosolv*, lignosulfonato, e pirolítica como precursora de nanofibras de carbono. Também fizeram uso de PEO como agente coadjuvante na eletrofiação.

2.2.7. *Purificação e Fracionamento da Lignina*

O processo mais utilizado de purificação é a dissolução alcalina seguida da precipitação ácida (DOHERTY et al., 2007). Como já visto esse método é o mais usado em vários esquemas produtivos de celulose e bioetanol. Outro processo também muito usado é a lavagem com água quente para remoção de hemicelulose, açúcares, proteínas, cinzas e outros resíduos (EL MANSOURI e SALVADÓ, 2006).

Uma aplicação onde a lignina tem sido valorizada parece ser sua utilização substituindo o fenol em resinas termofixas tipo fenol-formaldeído. Existe interesse nessa substituição e onde se aplicam alguns métodos específicos para a purificação e padronização da lignina. Park e colaboradores (2008) utilizaram a lavagem com água quente, seguida por extração com solventes ou misturas de solventes, como o ciclohexano/etanol. Em seguida, o extrato foi submetida a dissolução alcalina e precipitação ácida, de forma a obter uma lignina mais pura e com menor variação de propriedades. Esse processo apresentou boa resposta para a produção de termofixos.

O fracionamento de ligninas e a adequação das ligninas extraídas para várias aplicações foram reportados na literatura.

Li e McDonald (2014) extraíram as frações solúveis em metanol de três ligninas industriais. As frações solúveis, insolúveis e as ligninas originais foram caracterizadas e comparadas quanto às suas características químicas e térmicas. O processo de extração foi brando e rápido. Mas, provavelmente, não esgotou toda a fração solúvel existente na lignina original, mesmo apresentando rendimento elevado. A massa molar destas ligninas, por exemplo, foi obtida por espectrometria de massas e apresentou valores muito baixos. Dados de distribuição de massa molar não foram apresentadas. As estruturas presentes nas ligninas e nas Frações solúveis e insolúveis foram caracterizadas por GC, FTIR, DSC, TGA, TMA e reometria de sólidos. Os resultados das frações solúveis em metanol apresentaram três composições químicas diferentes, especialmente nas relações entre os monômeros HGS (p-hidrofenila, guaiacila e siringila) e na quantidade de estruturas condensadas. As conclusões sugerem que estes estudos são necessários para a melhor orientação de aplicabilidade da lignina em copolímeros.

Saito et al. (2014) ressaltam a necessidade de desenvolver ajustes finos nas propriedades da lignina para aplicações de alta performance. E para tanto, investigaram as propriedades de uma fração metanol de uma lignina kraft *softwood*. O método de obtenção da fração foi muito brando, extraíndo apenas a fração solúvel à temperatura ambiente. A fração foi caracterizada quanto a massa molar e distribuição de massas molares, propriedades térmicas e estrutura química, visando aplicações em resinas lignina-formaldeído.

Arshanitsa et al. (2013) fracionaram uma lignina da palha do trigo sequencialmente com diclorometano, metanol e com uma mistura dos dois (7:3 v/v). O fracionamento foi usado para obter Frações solúveis em solventes usados para obter poliuretanos. As frações foram caracterizadas quanto às suas estruturas e capacidade antioxidante de poliuretanos.

Toledano; Garcia; et al. (2010) e Toledano; Serrano; et al. (2010) fracionaram lignina de uma gramínea (*Miscanthus sinensis*) por ultrafiltração e também por precipitação seletiva. As frações apresentaram massas molares crescentes e foram caracterizadas por infravermelho, NMR e análise térmica (TGA). Os resultados mostraram que a ultrafiltração gera frações com menor contaminação de hemiceluloses, do que a precipitação seletiva. A mesma abordagem foi usada para avaliar as ligninas residuais da oliveira (Olive Tree Clippings) (TOLEDANO et al., 2013). Norgren e Lindstrom (2000) já haviam fracionado uma lignina *softwood* kraft por ultrafiltração utilizando a massa molar como parâmetro de fracionamento. As frações foram caracterizadas por GPC de alta pressão, e HRM de gradiente de campo pulsado, e investigadas quanto às propriedades eletrostáticas. A ultrafiltração também foi usada por Ristolainen, Alen e Knuutinen (1996) que separaram Frações de várias amostras de efluentes industriais ricos em ligninas e sem cloro. Essas frações foram caracterizadas por GPC visando determinar as massas molares e distribuição, correlacionando com a origem dos efluentes.

Sivasankarapillai e Mcdonald (2011) fracionaram uma lignina comercial com metanol. A fração foi usada para obter um poli(éster-amina) altamente ramificado com lignina (L-HBPEA), com o objetivo de avaliar suas propriedades mecânicas. A caracterização da fração focou unicamente a quantidade de hidroxilas das frações, que são necessárias para a síntese.

Mousavioun e Doherty (2010) fracionaram a lignina de bagaço de cana com dois solventes, éter e metanol, seguindo o processo usado por Thring; Vanderlaan; e Griffin (1996) para a lignina Alcell. As frações foram caracterizadas com respeito às propriedades físico-químicas e térmicas, visando definir aplicações com base nas relações estrutura-propriedade.

Wang; Xu; e Sun (2010) usaram uma série de seis solventes para fracionar lignina Kraft. As frações obtidas pelo fracionamento com hexano, éter dietílico, diclorometano, metanol e dioxano foram caracterizadas quanto a sua estrutura molecular. Com diferentes composições químicas, as Frações também apresentaram massa molar média e estabilidade térmica crescentes.

Yuan et al. (2009) também usaram um esquema de seis solventes (éter etílico, cloreto de metileno, n-propanol, etanol, metanol e dioxano) para fracionar uma lignina kraft de Eucalipto. As frações foram caracterizadas por suas propriedades físicas, considerando os efeitos do fracionamento sobre a massa molar média e distribuição de massas molares. As frações apresentaram massas molares médias crescentes com o fracionamento, e espectros de infravermelho semelhantes. A estrutura principal da lignina é mesma em todas as frações, mas apresentam bandas relativas a grupos específicos com quantidade variável. O comportamento térmico foi explicado a partir de diferentes graus de ramificação e grupos condensados, formando uma rede mais interconectada.

Baumberger et al. (2007) apresentaram a padronização do método de GPC para ligninas comparando métodos usados em diversas fontes publicadas, onde é possível observar que as ligninas apresentam alguns desafios para a obtenção de valores de massa molar e distribuição. Os métodos usam a acetilação das ligninas para melhora da solubilidade. Porém, mesmo acetiladas, algumas ligninas apresentam baixa solubilidade: a lignina de bagaço extraído por explosão de vapor, apresentou apenas 56% de solubilidade; a lignina kraft chegou a 92%; a extraída com soda do bagaço a 98%; mas a lignosulfonato só apresentou 4,5% de solubilidade. Este estudo também ressaltou os problemas de adsorção que ocorrem nas colunas, bem como as dificuldades de algumas ligninas específicas.

Gratzl e Chen (1999) compararam os diversos métodos empregados na obtenção das ligninas a partir da biomassa e sua fragmentação, considerando os parâmetros de massa molar, e interação intra e intermolecular. Devido a grande variação nos resultados e as interferências da metodologia, foi sugerido simplicidade

nas técnicas e adoção de métodos de ampla aceitação, como forma de expandir o uso da lignina como material.

Em diversos artigos, Thring et al. (1998, 1996, 1993 e 1991) reportaram o fracionamento de ligninas com solventes, acetato de etila e metanol ou éter etílico e metanol, para obter frações caracterizadas por massa molar, funcionalidades químicas, funcionalização com nitrobenzeno e H^1 -NMR.

McElroy e Lai (1988) utilizaram um processo de extração das frações de lignina existentes na lama industrial derivada da fabricação de compensados de madeira (*hardboard*). Através de um esquema de solubilização em meio alcalino, e extração com solventes, são obtidas sete frações caracterizadas e que mostraram diferenças em sua estrutura química.

Yoshida et al. (1987) estudaram cinco frações obtidas pelo fracionamento com solventes de uma lignina kraft *softwood*. As massas molares médias (M_n e M_w) e a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de decomposição (T_d) das frações aumentaram a cada fração extraída.

Os estudos de fracionamento por solventes, os conceitos de solubilidade e uso de parâmetros de solubilidade envolvidos na escolha dos solventes não são novos. Schuerch (1950) separou frações de lignina de bordo (*maple*), usando solubilização e precipitação seletivas com diferentes concentrações de dioxano e etanol, respectivamente. As frações apresentaram diferentes massas molares, mas conteúdo semelhante de alcoquixilas. Schuerch (1952), avaliou a solubilidade de várias ligninas em uma grande variedade de solventes e misturas de solventes. Foi correlacionado o parâmetro de Hildebrand maior que 11 (cal/cc) $^{1/2}$ ou 22,5 MPa $^{1/2}$ com o rendimento das frações solúveis em cada solvente. Além do rendimento e da solubilidade, Schuerch mediu o deslocamento do comprimento de onda ($\Delta\mu$) na banda de oxigênio-deutério no infravermelho quando metanol deuterado foi acrescentado à solução. Este deslocamento foi, previamente, correlacionado com a capacidade de formação de ligações de hidrogênio ou a resistência alcalina do solvente. Os bons solventes para lignina apresentam o valor de $\Delta\mu$ menor que 0,14 e o parâmetro de Hildebrand maior que 22,5 MPa $^{1/2}$.

Enfim, vários são os processos de fracionamento que já foram utilizados para obter frações de lignina com variação de propriedades. No fracionamento por solventes, diversas sequências de solventes já foram utilizadas, com resultados dependentes do tipo de lignina, solventes utilizados e condições de fracionamento. Porém, apesar de rendimentos elevados, estes experimentos não consideram que a afinidade de cadeias mais longas e/ou ramificadas com cada solvente pode exigir mais tempo de extração do que nos processos usuais de extração por soxhlet. Por vezes, os processos de extração relatados por estes autores são descritos como de curta duração, onde fica evidente que não houve nem tempo nem condições para uma efetiva dissolução e completa remoção de cada fração solúvel.

Esse aspecto abre a possibilidade do procedimento de fracionamento com solventes até o esgotamento da lignina. Porém ressalta-se que a seleção dos solventes mais promissora envolve a escolha de solventes com ordem crescente de parâmetros de solubilidade (Hansen e Hildebrand), constante dielétrica e momento de dipolo (WANG; XU; SUN, 2010).

2.3. Caracterização da Lignina

Os métodos de análise da estrutura química como espectrometria no infravermelho, ultravioleta ou visível, ressonância magnética ou cromatografia, são também utilizados com a lignina. Mas, quando usados com a lignina, devido a sua complexidade estrutural, exigem um cuidado maior na interpretação dos resultados.

Colom et al (2003) comprovaram que através de espectros de FTIR é possível diferenciar madeiras (biomassa contendo lignina) sob degradação acelerada, através da absorvância reduzida, uma relação entre a banda em estudo e uma banda de referência (1036 cm^{-1}), que permanecia quase constante durante o processo degradativo. Mas, como a banda de referência não é perfeitamente constante, as observações realizadas são usadas qualitativamente na discussão dos resultados.

El Mansouri e Salvadó (2007) utilizaram vários métodos de caracterização em cinco diferentes ligninas industriais visando comparar a quantidade de grupos químicos existentes nas macromoléculas da lignina. FTIR demonstrou que as ligninas estudadas eram diferentes estruturalmente. As determinações de hidroxilas

aromáticas presentes nas ligninas usando aminólise, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN e espectroscopia no UV apresentaram resultados com pouca correspondência. Isso foi atribuído aos efeitos estéricos que ocorrem no processo de acetilação das ligninas utilizado com essas técnicas, assim como sobreposição de picos no RMN e determinação parcial de hidroxilas fenólicas por espectroscopia no UV. Essas dificuldades foram avaliadas de forma estatística com grau de significação 0,05, e demonstraram que não é possível uma comparação direta dos resultados dessas técnicas. Aminólise e potenciometria não-aquosa apresentaram os valores mais confiáveis e reprodutíveis, mas representam apenas a quantidade de hidroxilas presentes e não o ambiente químico em que elas se encontram. Espectroscopia no UV-VIS é o método mais simples de obter esse ambiente químico, mas nenhum dos métodos abordou o caráter polimérico das ligninas, incluindo massa molar e distribuição de massa molar, e seus efeitos sobre os resultados.

Boeriu et al. (2004) utilizaram análise multivariada dos espectros de FTIR para classificar ligninas de acordo com sua origem e condições de processamento. Para realizar uma análise de componente principal (PCA), a segunda derivada dos espectros foi obtida para minimizar a sobreposição de bandas. Análise preliminar revelou que as duas regiões do espectro mais significativas estão entre 700 e 1800 cm^{-1} , e entre 2800 e 3000 cm^{-1} . As frequências mais importantes para discriminar as amostras foram identificadas pela análise do gráfico de pesos e ordenados por ordem de intensidade. Um gráfico de PC1 e PC2 das amostras apresentou uma clara classificação das amostras das ligninas, de acordo com a biomassa de origem e também pode ser correlacionado com outras características químicas. Esse trabalho também não especificou as massas molares e distribuição de massas molares das ligninas, e seus efeitos sobre o gráfico com os agrupamentos gerados pelo PCA. Raikila et al. (2007) também utilizaram técnicas de análise multivariada de espectros de FTIR para diferenciar, classificar e prever variações de ligninas solúveis obtidas de abetos noruegueses. O método foi aplicado para determinar pequenas variações entre ligninas obtidas de abetos clonados.

Derkacheva e Sukhov (2008) refinaram o uso dos espectros de FTIR de ligninas através de métodos matemáticos para comparar amostras diversas. Após a

deconvolução dos espectros entre 740 e 1840 cm^{-1} , um espectro foi modelado e permitiu diferenciar os efeitos dos métodos de extração da lignina de uma mesma biomassa. Os resultados foram comparados com métodos químicos de determinação de características estruturais como redução com borohidreto de sódio, grupos funcionais por aminólise e conteúdo de ligações aril-alquil-éter. Os algoritmos matemáticos usados no processo, no entanto, não foram publicados, os resultados também não consideram as ligninas como material polimérico, desconsiderando massa molares e sua distribuição, ramificações, etc.

Análises térmicas foram usadas em vários estudos envolvendo a lignina, especialmente, em blendas com outros polímeros (KADLA; KUBO, 2004; MISHRA et al., 2007).

Tejado et al. (2007) estudaram a lignina por FTIR, RMN, análise térmica e cromatografia de exclusão (SEC/GPC), visando sua utilização como substituta do fenol em resinas fenol-formaldeído. Esse estudo considerou o caráter polimérico das ligninas ao incluir em sua análise a massa molar e distribuição das ligninas analisadas. A análise dos espectros de FTIR e RMN de prótons permitiu correlacionar a lignina com maior potencial para substituir o fenol em resinas de lignina-fenol-formaldeído, especialmente através de bandas específicas para hidroxilas fenólicas e alquídicas, e metóxilas em algumas ligninas com maior concentração de unidades siringila (S) (vide Figura 2.c3). Nessas unidades ocorre impedimento estérico a reações da hidroxila fenólica com o formaldeído, contraindicando essas ligninas como substituto do fenol. Os efeitos decorrentes da degradação que ocorre na extração da lignina também são considerados, especialmente os que originam e destroem hidroxilas, e aqueles que fomentam o aumento de massa molar média. Ligninas com muitas unidades guaiacila (G) (vide Figura 2.c2) por disporem de uma posição aromática livre para formar ligações C-C estáveis. Apesar de uma das ligninas ser derivada do linho, uma gramínea, com um conteúdo de unidades p-hidroxifenila (H) (vide Figura 2.c1), sua falta de efeitos estéricos não foi considerada, apesar de possuir duas posições para reações no anel aromático que favoreceria a formação de ligações C-C, com aumento de massa molar no processo extrativo, e também favoreceria as reações com o formaldeído.

Efetivamente, essas unidades H oferecem mais pontos de conexão que não foram considerados, inclusive na análise dos resultados dos experimentos de caracterização.

Baker, Gallego e Baker (2012) avaliaram os efeitos da purificação da lignina sobre as propriedades térmicas e a fusibilidade. Eles observaram que ligninas com uma Tg muito elevada e próxima das temperaturas onde sofrem a estabilização térmica via condensação, são mais difíceis de fiar por sofrerem *crosslinks* nas temperaturas de processamento. Eles demonstraram que a utilização de um processo de purificação, que extrai frações com Tg mais baixa e aumenta o intervalo de temperatura Tg-Tm-Tc (a temperatura de cristalização), permitem a obtenção de fibras de melhor qualidade. Esse trabalho demonstrou a validade da utilização de análises térmicas, como DSC e TGA, como capazes de identificar ligninas adequadas a produção de fibras.

Awal e Sain (2011) por outro lado, utilizaram a análise térmica e avaliações reológicas para estudar e diferenciar ligninas *hardwood* e *softwood*, para oferecer informações para a adequação de ligninas aos processos de extrusão de fibras. Informações que demonstram a variabilidade das propriedades de ligninas em geral e que podem ser utilizadas como padrão de comparação com a lignina de bagaço de cana, no desenvolvimento de um protocolo de classificação das ligninas.

A determinação de massa molar das ligninas representa um problema a parte na sua caracterização. A maioria dos métodos usados para determinação de massa molar de ligninas usa soluções (LIN; DENCE, 1992). Porém, muitas ligninas são parcialmente insolúveis, apresentam problemas de agregação (CONTRERAS et al., 2008), e uma variedade de efeitos decorrentes de sua natureza polieletrólítica. Alguns desses problemas podem ser compensados, como acetilar ou metilar para melhorar a solubilidade (BRODIN, 2009), mas introduzem alterações nas massas molares obtidas (WANG; XU; SUN, 2010). A adição de sais de lítio é usada para reduzir a agregação mas também altera a conformação molecular. Mesmo quando a solubilidade e tendência a agregação podem ser resolvidos, as ligninas podem variar desde as solúveis em solventes apolares (THF), polares (DMSO, DMF) e muito polares (ÁGUA) exigindo sistemas específicos de colunas-solvente para esta determinação (LIN; DENCE, 1992). Outro problema a considerar é que os métodos que utilizam soluções como SEC/GPC e

HPSEC dependem de padrões de polímeros lineares como PS ou PEG, e as ligninas são normalmente polirramificadas. Isso leva a erros significativos nas frações de alta massa molar devido a quantidade e variedade de tamanhos das ramificações das ligninas, e restringe o uso das informações obtidas (LEBO et al., 2008).

O uso da espectrometria de massa - MALDI-TOF vem crescendo como um método rápido e simples de obter as massas molares médias e distribuição de massas molares em polímeros sintéticos (HILLENKAMP; PETER-KATALINIC, 2007) e já foi utilizado com ligninas solúveis (YOSHIOKA; ANDO; WATANABE, 2011). A maior dificuldade está na preparação das amostras e em encontrar a mais eficiente combinação de matriz e solvente a ser usado com cada analito. O método por via úmida usa soluções da matriz com o analito, mas também apresenta dificuldade de solubilizar todas as ligninas. Uma variante utiliza a técnica de deposição de camadas intercaladas de soluções da matriz e do analito, e resolve, parcialmente, o problema de encontrar um único solvente que seja capaz de dissolver matriz e analitos juntos, mas ainda não resolve a questão da insolubilidade de algumas ligninas. Além disso, os espectros obtidos em ambos métodos não são bem resolvidos e apresentam a necessidade de correção acentuada da linha de base dos experimentos, para eliminar os efeitos de eventuais agregados da matriz e sobrecargas do detector (COOMBES; BAGGERLY; MORRIS, 2007). Trimpin introduziu a técnica de preparo de amostras à seco avaliada em uma série de artigos com polímeros sintéticos variados (TRIMPIN; MCEWEN, 2007; TRIMPIN, 2010; TRIMPIN et al., 2006). A técnica reduz ao mínimo o uso de solventes e a necessidade de solubilizar as ligninas, simplifica o processo de preparação das amostras, expande infinitamente as possibilidades de combinações de diferentes matrizes para cada analito, e pode ser aplicada, indistintamente, a polímeros solúveis e insolúveis.

Com poucas exceções, não se encontra na literatura, caracterização das ligninas quanto às suas massas molares, variação de tamanho das cadeias, variação da quantidade e distribuição de ramificações, natureza e flexibilidade dos segmentos, além de muitos trabalhos ignorarem a distribuição de massa molar das cadeias. Os métodos que permitem qualificar as ligninas para uma aplicação específica, devem observar os efeitos dessa variedade estrutural nas propriedades necessárias a forma

de processamento. Por exemplo, a produção de fibras de macromoléculas é um processo que envolve escoamento complexo de matéria, então métodos de análise e comparação entre as propriedades térmicas e reológicas são mais eficazes na definição das qualidades que uma lignina precisa apresentar para gerar fibras.

2.4. Reologia de Soluções

“A reologia é o estudo da deformação e do escoamento da matéria resultante da aplicação de uma força sobre determinada área” (GOODWIN; HUGHES, 2008; HAN, 2007a). Deformação é a alteração nas dimensões da forma da matéria em relação ao seu estado de repouso. A força aplicada sobre uma área é definida como tensão, e pode ser aplicada de diversas formas, levando a diferentes tipos de deformação. Já o escoamento é a variação da deformação ao longo do tempo. A força aplicada por cisalhamento é a mais simples usada para determinar propriedades de viscosidade e viscoelasticidade em materiais poliméricos em solução ou fundidos. O Apêndice B contém uma breve introdução sobre reologia e que também serve de glossário com sugestões de literatura adicional ao assunto.

O objeto desse estudo são as ligninas, macromoléculas naturais, com estrutura ramificada e presença de grupos hidroxilas que favorece a formação de ligações de hidrogênio. Além disso, várias ligninas não são passíveis de serem processadas no estado fundido, porque a temperatura de fusão é com frequência muito próxima ou superior a temperatura de início da degradação. Considerando essas características, a quantidade de informação existente sobre reologia de soluções de lignina ainda é baixa. Isso não ocorre, no entanto, com outros polímeros sintéticos que podem ser tomadas como análogos estruturais da lignina. Isto é especialmente de interesse se os polímeros forem preparados para eletrofiação e também se utilizarem o DMSO como solvente, desde que será visto que o DMSO é o solvente que melhor dissolve as ligninas em estudo. Por exemplo, Cho; Dan e Kim (2008) estudaram os efeitos da temperatura nas propriedades reológicas de soluções de PVA/DMSO. Já Du et al (2009) avaliaram o efeito da presença de água nas propriedades reológicas de soluções de PAN/DMSO. Tanto PVA quanto PAN são aplicados na obtenção de fibras e também processados por eletrofiação. Esses e outros trabalhos serão discutidos nesse tópico.

Cada conjunto de dados gerados por ensaios reométricos pode ser utilizado em comparações diretas ou ainda com o uso de tratamentos matemáticos adicionais que tornem mais claro as diferenças entre as características reológicas das soluções e sua conexão com as formas de processamento em estudo. Esses tratamentos matemáticos também serão descritos nesse tópico.

2.4.1. Tempo de Relaxação

A primeira abordagem para a utilização dos dados obtidos na reometria oscilatória é o uso do tempo de relaxação (λ). O tempo de relaxação é o tempo necessário para que uma estrutura polimérica deformada pela ação de uma força externa readquirir sua conformação de equilíbrio aleatório (BRETAS; D'ÁVILA, 2010). Utilizando dados de ensaios oscilatórios, Wissbrun e Griffin (1982) propuseram um método de estudo de propriedades reológicas de poliésteres que formam fases distintas. Nesse método, determinam-se parâmetros viscoelásticos, o módulo de estoque (G') relacionado com as propriedades elásticas dos polímeros, a viscosidade complexa $|\eta^*|$, em seguida relacionando esses parâmetros com o tempo de relaxação, λ (Equação 2).

$$J' = \frac{G'}{([\eta^*] \omega)^2} = \frac{\lambda}{[\eta^*]} \quad (1)$$

A seguinte expressão resume o tempo de relaxação:

$$\lambda = \frac{G'}{[\eta^*] \omega^2} \quad (2)$$

Onde G' é o módulo de armazenagem/estoque (em cisalhamento), $|\eta^*|$ é o valor absoluto da viscosidade complexa, sendo ambas medidas obtidas durante varredura a uma dada frequência angular, ω .

Posteriormente, esse método foi usado por vários outros autores, com o objetivo de avaliar o comportamento de soluções de polímeros voltados para a produção de fibras de polímeros (CHO; DAN; KIM, 2008; LEE; DAN; KIM, 2006; LEE et

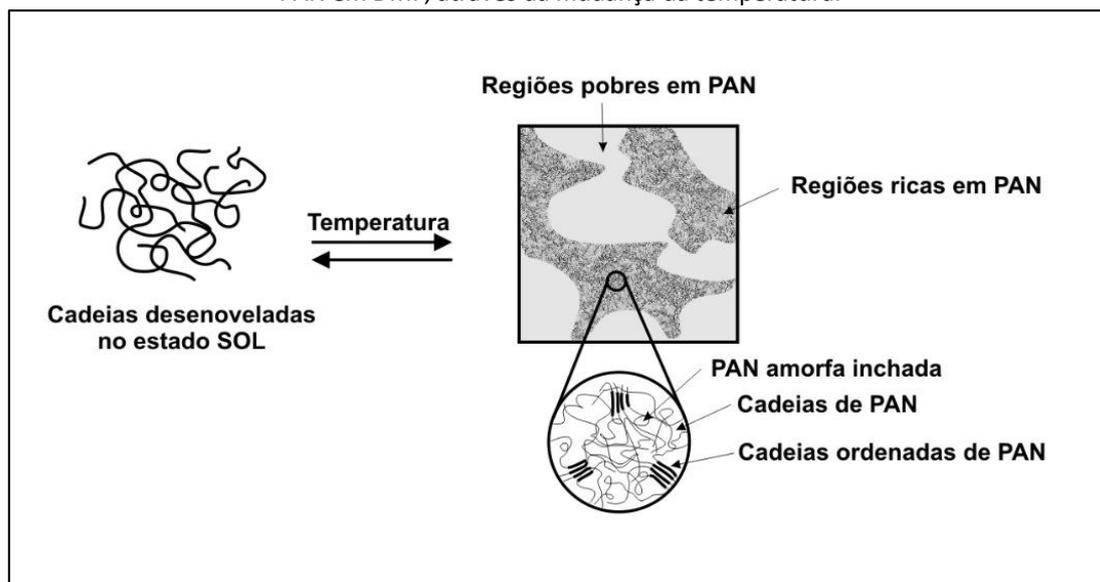
al., 2004; LYOO; KIM; HA, 1998; LYOO et al., 2001, 2004; SONG; KIM, 2004; TAN; WAN; PAN, 2011).

Como visto, poliacrilonitrila (PAN) e poli(álcool vinílico) (PVA) foram os polímeros mais usados nesses estudos. No caso da poliacrilonitrila, o objetivo foi de melhorar as condições de obtenção de fibras cujo destino final seria o de produzir fibras de carbono. PAN e PVA também possuem características físico-químicas que os tornam bons análogos para o estudo de propriedades das soluções de lignina, como a capacidade de formar ligações de hidrogênio e gelificarem.

Devido ao interesse do PAN na produção de fibras de carbono, a reologia de soluções desse polímero tem sido bem estudada. Tan; Pan; Wan (2011) observaram a redução do tempo de relaxação com o aumento da frequência angular, convergindo para um valor único, independentemente do tempo, da concentração do soluto e da temperatura de preparo da solução. Em altas frequências angulares esse fenômeno é normal, porque a estrutura não dispõe de tempo para relaxar ao estímulo aplicado. Esse comportamento, no entanto, varia de intensidade e com a estrutura do polímero e da solução, sendo observado em outros materiais poliméricos.

Bercea, Morariu e Brunchi (2009) avaliaram soluções de PAN usando DMSO, DMF e DMA como solventes e com variações na preparação das soluções, especialmente a temperatura de processo de preparo das soluções de PAN. Descreveram a influência das condições de preparo e os efeitos que ocorrem com a estrutura durante o processamento, a qualidade do gel formado e seus efeitos sobre o processamento de fibras. Essas fibras destinavam-se a ser pirolisadas para obter fibras de carbono. Os processos de gelificação (Figura 6) são demonstrados pelos efeitos sobre o tempo de relaxação e pelo ângulo de fase, $\tan \delta$, estudados contra a variação da temperatura dos experimentos.

Figura 6 - Representação esquemática dos estados sol e gel obtidos em soluções de PAN em DMF, através da mudança da temperatura.



Fonte: BERCEA; MORARIU; BRUNCHI, (2009)

Du et al. (2009) utilizaram a reometria para determinar as formas alternativas para o processamento convencional de PAN. Como os processos de *gel-spinning* exigem soluções de PAN de alta massa molar e em mais alta concentração, uma condição difícil de ser obtida, esse estudo buscou avaliar o comportamento reológico de géis produzidos com PAN de massa molar mais baixa, porém em soluções de mais alta concentração e com a utilização de água como um não solvente, para auxiliar a formação do gel. Os resultados obtidos permitiram uma melhor definição das condições de preparo do gel e de processamento em *gel-spinning* para obtenção de fibras de PAN.

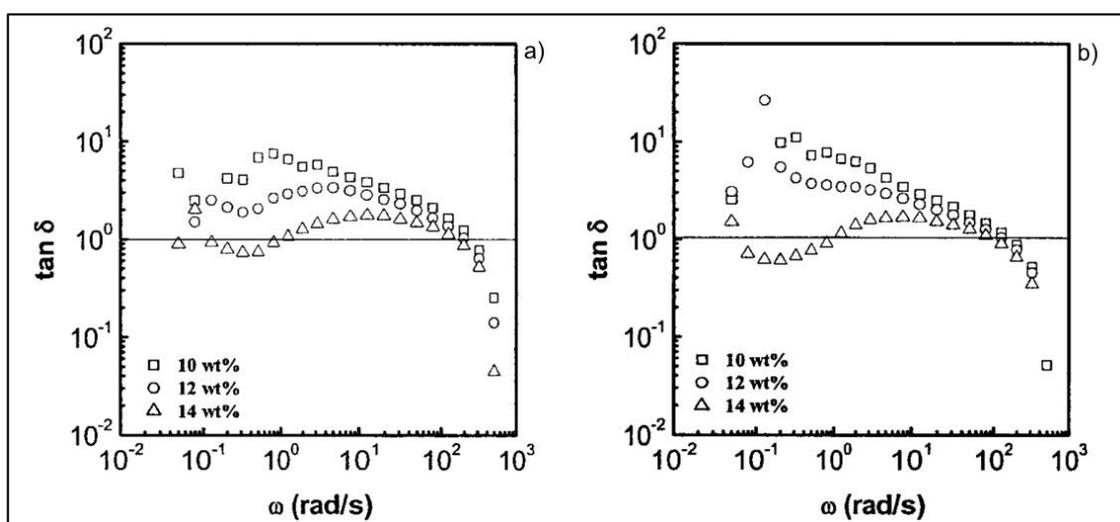
Outro polímero com características físico-químicas em solução similares a lignina é o PVA, que é utilizado para na produção de fibras e filmes a partir de soluções. Lyoo et al. (2004) utilizaram sistemas de PVA/DMSO/água, que apresenta um grande número de ligações de hidrogênio e formação de estruturas gelificadas. Os autores exploraram o efeito da quantidade de água na solução sobre a reologia e o tempo de relaxação. Cho; Dan; e Kim(2008) utilizaram o mesmo sistema para avaliar o efeito da temperatura de preparo das soluções sobre suas propriedades reológicas, enquanto Song e Kim(2004) avaliaram o efeito do solvente utilizado. Esses estudos também consideram os efeitos típicos usados em estudos de polímeros como a massa molar (LEE et al., 2004) e a origem do monômero (LYOO et al., 2001).

Os estudos reológicos com análogos estruturais de uso mais amplo como o PVA, PAN e Poliéster podem ser muito importantes para o estudo reológico das soluções de lignina. Todos esses materiais são estudados pelo menos desde a década de 60. Considerando que o comportamento reológico dessas soluções é similar ao que ocorrem com as soluções de lignina, é possível utilizá-los para definir uma abordagem analítica focada no processo de obtenção das fibras de lignina em solução.

Dada a natureza aleatória e muito ramificada da lignina, espera-se que as estruturas gelificadas formadas nas soluções de lignina sejam menos flexíveis que as do PVA assim como se assemelhem as estruturas mais rígidas do PAN, portanto, refletindo sobre os mecanismos de relaxação. Apesar da natureza das ligações de hidrogênio do PVA e da lignina serem similares, a flexibilidade das cadeias lineares do PVA permite um decrescimento dos tempos de relaxação com a frequência. Para PVA e PAN as curvas refletem não só a concentração do polímero, mas o tipo do solvente e as características da estrutura do polímero (LYOO et al., 2004; TAN; WAN; PAN, 2011).

Um exemplo de como a gelificação é observada é apresentado pela Figura 7 (LEE et al., 2004).

Figura 7 - Variação de $\tan \delta$ com a frequência angular para soluções de PVA em DMSO a 30 °C em várias concentrações e com massas molares diferentes:
a) $M_w = 85.000$ Da a 146.000 Da e b) $M_w = 124.000$ Da a 186.000 Da.



Fonte: LEE et al., (2004).

A gelificação aparece claramente nas curvas de $\tan \delta$ que assume valor unitário (linha horizontal em $\tan \delta = 10^0$), indicando ponto de transição sol-gel. Observa-se que com o aumento da concentração, a solução exibe um maior comportamento elástico,

com aumento de G' e conseqüente abaixamento de $\tan \delta$. De certa forma, o aumento do módulo de armazenamento/estoque (G') pode ser visto como se a solução estivesse se tornando cada vez "mais sólida".

É comum se observar comportamentos similares aos observados no trabalho de Lee et al (2004). As soluções mais concentradas apresentam microestruturas gelificadas no repouso, porque $\tan \delta$ está abaixo de 1 para $\omega < 1 \text{ rad s}^{-1}$. A medida que o cisalhamento aumenta (ω cresce), essa microestrutura é destruída. Gradativamente as cadeias tornam-se mais orientadas induzindo a formação de novas microestruturas em gel em altas taxas de cisalhamento ($\omega > 10^2 \text{ rad s}^{-1}$).

Curvas de tempos de relaxação descritas por (SONG; KIM, 2004) para o sistema com PVA (grau de polimerização de 5000)/DMSO e água (80/20) apresentaram um comportamento linear decrescente. Foi analisado o efeito da água junto com o solvente sobre as propriedades reológicas e sobre a formação de microestruturas como hidrogéis. Em curvas de G' e G'' versus frequências angular (Faixa de valor: 10^{-2} a 10^3 s^{-1}) foram traçadas, sendo possível observar a existência ou a ausência de um ponto de cruzamento (*crossover*) entre as G' e G'' , mostrando a ocorrência da hidrogelação no sistema PVA/DMSO/ÁGUA.

Essas características das soluções revelam-se muito importantes para um sistema polimérico utilizado para obter fibras, e servem como forma de comparação entre diferentes materiais e soluções.

2.4.2. Curvas de Cole-Cole Modificadas

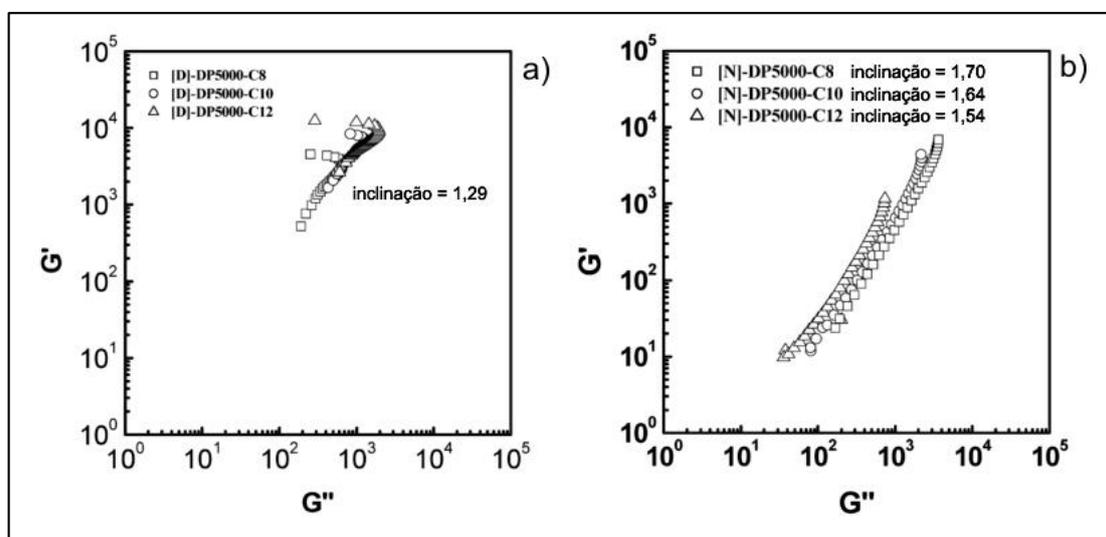
Outra forma de avaliar as soluções de macromoléculas em solução é através da sua homogeneidade e do caráter isotrópico de suas propriedades. Isso pode ser feito pela avaliação da curva modificada de Cole-Cole. Essas curvas são obtidas a partir de $\log G'$ e $\log G''$. A literatura clama que:

"Pela teoria, o valor da inclinação da curva modificada de Cole-Cole é dois, independente da concentração ou da temperatura, se o polímero fundido ou em solução é isotrópico e homogêneo. Quando isso não ocorre, o valor da inclinação é reduzido se o polímero apresentar estruturas físicas que dissipem a energia por colapso sob cisalhamento. Assim, a redução na inclinação da curva comprova a formação de estruturas físicas. Esse efeito diminui com os aumentos das temperatura concentração." (LEE, SONG, KIM, 2008).

As curvas de Cole-Cole modificadas são sensíveis a estrutura e assim como a temperatura dos experimentos. As macromoléculas de lignina têm uma variação de grupos químicos que torna suas interações não isotrópicas, e isso pode ser observado pelos gráficos de Cole-Cole modificados. O diagrama logarítmico de $G''(\omega)$ versus $G'(\omega)$ é apresentado pela Figura 8, sendo a inclinação das curvas na fase final dos experimentos relacionada ao homogeneidade e isotropia da solução ou do fundido.

Quando o sistema polimérico é isotrópico e homogêneo, essas curvas apresentam uma inclinação em torno de 2. Obtenção de valores menores que 2 para a inclinação dessas curvas e não obtenção de uma curva mestre estão relacionados à heterogeneidades da solução.

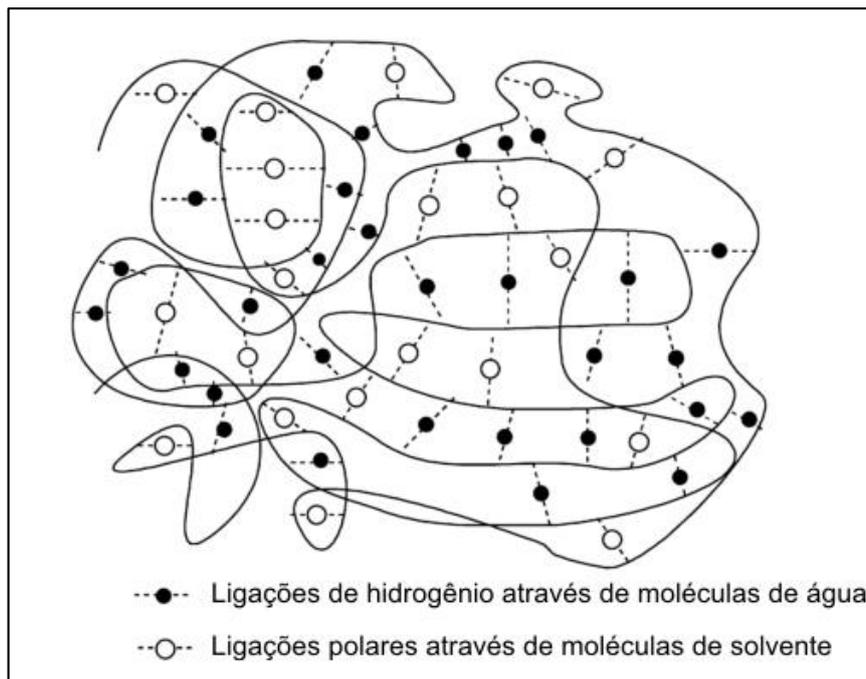
Figura 8 - Curva de Cole-Cole modificada para o sistema (a) PVA/DMSO/água e (b) PVA/NMMO monohidratado, a 90° C.



Fonte: SONG; KIM, (2004)

Essas heterogeneidades são causadas por microestruturas dentro das soluções especialmente géis e hidrogéis (SONG; KIM, 2004) (Figura 9). Isso pode ser observado quando dois solventes diferentes são usados com os mesmos polímeros. Para soluções PVA/DMSO/ÁGUA e PVA/NMMO (N-óxido de N-metil morfolina monohidrato) as estruturas formadas são bem diferentes e isso se reflete na inclinação da curva de Cole-Cole modificadas.

Figura 9 - Representação esquemática da estrutura do hidrogel de PVA/DMSO/ÁGUA.



Fonte: SONG; KIM, (2004).

O uso do solvente NMMO leva a soluções gelificadas com microestruturas diferentes e que aparecem induzidas pelo cisalhamento em torno de 10 s^{-1} dependendo da concentração e da massa molar do polímero. Essa é uma forma simples e relativamente rápida de correlacionar as variáveis reológicas de uma solução (G' , G'' e $\tan \delta$) e a homogeneidade da solução, com os resultados dos experimentos de eletrofiação.

2.4.3. Tensão Mínima de Escoamento

Como já mencionado, muitas soluções poliméricas de interesse para a obtenção de fibras formam sistemas heterogêneos com microfases dispersas. Esses sistemas têm como característica a existência de uma tensão de escoamento inicial que pode ser determinada por métodos de escoamento cisalhante constante (*steady shear flow*) ou por métodos dinâmicos, oscilatórios. Essa tensão no escoamento seria a tensão mínima para provocar uma resposta da solução polimérica, sendo obtida - pela extrapolação dos dados dos ensaios oscilatórios quando ω tende a zero.

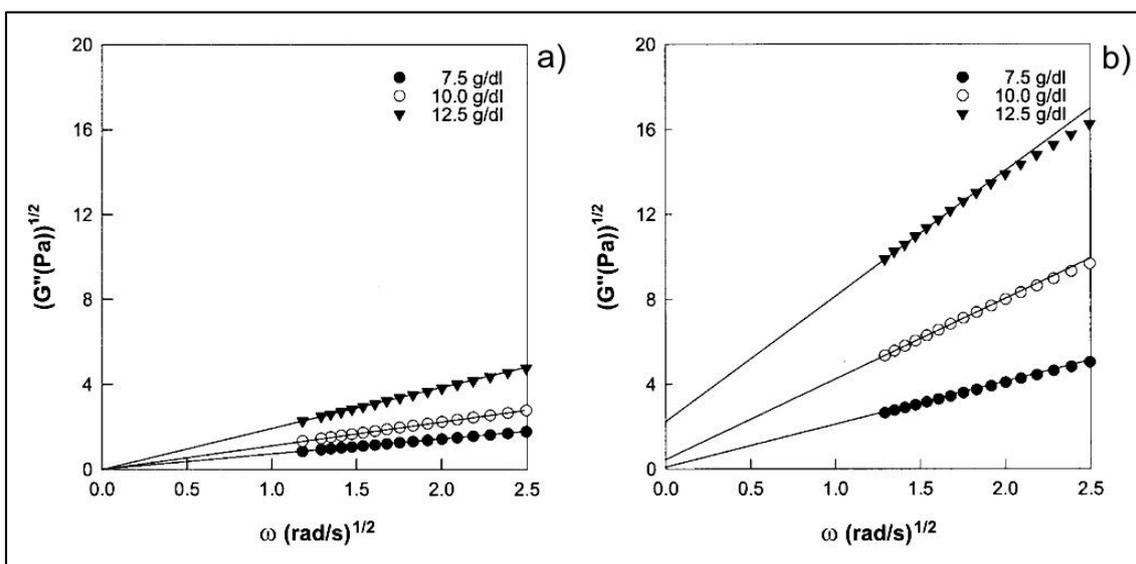
A equação 3 descreve uma reta formada no gráfico de $G''^{1/2}$ versus $\omega^{1/2}$.

$$(G'')^{1/2} = (G_0'')^{1/2} + K' \cdot \omega^{1/2} \quad (3)$$

É utilizada para obter o valor da tensão de escoamento, (G_0'') por extrapolação. G'' é o módulo de perda (viscoso), K' é uma constante e ω é a frequência durante o ensaio oscilatório. Com base nos dados do ensaios oscilatórios o gráfico de $G''^{1/2}$ versus $\omega^{1/2}$ é construído, sendo os dados ajustados a uma reta, com inclinação K' , e intercepto $(G_0'')^{1/2}$. As equações ajustadas são extrapoladas para $\omega \rightarrow 0$, para determinar o intercepto.

A Figura 10 apresenta um exemplo desse método denominado gráfico modificado de Casson (CHO; DAN; KIM, 2008; LYOO et al., 2004), o ajuste. em ambos os casos, foi eficiente para comparar os efeitos da concentração e massa molar de polímeros.

Figura 10 – Diagramas modificados de Casson para soluções em DMSO/água (8/2, v/v) a 30°C, de α -PVA com diferentes graus de polimerização (Pn): (a) 1.700 e (b) 4.000.



Fonte: LYOO, WON SEOK et al., (2004)

Resumindo, as ferramentas reométricas a serem usadas no presente trabalho, o estudo de soluções da lignina, já são clássicas em estudos sobre reologia de materiais, tendo sido empregadas com sucesso com sistemas poliméricos similares a lignina e destinados a obtenção de fibras.

2.5. Reologia da fiação

A obtenção de fibras sintéticas começou ainda no Século XIX com a produção de seda sintética, baseada em acetato de celulose, viscose ou Rayon®. Apesar de serem sintéticas, essas fibras eram modificações da celulose natural encontrada na biomassa e usada para a produção de fibras. As primeiras fibras totalmente artificiais foram as obtidas do Nylon®, que surgiram no final da década de 30 do século passado, inicialmente para usos militares, sendo, posteriormente, adotadas como produtos de consumo (WARSHALL, 1997). A reologia teve um grande desenvolvimento a partir da invenção dos polímeros sintéticos e das diversas formas de processamento desses materiais para suas variadas aplicações, incluindo as fibras (HAN, 2007a).

É necessário, portanto, observar e analisar o estado da arte dos processos mais comuns de fiação, as propriedades reológicas e as técnicas utilizadas para caracterizar materiais poliméricos para serem fiados, denominado de *spinnability* ou fiabilidade em português (HAN, 2007b).

2.5.1. Fiabilidade

A fiabilidade é a capacidade que alguns materiais apresentam de serem fiados. Na falta de uma definição mais amplamente aceita, Han estabeleceu a fiabilidade como sendo a máxima taxa de estiramento que um polímero fundido (ou em gel ou solução) pode ser puxado sem se romper (HAN, 2007b). Como a taxa de estiramento depende das propriedades reológicas do material, da dimensões da matriz de fiação e da taxa de resfriamento/coagulação da fibra, o uso da taxa de estiramento é uma boa abordagem apenas para definir a fiabilidade do ponto de vista industrial. Em laboratório, por outro lado, as propriedades reológicas oferecem maior quantidade de informações, relacionando efeitos elásticos e viscosos de materiais poliméricos com sua estrutura e forma de processamento (BRETAS; D'ÁVILA, 2010).

Apesar do grande interesse que existe no processo de eletrofiação especialmente para a produção de nano e microfios de uma grande variedade de polímeros, são poucas as referências na literatura (ROŠIC et al., 2012) que estabelecem correlações com o comportamento reológico das soluções e géis usados. Esse processo de fiação também tem a seu favor a facilidade de obtenção da fibra a partir

de soluções e géis, e que também podem ser testados quanto as suas propriedades reológicas.

Rošic e colaboradores (2012) estudaram as propriedades de blendas de poli(óxido de etileno) (PEO) com ambos a quitosana em meio acético e o alginato de sódio. Essas soluções foram estudadas frente a qualidade do fio obtido e da concentração de PEO na blenda. Quitosana é uma forma deacetilada da quitina, um polímero natural existente na casca de crustáceos, enquanto o alginato é um polissacarídeo presente nas algas marinhas e em algumas bactérias.

A conclusão mais significativa é que os dados de viscosidade em cisalhamento são mais importantes para definir as condições de formação do jato e da fibra, enquanto a viscosidade interfacial é mais importante para avaliar a continuação do jato e a formação ou não de fluxo pulsado (*beads*).

Pakravan, Heuzey e Ajji (2011) abordaram a reologia do sistema quitosana/PEO para eletrofiação também utilizando propriedades dinâmicas e em cisalhamento contínuo, visando investigar o efeito da temperatura sobre as propriedades físico-químicas e reológicas deste sistema polimérico.

A correlação da qualidade das fibras obtidas com essas propriedades mostrou que a possibilidade de obter fibras por *eletrofiação* não depende apenas da viscosidade aparente e da tensão superficial das soluções. O aumento da concentração de quitosana eleva a viscosidade e a condutividade das soluções, mas só quando o aumento da concentração vai além da concentração crítica de enovelamento (C_e) é que ocorre a formação das fibras. A determinação dessa concentração é realizada utilizando-se a viscosidade específica (η_{sp}) é obtida pela viscosidade a cisalhamento zero para as soluções (η_s) e o solvente (η_0) pela relação:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} \quad (4)$$

Valores de η_{sp} são plotados contra a concentração das soluções e o valor de C_e é determinado pelo onset do ponto de mudança da inclinação das retas ajustadas.

As diferenças no C_e das soluções é apontada como responsável pela não obtenção de fibras de boa qualidade nem com a quitosana pura nem com as blendas

com PEO. As soluções de quitosana pura com concentração similares aquelas formuladas com PEO puro apresentaram grandes diferenças de concentração de enovelamento das cadeias. Nas mesmas condições de preparo das soluções, as soluções de PEO apresentaram quadro vezes mais enovelamentos que a de quitosana nas mesmas concentrações. Segundo os autores, a técnica é simples se as soluções apresentarem um platô de viscosidade quando a taxa de cisalhamento tende a zero, ou seja, se houver um comportamento newtoniano da solução à cisalhamento zero.

A fiabilidade não é uma propriedade com procedimento padronizado que seja usada em todos os processos de fiação (HAN, 2007b). Por exemplo, na eletrofiação, a fiabilidade já foi relacionada com a corrente elétrica e o comprimento do jato, especialmente para nanofios (CENGİZ-ÇALLIOĞLU; JIRSAK; DAYIK, 2012). Esse estudo foi conduzido com poliuretano sem qualquer referência as características reológicas da solução, e concluiu que existe uma relação entre a corrente existente no jato e a taxa de material ejetado durante a eletrofiação.

Em artigo anterior, Cengiz, Dao e Jirsak (2010) avaliaram a fiabilidade de PVA em soluções aquosas para obter nanofios foi avaliada pela possibilidade da solução ser ou não fiada, e pela quantidade e dimensões dos fios, relacionando-as com a viscosidade da solução ($\eta(\dot{\gamma})$) em altas taxas de cisalhamento (de 100 até 3.000 s⁻¹) em reômetro rotacional. A mais importante conclusão é que existe uma correlação entre a massa molar média do PVA e a concentração das soluções em relação a qualidade e diâmetro das nanofibras obtidas por eletrofiação. Apenas acima de uma dada concentração e abaixo de uma dada massa molar média é que se obtém as melhores fibras.

Regev e colaboradores (2010) estudaram a viscoelasticidade interfacial e seus efeitos sobre a estabilidade do jato no processo de eletrofiação da albumina de soro bovino. Para esse estudo, foram utilizadas propriedades dinâmicas (módulos de armazenamento e de perda; e viscosidade complexa) e extensionais ($\eta_{E,app}$ – viscosidade elongacional aparente). As soluções dessa proteína não apresentam significativos efeitos elásticos, mas o estudo demonstrou que a formação de uma película pela evaporação do solvente e os efeitos viscoelásticos na interface com o

recheio da fibra supriram a falta desses efeitos na formação da fibra, especialmente quando a proteína está numa conformação mais aberta devido a desnaturação.

Wang, Hsieh e Rutledge (2005) estudaram a eletrofiação de nanocompósitos de copolímeros de metil-metacrilato com ácido metacrílico (poli(MMA-Co-MAA)) com silicatos para melhorar as propriedades térmicas. Compararam o processo e a qualidade das fibras obtidas com propriedades dinâmicas, por cisalhamento e de viscosidade elongacional. Os resultados mostraram que as soluções têm efeito sobre a exfoliação das argilas usadas como carga no compósito, e que isso melhora a dispersão das partículas no meio, e a qualidade das fibras obtidas.

A viscosidade elongacional é outra das propriedades usadas para o estudo de fiabilidade (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989). Alguns pesquisadores acreditam que medidas da viscosidade elongacional possam indicar se um polímero quando fundido pode ser fiado ou não, porque já foi observado que quanto menor a sua viscosidade elongacional melhor sua fiabilidade. A viscosidade elongacional é uma medida muito específica e de difícil obtenção, mas está bem relacionada aos tempos de relaxação. Quanto mais elevado o tempo de relaxação, maiores são os valores da viscosidade elongacional, sendo menor a fiabilidade do material. Portanto, o efeito contrário é mais desejado, pois quando o tempo de relaxação é menor, as macromoléculas reagem mais rapidamente a variações de tensão durante a fiação, sendo mais fácil de fiar.

Resumindo, a utilização do processo de eletrofiação, por sua facilidade e bom controle das variáveis de processo, em conjunção com as propriedades reológicas que descrevam especialmente as características elásticas e viscosas das soluções analisadas é uma boa combinação para determinar a fiabilidade de um material.

2.6. Eletrofiação

Como já descrito, a eletrofiação é um processo de obtenção de materiais em forma de fibras partindo de soluções poliméricas ou polímeros fundidos, pela ação de um campo elétrico entre dois pontos com diferença de potencial elétrico elevado. A solução ou gel do polímero é colocado em uma seringa que impulsiona essa solução através de uma agulha metálica cilíndrica, em direção a um coletor colocado a uma

certa distância da agulha. Uma diferença de potencial é aplicada entre a agulha e o coletor promovendo a formação de um cone de solução (cone de Taylor) na ponta da agulha. Esse cone de ejeção do fluido percorre, então, à distância até o coletor, em gotas ou em fios. O processo é similar ao eletrospray, usado para pintura industrial e atomização de materiais.

Segundo Stanger, Tucker e Staiger (2005), o processo de eletrofiação (*electrospinning*) tem despertado cada vez mais o interesse científico devido a três aspectos: a) possibilita obter-se fibras em escala nanométrica e as mantas dessas fibras que possuem uma superfície com textura nanométrica, que têm apresentado formas diferentes de interagir com outros materiais, especialmente se comparados com materiais em escalas maiores.

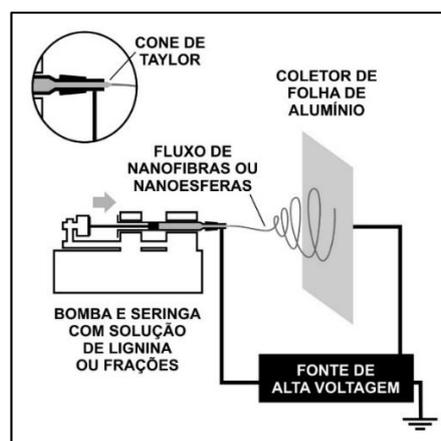
b) Espera-se menor número de defeitos e máxima resistência teórica dessas fibras devido aos altos graus de orientação que são gerados por altas taxas de estiramento das fibras.

c) As fibras possuem uma relação área superficial por volume muito elevada, desejável em várias aplicações como catálise, por exemplo.

Esses três aspectos da eletrofiação contribuem para o desenvolvimento de aplicações em muitos campos como filtração, substratos catalíticos, compósitos extra-fortes, bioreatores, tecidos funcionalizados, encapsulamento de medicamentos entre outros (LIN; LI; KO, 2013; RUIZ-ROSAS et al., 2010).

O aparato para eletrofiação pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 – Diagrama esquemático do processo de eletrofiação em escala de laboratório.



Fonte: o autor (2016)

Segundo Stanger, Tucker e Staiger (2005), três condições são consideradas como necessárias para o processo de formação de fibras ao invés de geração de gotas como no *elektrospray*: a) A viscosidade da solução polimérica que está sendo eletrofiada, que varia com a massa molar e a concentração do polímero, e sua relação com o solvente; b) O solvente da solução que deve ter a capacidade de evaporar, regenerando o polímero sólido, em curto espaço de tempo e entre a agulha e o coletor; c) E a resistência do campo elétrico deve estar dentro de um determinado intervalo que varia para cada sistema polimérico.

Do ponto de vista do material polimérico, para que ocorra a formação do fluxo constante também deve existir algum grau de interação intramolecular para atuar contra as forças de tração associadas com o processo de estiramento das fibras. Essa interação intramolecular pode ser tanto devido ao emaranhamento físico das cadeias, quanto a formação de ligações secundárias em grande número, como acontece com a poliácridonitrila (TAN; LIU; PAN, 2009), o poli(álcool vinílico) (SONG; KIM, 2004) e também com a lignina (KUBO; KADLA, 2005b). PAN é um polímero aromático com estrutura rígida, que forma muitas ligações de hidrogênio com o nitrogênio das nitrilas presentes. PVA também forma ligações de hidrogênio, com o oxigênio da alcoxila. As ligninas por sua vez, possuem também quantidades variáveis de hidroxilas presentes em suas cadeias, contribuindo para a formação de grande quantidade de ligações de hidrogênio. Os autores citados acima estabelecem que nesses polímeros, os mecanismos de interação secundária parecem ser tão importantes quanto o emaranhamento físico de cadeias no que tange a continuidade de fluxo.

Independente dessas características, o escoamento das soluções que formam as fibras não é perfeitamente estável. Em função das propriedades reológicas da solução, o cone de Taylor sofre distorções no ângulo inicial de fluxo de tal forma que só muito raramente se obtêm uma fibra perfeitamente alinhada. Essas instabilidades costumam acontecer pela propagação de pequenas perturbações que geram forças inicialmente pequenas e que são contrabalançadas pela natureza viscoelástica da solução do polímero. A componente viscosa do fluxo resiste ao movimento criado por essas forças, enquanto a componente elástica trabalha para recuperar a forma original da fibra (STANGER; TUCKER; STAIGER, 2005).

Segundo SHENOY *et al.* (2005), os seguintes parâmetros influenciam ou controlam a eletrofiação e a morfologia das fibras obtidas:

- a) A massa molar e a estrutura molecular do polímero;
- b) A concentração do polímero na solução, e a volatilidade do solvente, bem como a viscosidade, condutividade e tensão superficial decorrentes;
- c) As condições do processo, como diferença de potencial usada, distância entre os eletrodos, qualidade do campo elétrico e taxa de fluxo da solução;
- d) E as condições ambientais, como temperatura e umidade.

Esses parâmetros não são todos independentes entre si, por exemplo, a viscosidade da solução é função da concentração, da massa molar e também de características estruturais, como a existência de muitos pontos de ligação de hidrogênio, que levam a formação de hidrogeis (CHEN *et al.*, 2011; KUBO; KADLA, 2003; SONG; KIM, 2004).

Então, para um estudo de possibilidade de eletrofiação é necessário reduzir esse conjunto de variáveis. As condições de processo e ambiente podem ser mantidas constantes, a concentração pode ser fixada, deixando que as diferenças estruturais dos materiais possam ser comparadas em mesma condição de fiação.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Lignina de bagaço de cana (L1) e lignina de eucalipto obtida pelo processo Kraft (L2) foram doadas pelo Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol - CTBE, Campinas, SP, Brasil. L1 foi obtida a partir do bagaço de cana por explosão de vapor seguido de extração alcalina e precipitação ácida (ROCHA et al., 2012). A L2, usada como referência, foi obtida a partir do licor negro residual gerado pelo processo Kraft de extração de celulose, diluído e precipitado em meio ácido (COSTA et al., 2009).

Tolueno, etanol, metanol, THF e DMSO, todos em grau analítico, foram adquiridos da Vetec e Sigma-Aldrich, e usados como recebidos.

Nitrato de Prata (AgNO_3) e ácido 2,5-dihidroxibenzóico(DHB), em grau analítico foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Para a acetilação das ligninas foi utilizado ácido acético glacial, anidrido acético e acetato de sódio trihidratado, em grau analítico, adquiridos da Vetec e utilizados como fornecidos.

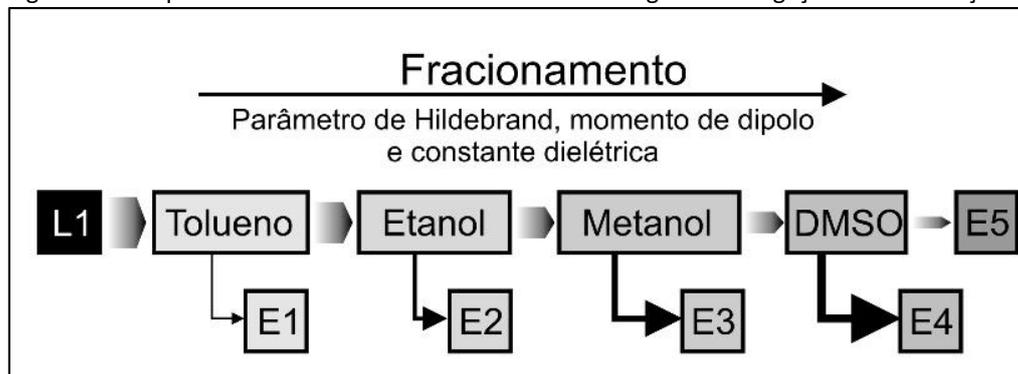
3.2. Métodos

3.2.1. Fracionamento da Lignina

A Figura 12 apresenta o esquema de fracionamento da lignina L1. L1 foi extraída sucessivamente em um extrator soxhlet com tolueno (E1), etanol (E2), metanol (E3) e DMSO (E4), e eles foram alimentados no extrator soxhlet em ordem crescente do momento de dipolo, do parâmetro de Hildebrand, e da constante dielétrica dos solventes. Inicialmente, o parâmetro de Hildebrand (δ) foi adotado, mas testes preliminares mostraram que a ordem dos solventes segue apenas a componente da contribuição polar também conhecido como contribuição polar do parâmetro de solubilidade de Hansen (δ_p). A lignina precisou ser submetida a um processo alternado de inchamento (ou intumescimento) e extração com o solvente em cada estágio. As massas iniciais de lignina usadas nas várias corridas de fracionamento foi de 2 a 20 g de lignina. A quantidade de solvente era de cerca de 300 ml, porém o solvente era retirado e repostado após alguns dias de extração, para garantir completa

extração. Em cada ciclo de amostra-solvente, as amostras ficaram em contato com o solvente por 12 horas sob agitação e a temperatura ambiente (inchamento), seguido a da extração com o Soxhlet à temperatura de refluxo, por 8 horas.

Figura 12 – Esquema de fracionamento com solventes da lignina de bagaço de cana de açúcar.



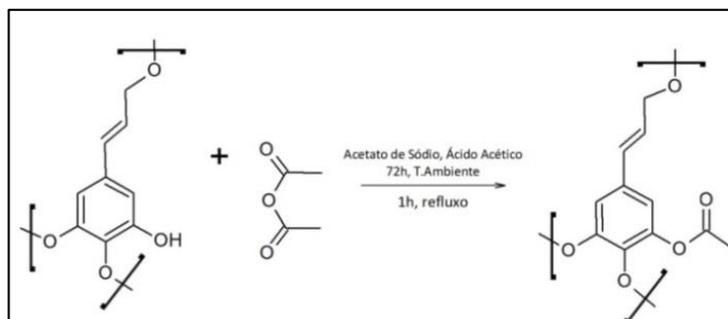
Fonte: O autor (2016)

Esse duplo estágio foi repetido com o mesmo solvente até esgotamento da amostra, indicado pela inexistência de cor no solvente após um ciclo final de inchamento. A mistura solvente-fração foi esgotada para recuperação da fração por evaporação à vácuo e secagem em forno à vácuo Büchi, a 50 °C, até massa constante. Um novo solvente da sequência é inserido no soxhlet, e o processo recomeça. Esta parte do fracionamento foi usada com tolueno, etanol e metanol. A extração com DMSO usando o soxhlet não foi bem sucedida, e a amostra foi então transferida para um béquer com o DMSO e macerada. O DMSO, que não pode ser evaporado, foi removido por neutralização da fração em ácido clorídrico 0,1N, sob gelo, seguido de decantação do precipitado e separação da fase líquida. A fase sólida recuperada (E4) foi seca em estufa normal a 50 °C por uma semana, e depois em forno à vácuo à 50 °C, até massa constante. A reprodutibilidade no rendimento das frações E2 e E3 foi satisfatória e garantida pela extração a partir de amostras relativamente grandes (10 e 20 g). A fração E4 como depende de recuperação do resíduo de extração de E3, tem rendimento bem variável, devido as perdas por absorção de partículas finas de lignina pelo filtro usado no soxhlet.

3.2.2. Acetilação da lignina L1 e Frações

A Figura 13 apresenta a reação de acetilação usada para a lignina.

Figura 13 - Reação de acetilação de uma hidroxila aromática da lignina.



Fonte: o autor (2016)

Essas reações foram realizadas de acordo com o método de Glasser e Jain (1993). Uma solução 1:1 de ácido acético glacial e anidrido acético foi usada como agente de acetilação, sendo a reação catalisada por acetato de sódio anidro. A Figura 13 apresenta a reação de acetilação da hidroxila aromática na lignina. Inicialmente, acetato de sódio trihidratado é posto em estufa para desidratação a 50 °C por 24 h até a massa constante ser alcançada. Em uma reação típica descrita por Glasser e Jain (1993), a lignina na concentração de 30% peso por volume é colocada em um balão de fundo redondo contendo a solução 1:1 de ácido acético glacial e de anidrido acético. Cerca de 0,5 equimolar de acetato de sódio anidro, é acrescentado como catalisador. A mistura reagente é colocada sob agitação magnética por 48 h à temperatura ambiente. Em seguida, a reação foi posta em refluxo por 1 h, resfriada com gelo e água gelada, filtrada e lavada com 10 vezes mais água gelada que o volume total de ácido acético e anidrido acético utilizados. O precipitado filtrado foi lavado e posto em estufa à 50 °C por 24 h e 120 °C por 2 h, para secagem e armazenado em frasco fechado com N₂.

3.2.3. Caracterização

As ligninas e Frações obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de ressonância magnética em DMSO D₆ (¹H-RMN), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria no ultravioleta-visível (UV-VIS), espectrometria de massa por Maldi-TOF (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-*

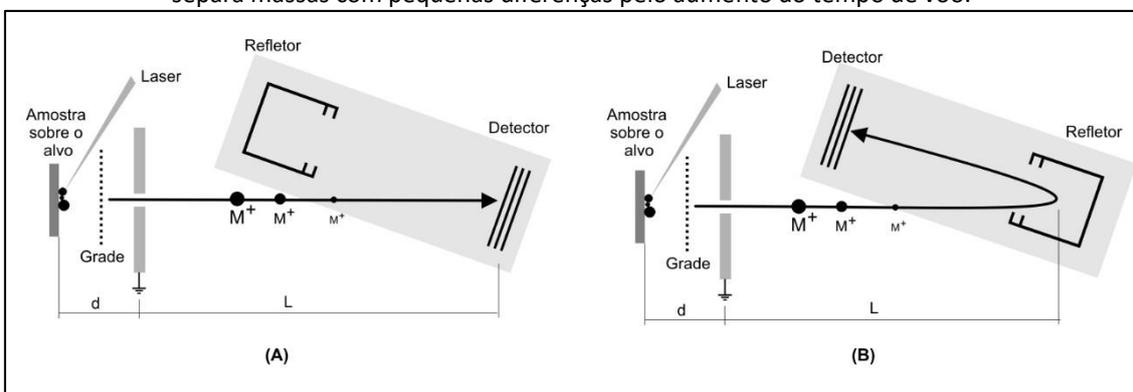
Time of Flight), análise térmica por TGA e DSC, e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os experimentos de caracterização por FTIR, UV-VIS, $^1\text{H-NMR}$, TGA e MEV foram realizados na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Reometria, Maldi-TOF e DSC foram realizados no Laboratório de Nanotecnologia do CETENE – Recife. MEV também foi realizado no Departamento de Física da UFPE.

Os espectros de ressonância magnética ($^1\text{H-NMR}$) foram obtidos usando um espectrômetro de 300 MHz *Varian Unity Plus*, com amostras dissolvidas em DMSO-d^6 .

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 com varredura de 400 a 4.000 cm^{-1} . As amostras foram secas por 24 h à $60\text{ }^\circ\text{C}$ e prensadas em pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos por transmitância, convertida em absorbância e normalizados. As massas molares e a distribuição das massas molares foram obtidas com espectrometria de massa por MALDI-TOF em instrumento da Bruker, modelo Autoflex III Smartbeam com laser YAG (355 nm). Os métodos linear e refletido foram usados e estão ilustrados na Figura 14.

Figura 14 – Diagrama esquemático do MALDI-TOF no método linear (A) e refletido (B). O modo refletido separa massas com pequenas diferenças pelo aumento do tempo de voo.



Fonte: O autor, baseado em (HILLENKAMP; PETER-KATALINIC, 2007; LI, 2010)

Padrões de peptídeos entre 1.000 Da e 10.000 Da da Bruker foram usados na calibração. Padrões de Poliestireno com 1.000 Da, 2.000 Da e 6.000 Da da Viscotek destinados a cromatografia de permeação a gel (GPC), foram analisados para a checagem do método utilizado com boa reprodutibilidade. Para os experimentos de Maldi-TOF, as amostras foram preparadas pela técnica de mistura seca (TRIMPIN,

2010; TRIMPIN et al., 2006). Por esta técnica, o analito, a matriz e o agente cationizante na proporção de 1:300:10, foram colocados em um frasco de 1,5 ml contendo bolas de vidro. O frasco foi agitado em vórtex por dois minutos. A matriz que apresentou os melhores resultados foi o DHB (ácido 2,5-dihidroxibenzóico). O agente cationizante usado foi o nitrato de prata (AgNO_3). À mistura analito:matriz:agente cationizante adicionou-se THF em quantidade suficiente para formar uma pasta fina rapidamente aplicada ao alvo do espectrofotômetro de massa.

Uma relação entre a intensidade e a m/Z pode ser assumida para determinar os valores médios em massa e número, e um parâmetro de distribuição de massa molar. M_n , M_w e DPM são obtidos tratando os valores de m/Z , massa de cada fração de íons que atinge o detector, como M_i , bem como a intensidade, número de íons que atinge o detector, como N_i . Considerando assim, as equações de obtenção de M_n , M_w e DPM ficam como:

$$M_n = \frac{\sum I_i \cdot (m/Z)_i}{\sum I_i} \quad (5)$$

$$M_w = \frac{\sum I_i \cdot (m/Z)_i^2}{\sum I_i \cdot (m/Z)_i} \quad (6)$$

$$\text{DPM} = \frac{M_w}{M_n} \quad (7)$$

O processamento pode ser feito em termos numéricos considerando os picos de intensidade de cada um dos i valores de $(m/Z, I)$ do espectro (HILLENKAMP; PETER-KATALINIC, 2007). Os espectros de massa molar de ligninas exigem que seja usado um número elevado de pulsos de laser (> 2000), para reduzir o ruído e melhorar a relação sinal-ruído.

Os espectros de UV-VIS foram obtidos em espectrofotômetro da Perkin-Elmer, modelo Lambda 650, utilizando soluções de lignina em NaOH à 10% p/v (0,02% p/v) e em DMSO (0,02% p/v).

A análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em instrumento da Netzshe, modelo Jupiter STA449F1, com amostras de 10 mg. O intervalo de 40 a 150 °C, com uma taxa de 20 °C.min⁻¹ e fluxo de 20 mL.min⁻¹ de N₂. A

transição vítrea (T_g) foi determinada pela primeira inflexão endotérmica nos termogramas analisados. Termogramas com intervalo entre 150 e 350 °C também foram realizados visando determinar o ponto de fusão (T_m) das amostras, se ocorrerem.

Os experimentos por termogravimetria (TGA) foram realizados no equipamento da Perkin-Elmer, modelo STA 6000, com fluxo de N_2 de 20 mL.min⁻¹ variando a temperatura no intervalo da temperatura de 25 °C até 900 °C, com rampa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, utilizando cadinho cerâmico.

Para preparar as soluções usadas nos experimentos de eletrofiação e reometria, as ligninas e Frações foram dispersas a 300 mg.ml⁻¹ (20% p/v) em DMSO. Essas dispersões foram agitadas magneticamente por 8 horas sem aquecimento, em seguida, aquecidas até 90-100 °C sob agitação até completa dissolução. Em seguida, foram deixadas esfriar até a temperatura ambiente, e transferidas para frascos fechados.

A reometria oscilatória foi realizada no reômetro Anton-Paar, modelo MRC301, com geometria cone-placa. Foi usado um cone com 60 mm de diâmetro e 1° de inclinação. O volume das amostras avaliadas foi mantido em 1,5 ml. A temperatura foi controlada por um sistema Peltier na base do reômetro. A temperatura das amostras foi estabilizada por cinco minutos. O intervalo de frequência angular foi de 500 a 0,05 s⁻¹. A amplitude utilizada foi de 5%, determinada experimentalmente visando manter as determinações na região viscoelástica linear.

3.2.4. Eletrofiação e Análise de nanomateriais.

Os experimentos de eletrofiação foram realizados em um aparato customizado (DE MELO et al., 2013) composto de um gerador de campo elétrico de 30 kV, uma bomba de seringa e um coletor de alumínio (ver Figura 11). Foram testadas preliminarmente, soluções das ligninas em DMSO nas concentrações de 25 mg.mL, 50 mg.mL, 100 mg.mL, 150 mg.mL e 300 mg.mL em solventes voláteis e não voláteis, e algumas misturas de solventes. Nesses experimentos iniciais a voltagem foi variada entre 8 e 30 kV, e distância entre agulha e coletor entre 7 e 20 cm, visando determinar uma condição ótima para comparação de todas as amostras.

O DMSO foi o único solvente que conseguiu dissolver todas as amostras na concentração necessária ao processo de eletrofiação. Os experimentos comparativos foram conduzidos usando uma diferença de potencial de 15 kV entre a agulha e o coletor separados por 15 cm, e uma taxa de fluxo de $0,3 \text{ ml.h}^{-1}$. Essas condições foram ajustadas experimentalmente para conseguir e manter o fluxo contínuo.

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas em instrumento da JEOL KAL-5900 e no SHIMADZU SS-550. As amostras obtidas dos coletores do equipamento de eletrofiação foram montados com fita de carbono e revestidas com 20 nm de ouro usando um equipamento Sanyu Electron SC701 *Quick Coater*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Fracionamento da Lignina de Bagaço de Cana

Experimentos prévios (Tabela 1) mostraram que a ordem ETANOL – METANOL ou METANOL-ETANOL é importante, e faz diferença nas quantidades extraídas, confirmando que o processo de fracionamento é seletivo dependendo da ordem de solventes utilizada.

Tabela 1 – Rendimento do fracionamento em função da ordem dos solventes usados.

Ordem 1	
SOLVENTE (Fração)	RENDIMENTO
Etanol (E2)	14,0 %
Metanol (E3)	18,0 %
Ordem 2	
Metanol (E31)	29,8 %
Etanol (E21)	0,8%

Fonte: o autor (2016)

O metanol possui constante dielétrica, momento de dipolo e parâmetro de Hildebrand maiores que o ETANOL e menores que o DMSO. Isto confirma que o processo de extração é seletivo da afinidade de porções das macromoléculas da lignina com os solventes. A Tabela 2 lista o rendimento final do processo de fracionamento para cada solvente usado.

Tabela 2 – Rendimento do fracionamento com solventes selecionados.

SOLVENTE (Fração)	RENDIMENTO	Características
Tolueno (E1)	< 0,3%	Cera, amarelo ouro
Etanol (E2)	14 %	Líquido, escuro e viscoso
Metanol (E3)	18 %	Pasta, escura e semi-sólida
DMSO (E4)	≈ 53 %	Vítreo, escuro, sólido
Resíduo (E5)	≈ 10 %	Arenoso, não solúvel

Fonte: o autor (2016)

A fração E1 apresentou um rendimento muito baixo (<0,3%) e foi identificada por ¹H-RMN como alcanos de baixa massa molar, e não foi considerada nesse estudo. O processo de extração de frações da lignina com soxhlet é um processo complexo. Foi observado que os procedimentos descritos na literatura (ver item 2.2.7) não consideravam o tempo de extração como uma variável sobre a efetiva remoção de toda a fração solúvel em cada solvente. Dessa observação, foi usado uma alternância

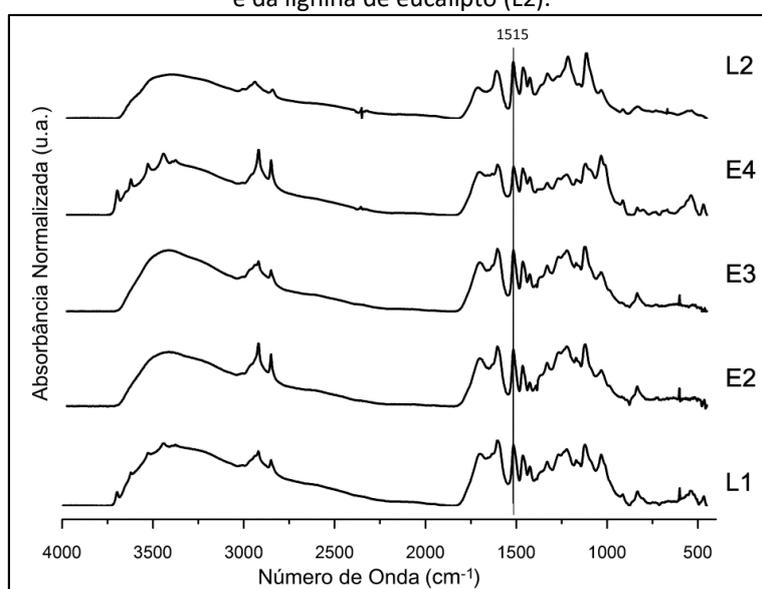
entre um período de inchamento com o solvente de 12 h, seguido de um período de extração de 8 h. Esse procedimento não é usual na extração com soxhlet. Por vezes, ao final de um período de extração, o solvente se apresentava praticamente incolor, porém, após mais um período de inchamento, o mesmo solvente apresentava coloração escura, típica do extrato. Assim, o padrão para troca de solventes ou encerramento de todo o fracionamento foi ajustado para quando a concentração de soluto ficasse menor que 0,3% ou quando o extrato estava ligeiramente amarelado após 12 h de inchamento. O ponto final da extração (0,3%) foi determinado inicialmente, evaporando o solvente de uma amostra na extração final e verificando a concentração de lignina presente em massa por volume de solução. A coloração ligeiramente amarelada foi observada a olho nú nessas extrações finais, em comparação com a coloração negra obtida ao longo do processo de extração.

4.2. Caracterização da Lignina e Frações

4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho – FTIR

A Figura 15 apresenta os espectros das ligninas L1 e L2, e das Frações de L1, E2, E3 e E4.

Figura 15 – Espectro FTIR da lignina de bagaço de cana (L1), Frações (E2, E3 e E4) e da lignina de eucalipto (L2).



Fonte: o autor (2016)

Para comparação, os valores de absorvância de picos reportados como importantes pela literatura (AGARWAL; ATALLA, 2009; ERNESTO, 2009), foram relativizados a banda 1515 cm^{-1} , definida como o estiramento assimétrico dos anéis aromáticos. Essa banda foi escolhida como referência por mostrar boa absorvância em todas as ligninas e Frações.

Tanto as ligninas L1 e L2 quanto as Frações de L1 apresentam bandas em 1603 , 1515 e 1390 cm^{-1} atribuídas as vibrações do esqueleto aromático do fenil-propano. A banda ampla em 3400 cm^{-1} , típica de hidroxilas fenólicas e alifáticas, também está presente em todos os espectros. As bandas em 3004 e 2919 cm^{-1} , características das vibrações em C-H de metil e metileno, juntamente com a banda em 1464 cm^{-1} , estão presentes em todos os espectros, assim como as bandas em 2841 e 2850 cm^{-1} devido a C-H em metóxilas ($-\text{OCH}_3$).

O quadro 1 lista a absorvância das principais bandas, relativas a banda em 1515 cm^{-1} , presente em todos os espectros. O uso de bandas de absorvância relativa permite uma boa comparação qualitativa das intensidades dessas bandas entre os vários espectros. Essa comparação é rotineiramente utilizada no estudo de ligninas (AGARWAL; ATALLA, 2009; GORING, 1962; LIN; DENCE, 1992). As atribuições das bandas também foram encontrados por diversos autores citados no quadro 1.

Já foi bem estabelecido que as ligninas obtidas de diferentes fontes de biomassa ou de diferentes processos de extração, apresentam diferenças em composição e estrutura (DIMMEL, 2010). Essas diferenças aparecem também nessa caracterização quando comparamos L1 e L2. A banda em 1170 cm^{-1} , por exemplo, devida a absorção de C=O em ésteres conjugados (LIN; DENCE, 1992; SUN et al., 2003b) aparece no espectro de L1 e suas Frações, mas não no espectro de L2. Em outras bandas, essa diferença é menos percebida mas ainda significativa, como na forte banda em 1603 cm^{-1} , a qual é 30% menos intensa em L2 que em L1 e suas Frações.

Importantes diferenças foram observadas em bandas típicas de unidades guaiacila: em 1032 e 1268 cm^{-1} devidas ao estiramento de C-H em unidades metóxila ($-\text{OCH}_3$); nas bandas de carbonilas não conjugadas em 1699 cm^{-1} ; e na banda em 1603 cm^{-1} atribuída ao estiramento de anéis aromáticos combinados com estiramento da

carbonila. Todas essas bandas são mais intensas nos espectros de L1 e Frações, do que em L2.

Quadro 1 – Absorbância normalizada do espectros de FTIR para as ligninas L1 e L2, e das Frações de L1, E2, E3 e E4, relativas a banda de 1515 cm⁻¹.

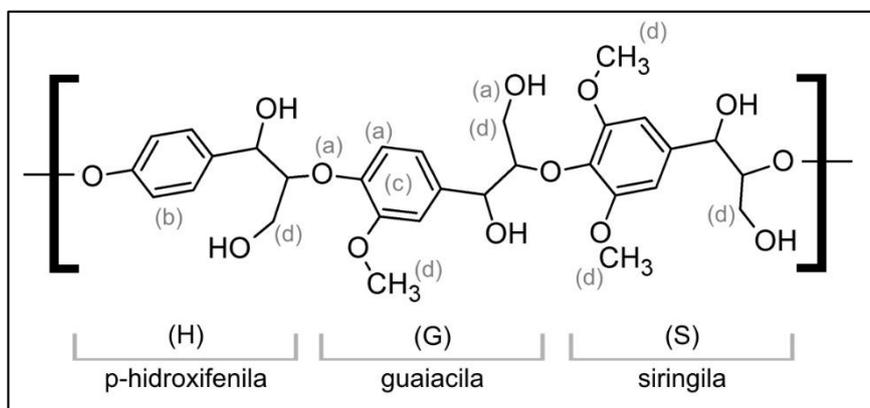
BANDA cm ⁻¹	L1	E2	E3	E4	L2	Atribuição
3004	0,67	0,60	0,57	0,67	0,52	Estiramento C-H em metil e metileno (STUART, 2004)
2963	0,74	0,73	0,69	0,81	0,59	
2952	0,77	0,76	0,71	0,85	0,61	
2937	0,61	-	0,76	1,03	0,89	
2919vs	0,90	1,11	0,82	1,36	0,58	
2850s	0,75	0,92	0,68	1,13	0,49	Estiramento C-H em -OCH ₃ (COATES; ED, 2000; STUART, 2004)
2841	0,67	0,66	0,59	0,85	0,51	
1699s	0,85	0,84	0,80	0,89	0,55	C=O não conjugada (éster, aldeídos e ácidos carboxílicos)(AWAL; SAIN, 2011; SALIBA et al., 2001)
1655w	0,79	0,69	0,68	0,83	0,49	Estiramento conjugado em C=O em aldeídos coniferílico e sinapílico (AGARWAL; ATALLA, 2009; LIN; DENCE, 1992)
1632sh	0,85	0,75	0,75	0,85	-	Estiramento conjugado em C=C dos anéis aromáticos em álcoois coniferílico e sinapílico (AGARWAL; ATALLA, 2009; LIN; DENCE, 1992)
1603vs	1,08	1,05	1,02	1,04	0,84	Estiramento simétricos em anéis aromáticos em conjunto com estiramento de C=O (AWAL; SAIN, 2011; LIN; DENCE, 1992; SUN et al., 2003a; TEJADO et al., 2007)
1515	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	Estiramento assimétrico em anéis aromáticos (AGARWAL; ATALLA, 2009; LIN; DENCE, 1992)
1464s	0,83	0,70	0,82	0,96	0,89	Deformação assimétrica de C-H de metil/metileno em éteres – banda característica em ligninas HGS (AGARWAL; ATALLA, 2009; SCHRADER, 1995)
1454sh	0,75	0,58	0,73	0,88	0,85	Deformação assimétrica de C-H em metil/metileno (MANCERA et al., 2010; SCHRADER, 1995)
1390w	0,44	0,40	0,45	0,54	-	Vibração do anel aromático junto com deformação no plano em C-H (AGARWAL; ATALLA, 2009)
1371w	0,54	0,55	0,56	-	0,59	Deformação assimétrica de C-H em OCH ₃ (AGARWAL; ATALLA, 2009; LIN; DENCE, 1992)
1329s	0,72	0,78	0,75	0,67	0,80	C-O no anel da siringila (ERNESTO et al., 2009; XU et al., 2008), unidades de siringila e guaiacila condensadas (SUN et al., 2003a) ou deformação angular CH ₂ conjuntamente com deformação de O-H (MANCERA et al., 2010)
1268s	0,84	0,95	0,89	0,76	0,75	Anel de Guaiacila junto com estiramento de C=O em éteres aromáticos e vinílicos (COATES; ED, 2000; SUN et al., 2003a)
1221s	0,93	1,05	0,99	0,84	1,09	Estiramento em C-C, C-O e C=O (LIN; DENCE, 1992; XU et al., 2008)
1170s	0,75	0,86	0,80	0,74	-	C=O em ésteres conjugados – típico em ligninas HGS (SUN et al., 2003a)
1154w	0,70	0,79	0,75	0,70	0,62	Deformação de C-H aromático no plano para anéis de guaiacila e siringila (AGARWAL; ATALLA, 2009)
1122vs	1,00	1,08	1,07	1,06	1,17	Expansão - Contração (Respiração) do anel aromático mais estiramento C=O da guaiacila (LARKIN, 2011; XU et al., 2008)
1092sh	0,75	0,70	0,72	0,94	0,85	Estiramento C-O em álcoois secundários e éteres alifáticos (COATES; ED, 2000; MANCERA et al., 2010)
1032s	0,84	0,65	0,65	1,22	0,51	Deformação C-H na guaiacila em conjunto com deformação em C-O em álcoois primários e estiramento simétrico em C-O-C (MANCERA et al., 2010; TOLEDANO et al., 2010b; XU et al., 2008)
988sh	0,42	0,40	0,36	-	-	Ligações vinílicas (TOLEDANO et al., 2010b)
832m	0,24	0,38	0,31	0,16	0,22	Deformação C-H fora do plano em anéis de p-hidroxifenila (TOLEDANO et al., 2010b)

Tipos de bandas: vs-muito forte; s-forte; m-média; w-fraca; sh-ombro

Fonte: O autor (2016)

A comparação das intensidades relativas entre L1 e suas Frações evidencia que, no fracionamento, as frações obtidas são separadas devido ao conjunto de suas diferenças estruturais. A Figura 16 exemplifica um fragmento de lignina contendo os três monômeros conectados pelas ligações β -O-4, a mais frequente entre os tipos de ligações existentes nas ligninas. As letras minúsculas indicam onde ocorrem as vibrações que diferenciam as frações. A banda em 1032 cm^{-1} varia de intensidade entre L1, E2, E3 e E4 (a). As banda em 832 cm^{-1} , devido a unidades p-hidroxifenila (b), e em 1268 cm^{-1} , devido a respiração do anel de guaiacila (c), são mais intensas em E2 que nas demais frações. A banda em 1268 cm^{-1} chega a ser mais forte que em L1.

Figura 16 – Fragmento de lignina contendo os três monômeros HGS conectados por ligações β -O-4, a mais frequente das ligações existentes nas ligninas.



Fonte: o autor (2016)

A banda em 1464 cm^{-1} , deformação assimétrica de C-H em metil e metileno é mais intensa em E3 e E4 que em E2 (d). A última fração extraída, E4, apresenta um espectro muito similar a lignina L1 inicial. Apesar disso, é possível observar diferenças entre as bandas em 2850 cm^{-1} (d) e 1032 cm^{-1} , mais fortes em E4 que em L1.

Essas observações mostram que os solventes separaram frações apresentando diferenças estruturais, o que se reflete nas propriedades físico-químicas das frações como será mais discutido adiante.

4.2.2. Determinação de ésteres aromáticos e alifáticos

Glasser e Jain (1993) utilizaram a absorvância no infravermelho para determinar os ésteres existentes na lignina através das bandas de absorção em 1765 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} . Estas duas bandas são atribuídas aos grupos alcanoxis aromáticos (1765 cm^{-1}) e alifáticos (1740 cm^{-1}), respectivamente. Adicionalmente, a banda em 1510 cm^{-1} , relativa a expansão e contração (respiração) do anel aromático, é usada para estimar as quantidades de alcanoxis aromáticos e alifáticos. Portanto, a intensidade relativa dessas bandas permite estimar, comparativamente, as quantidades destes grupos presentes nas ligninas e suas Frações estudadas.

A Tabela 3 resume os dados comparativos das razões entre absorvância das bandas em $(A_{1765})/(A_{1740})$, $(A_{1765})/(A_{1510})$ e $(A_{1740})/(A_{1510})$, para a lignina L1 e suas Frações E2, E3 e E4, bem como para a lignina L2.

Tabela 3 - Resultado da relação entre bandas indicativas da presença de ésteres aromáticos e alifáticos.

ABSORVÂNCIA NORMALIZADA			
Amostras	Relação entre ésteres aromáticos e alifáticos $(A_{1765})/(A_{1740})$	Ésteres aromáticos $(A_{1765})/(A_{1510})$	Ésteres alifáticos $(A_{1740})/(A_{1510})$
L1	0,60	0,33	0,56
E2	0,62	0,37	0,60
E3	0,59	0,34	0,57
E4	0,57	0,36	0,64
L2	0,52	0,23	0,44

Fonte: o autor (2016)

Nos materiais estudados, os ésteres alifáticos aparecem em maior quantidade que os aromáticos. As Frações E2, E3 e E4 apresentam aproximadamente as mesmas quantidades de ésteres aromáticos e alifáticos da lignina de bagaço (L1) que as originou pelo fracionamento. Em L2, essas quantidades desses ésteres são menores, mas a proporção entre aromáticos e alifáticos é quase igual a L1 e Frações. Na Tabela 4, os dados da Tabela 3 foram transformados em diferença percentual de L1 e sua Frações E2, E3 e E4, em relação a L2 ($d\% (L1 \text{ ou Fr})/L2$), pela equação 8.

Tabela 4 – Diferença percentual entre as absorvâncias relativas da Tabela 3 da quantidade de ésteres totais, aromáticos e alifáticos presentes em L1 e suas Frações em relação a L2.

Quanto difere de L2?	(d% (L1 ou Fr)/L2)) na relação entre ésteres aromáticos e alifáticos (A1765)/(A1740)	(d% (L1 ou Fr)/L2)) Ésteres aromáticos (A1765)/(A1510)	(d% (L1 ou Fr)/L2)) Ésteres alifáticos (A1740)/(A1510)
L1	16%	47%	27%
E2	20%	65%	37%
E3	14%	48%	30%
E4	10%	61%	47%

Fonte: o autor (2016)

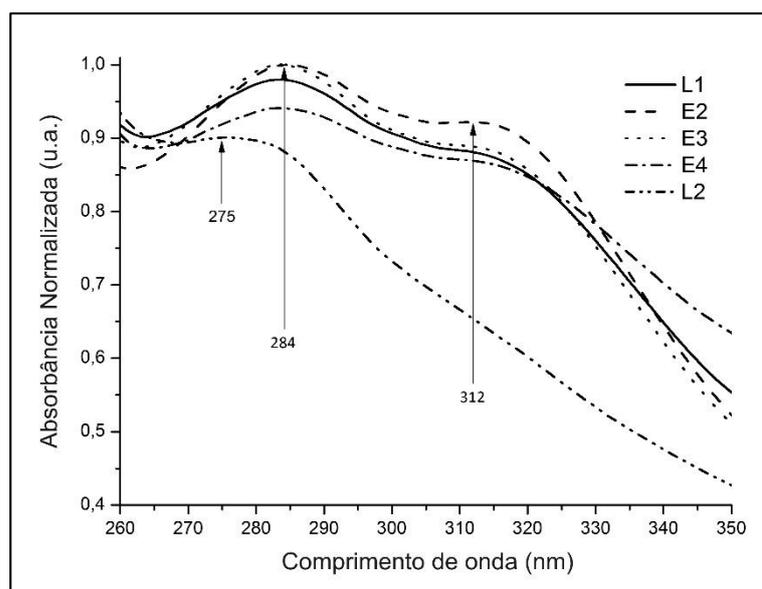
$$d\%(L1 \text{ ou } Fr/L2) = \frac{[(\text{valor relativo } L1 \text{ ou } Fr) - (\text{valor relativo } L2)]}{(\text{valor relativo } L2)} \cdot 100 \quad (8)$$

A lignina L1 contém uma maior quantidade de ésteres aromáticos e alifáticos que a L2. O processo de fracionamento concentra quantidades variáveis destas estruturas em algumas frações (p.ex. E2) mais que em outras (E3). As Frações E2 e E4 apresentam maior quantidade de ésteres aromáticos que a L2, e adicionalmente, a Fração E4 também engloba uma maior quantidade de ésteres alifáticos que a lignina L2. Estas diferenças nas estruturas confirmam que o processo de fracionamento além de selecionar pela massa molar, também separou pela presença e concentração de determinados grupos na cadeia.

4.2.3. Espectroscopia no UV-VIS

Os espectros de absorção no UV-VIS das ligninas L2, L1 e das Frações de L1, E2, E3 e E4, foram obtidos em DMSO e em solução aquosa alcalina. Em DMSO (Figura 17), os espectros de L1 e Frações E2, E3 e E4 apresentam duas bandas características de absorção: em 284 nm e 312 nm.

Figura 17 - Espectros de absorção UV-VIS de L1 e Frações, e L2, obtidos na concentração de 0,02% p/v em DMSO.

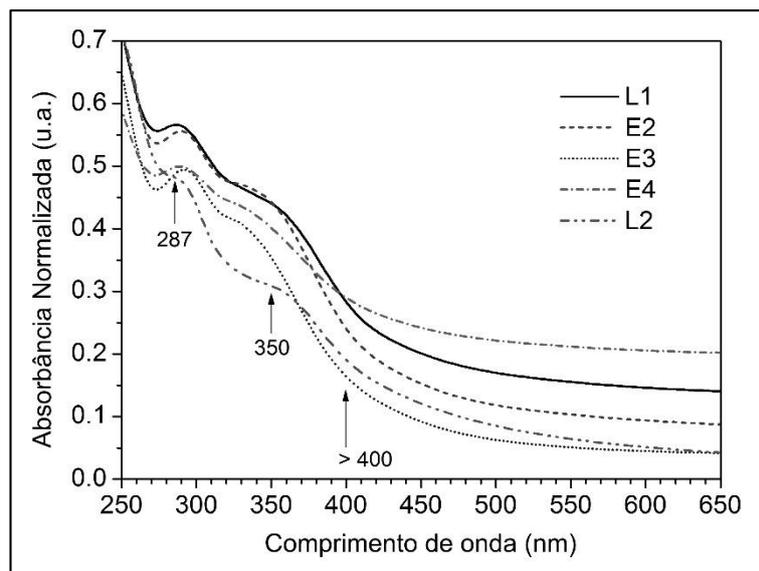


Fonte: o autor (2016)

A lignina L2 apresenta uma banda intensa em 275 nm e outra banda mais fraca em 312 nm, provavelmente sobreposta pela banda de 275 nm que é mais forte. A absorção normalizada máxima observada em 284 nm está relacionada (WANG; XU; SUN, 2010) a absorção pelas hidroxilas fenólicas conjugadas a grupos α -carbonilas, ligações vinílicas (C=C) ou grupos bifenila, enquanto que a absorção a 312 nm está associada com a presença de ácidos hidrocínâmicos. Esta interpretação é similar às propostas por outros autores (SCALBERT et al., 1986; SUN; LU; SUN, 2001; XU et al., 2008). Scalbert e colaboradores (1986), por exemplo, descrevem espectros de lignina que apresentam dois picos proeminentes: em 276-279 nm associado a grupos fenólicos não conjugados; e entre 310-316 nm associado a grupos fenólicos conjugados presentes em ácidos p-coumárico e ferúlico.

Em meio alcalino as duas bandas citadas são melhor resolvidas para todos os espectros (Figura 18) (SCHIMIDT, 2009).

Figura 18 - Espectros de absorção UV-VIS de L1 e Frações E2, E3 e E4 de L1, e L2 (meio alcalino, concentração de 0,02% p/v em solução aquosa de NaOH a 10% p/v).



Fonte: o autor (2016)

O meio aquoso alcalino foi usado para aumentar a separação entre os picos das absorções máximas características das ligninas, que passam a surgir em todos os espectros na faixa de 287 nm e 350 nm. Os picos no espectro de L2 estão deslocados para o azul, sugerindo que sua estrutura é menos conjugada do que L1. Tal resultado estando em consonância com os resultados observados nos espectros de FTIR, indica a ausência em L2 de quantidades significativas de grupos vinílicos conjugados com anéis aromáticos. Os grupos vinílicos, assim como os alquil-éter, são parte da conexão entre os anéis benzênicos presentes na estrutura das ligninas (DIMMEL, 2010; PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993).

A Tabela 5 mostra a absorbância normalizada para L2, L1 e Frações E2, E3 e E4 de L1 em meio alcalino. Como esperado, L1 e suas Frações têm uma maior absorbância que L2 no comprimento de onda de 350 nm. Este fato pode ser explicado pelo alto conteúdo de ácidos hidrocínâmicos associados, comum em gramíneas (SCHIMIDT, 2009). Uma absorção contínua acima de 400 nm é observada para L2 e L1, e para as Frações E2, E3 e E4 (Figura 18). Nota-se que L1 absorve fortemente acima de 400 nm, enquanto que, L2 apresenta uma absorção mais fraca e qual se torna desprezível em comprimentos de onda superiores a 600 nm.

Tabela 5 – Absorbância normalizada das bandas principais para L1, L2 e Frações E2, E3 e E4 de L1 para a concentração de 0,02% p/v (meio alcalino: NaOH 10%).

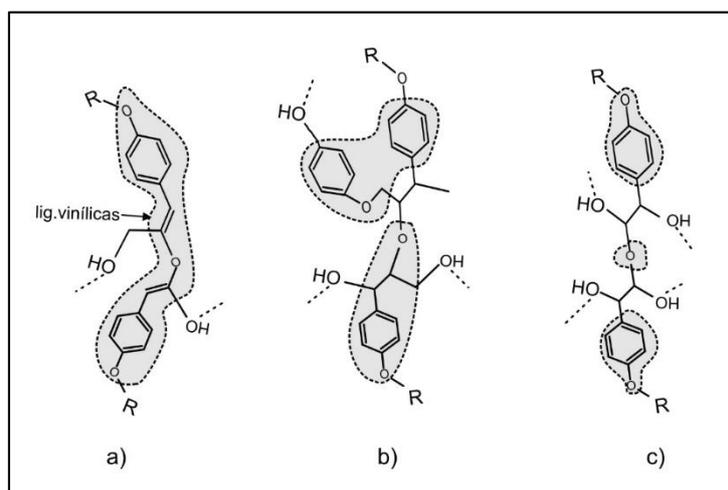
Amostra	Absorbância Normalizada	
	287 nm	350 nm
L1	0,566	0,445
E2	0,556	0,458
E3	0,494	0,411
E4	0,500	0,433
L2	0,482	0,305

Fonte: o autor (2016).

A Fração E4 apresenta a mais forte absorção na faixa de comprimentos de onda acima de 400 nm, enquanto a Fração E3 e a lignina L2 apresentam absorções iguais nesse intervalo. Tais resultados mostram uma clara diferença entre L1, L2 e nas Frações E2, E3 e E4 de L1. A absorção em comprimentos de onda acima de 400 nm é atribuída a presença de bifenilas e outros grupos aromáticos conjugados, os quais tornam as estruturas das ligninas mais rígidas (SCHIMIDT, 2009; XU et al., 2008). Esses resultados são consistentes com a alta solubilidade de E2, E3 e L2 com estruturas químicas menos rígidas. E também com a baixa solubilidade de L1 e E4, devido as estruturas químicas mais rígidas.

A Figura 19 exemplifica algumas possibilidades estruturais de uma união entre duas p-hidroxifenilas.

Figura 19 – Exemplo de estruturas formadas pela junção de duas p-hidroxifenilas, com insaturações (a), com conexões com outros anéis aromáticos (b) e com ligações saturadas (c). A estrutura (a) é mais conjugada e menos flexível. A estrutura (b) é menos conjugada, mais pesada, e menos flexível. A estrutura (c) é menos conjugada e mais flexível. R = Lignina, alquilas ou arilas. (---) = lig. Hidrogênio.



Fonte: o autor (2016)

Pode ser observado que a inexistência de ligações insaturadas origina estruturas químicas com maiores possibilidades de rotação, conseqüentemente mais flexíveis (Figura 19c). A existência de ligações insaturadas promove a conjugação, absorvendo em maiores comprimentos de onda, mas restringe a capacidade de rotação dos segmentos e torna a estrutura como um todo, menos flexível.

A quantidade de ligações de hidrogênio também é importante, contribuindo para restringir mais o movimento das cadeias (KADLA; KUBO, 2004). Essas características das estruturas afetam a capacidade de fluir das cadeias, de estocar energia por deformação, de se enovelar em torno de outras cadeias, e de dissipar energia por atrito, todos fatores que influenciam a mobilidade das macromoléculas em fluxo. A flexibilidade das estruturas macromoleculares é uma necessidade para que aconteça o enovelamento entre as cadeias, e afeta a fiabilidade da Fração (KADLA; KUBO, 2004).

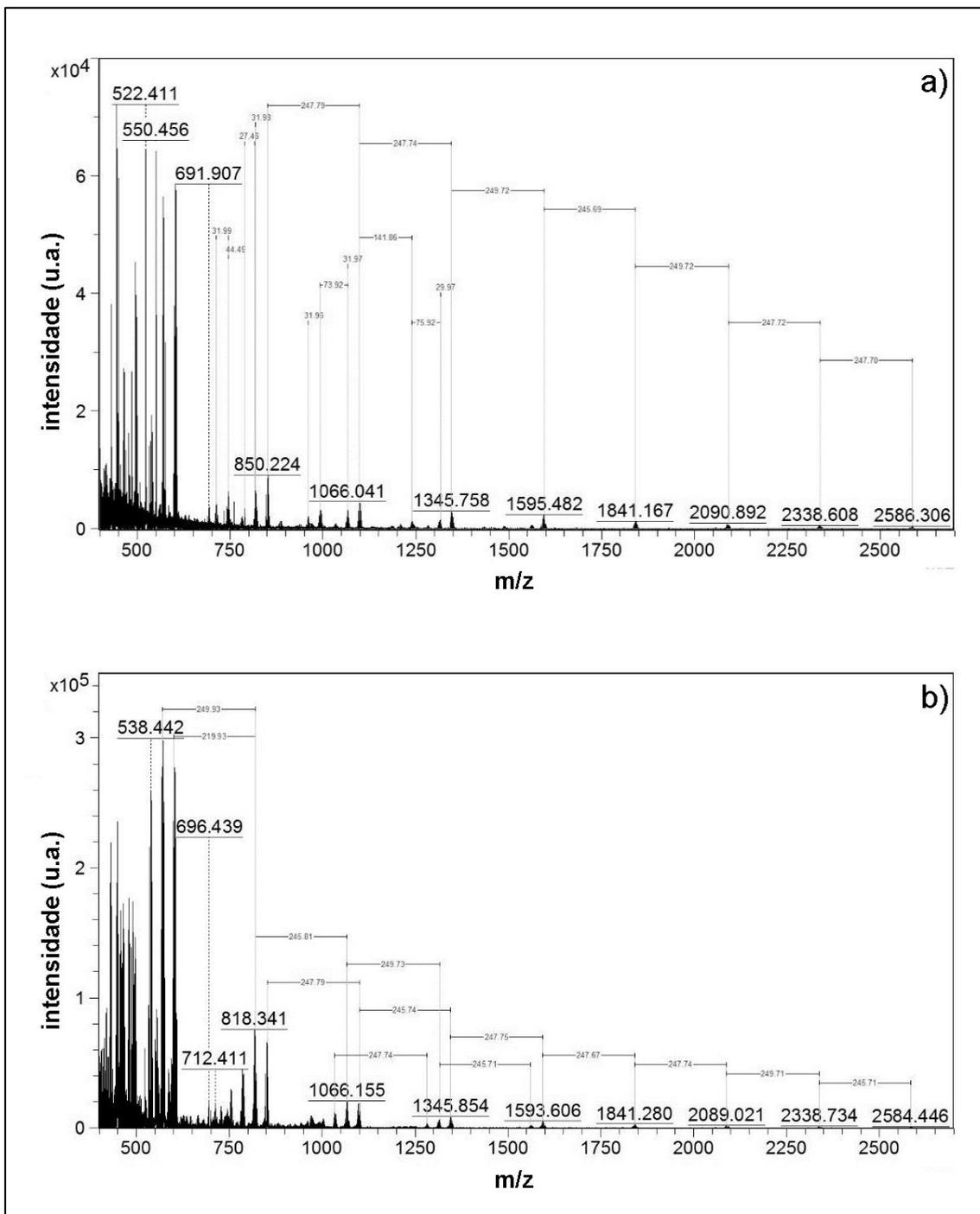
4.2.4. Espectrometria Maldi-TOF

4.2.4.1. As ligninas L1 e L2

A Figura 20 apresenta os espectros de L1 (a) e L2 (b) no intervalo entre 400 e 2700 Da. Para ambas as ligninas, foi necessário elevar até 3000 tiros de laser para obter suficiente intensidade e boa relação sinal/ruído, especialmente, nos fragmentos com massas molares maiores.

Cada espectro apresenta duas sequências de picos com intensidades diferentes. Uma sequência principal de fragmentos de massa de L1 separados por 248 Da entre si, e mais facilmente observável acima de 1600 Da, onde não sofrem a interferência dos picos devido a matriz DHB. As intensidades desses fragmentos de massa vão desde 9000 u.a. em 850 Da até 500 u.a. em 2586 Da. Outra sequência secundária de fragmentos de massa entre 800 e 1600 Da surge como picos intermediários separados por 32 Da e 74 Da aproximadamente, em relação a sequência principal. Essa sequência secundária apresenta intensidades consideráveis, como 6000 u.a. para 744 Da, 5000 u.a. para 992 Da e 5000 u.a. para 1066 Da, o que não pode ser ignorada.

Figura 20 – Espectros de massa das ligninas de bagaço de cana - L1 (a) - e de eucalipto derivada do processo Kraft – L2 (b).

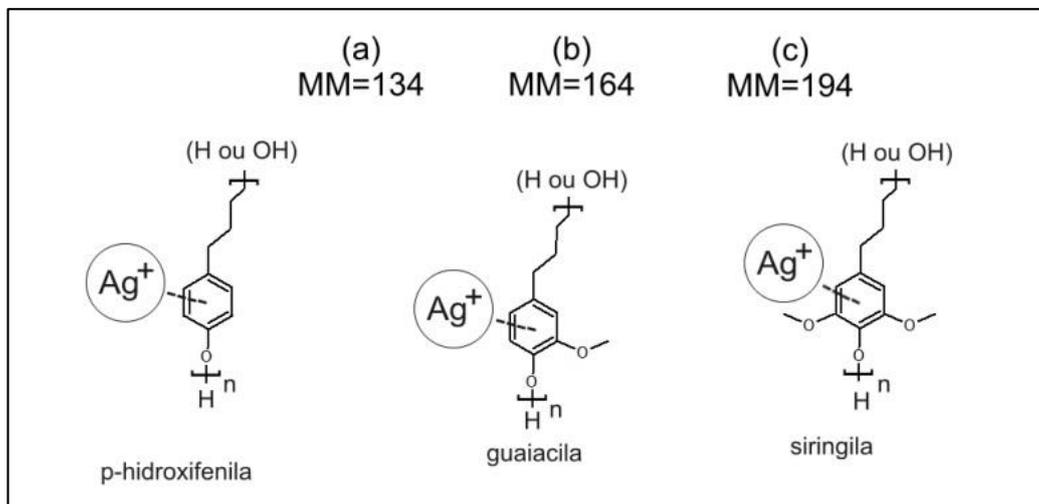


Fonte: o autor (2016)

A presença dessa segunda seqüência de fragmentos de massa confirma que as macromoléculas presentes nas ligninas possuem estruturas diferentes (LIANG, 2010).

Na Figura 21, observamos que os grupos químicos derivados dos monômeros fenil-propanóides da lignina apresentam massas molares inferiores no intervalo apresentado.

Figura 21 – Grupos químicos derivados dos monômeros das ligninas e suas massas molares como unidades monoméricas: a) p-hidroxifenila, b) guaiacila e c) siringila.

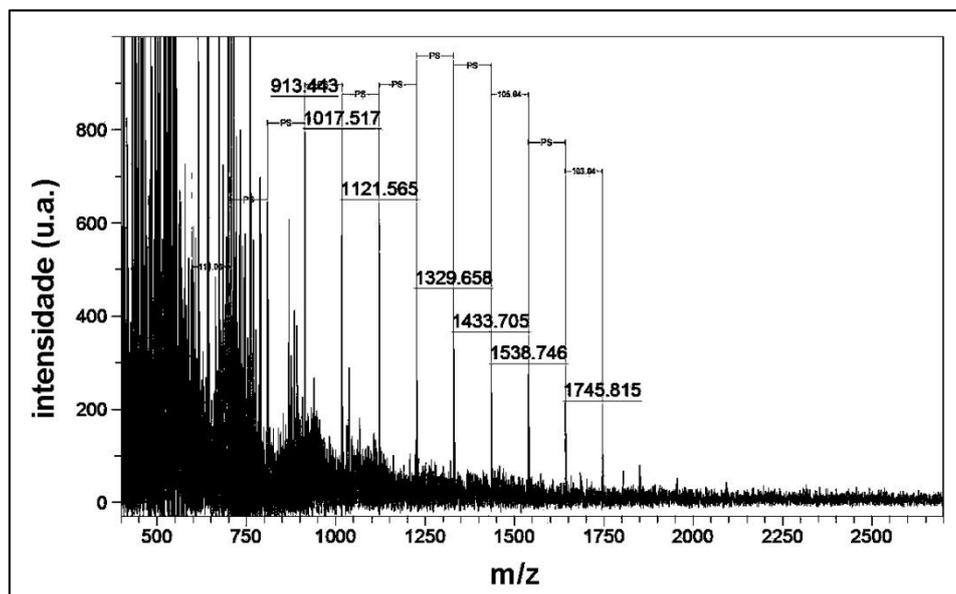


Fonte: o autor (2016)

A literatura afirma que o cátion Ag^+ do agente cationizante usado complexa com anéis aromáticos do poliestireno (HILLENKAMP; PETER-KATALINIC, 2007:p251). Porém, isto não significa que o íon prata está presente nos fragmentos de massa da lignina. Nos experimentos realizados com o padrão de Poliestireno (PS) da Viscotek com 1000 Da (Figura 22), os fragmentos aparecem separados por apenas 104 Da, exatamente a massa correspondente ao do monômero do PS. Então a complexação não inclui no intervalo de massa os valores da massa do cátion usado.

Por outro lado, a lignina de eucalipto derivada do processo Kraft, L2 apresenta uma sequência principal de fragmentos de massa com distribuição muito mais estreita (Figura 29-b). Apesar dos espectros parecerem similares, as massas dos fragmentos maiores se apresentam com uma intensidade muito menor em L2 que em L1, concentrando fragmentos de menor massa molar. Esta sequência principal de picos apresenta uma separação média de 247 Da. Em L2, também acontece uma sequência secundária de fragmentos de massa com maior diversidade de intervalos. É possível observar fragmentos separados por 16 Da e 32 Da em relação a sequência principal.

Figura 22 – Espectro de massa do padrão de poliestireno da Viscotek com 1000 Da, com fragmentos separados de 104 Da, característico do monômero de estireno.



Fonte: o autor (2016)

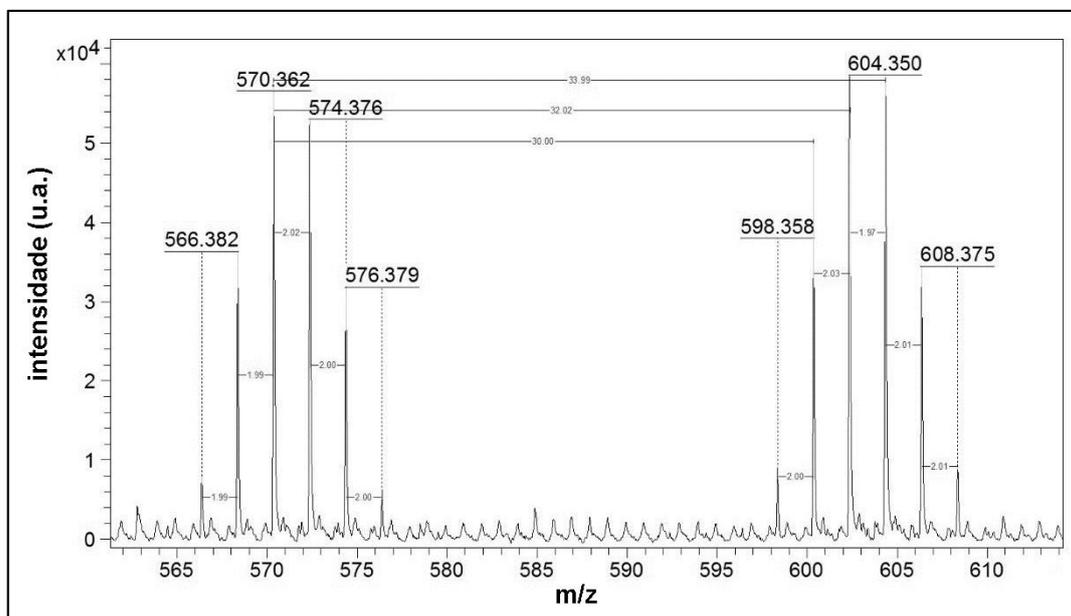
Tanto em L1 quanto em L2, estas diferenças de massa para as sequências secundárias (16 Da e 32 Da) aparecendo com uma intensidade menor mas ainda significativas, sugerem que são macromoléculas com diferenças estruturais que compõem as ligninas. Por exemplo, uma hidroxila (-OH:17 Da) ou uma metila (-CH₃:15 Da) a mais ou a menos, vai gerar uma diferença na massa média de 16 Da entre dois fragmentos. Se existirem acilas (-COOH: 33 Da - obs: sem contar o carbono) ou metóxilas (-OCH₃: 31 Da), isto justificaria as sequências secundárias com 32 Da de diferença.

Outra característica que se repete tanto em L1 quanto L2, é que cada pico relatado para as duas sequências (principal e secundária) aparece como um agrupamento de até 8 picos separados por 2 Da, vizinhos e com menor intensidade (Figura 23).

Essa diferença de massa sugere duas possibilidades. Primeiro, a existência de 2 hidrogênios a mais ou a menos na estrutura das cadeias, com menor presença de

ligações insaturadas. A presença eventual de insaturações na porção alquílica dos monômeros remove dois hidrogênios.

Figura 23 – Detalhe ampliado do espectro de massa de L1, região entre 560 e 620 Da, apresentando os picos da sequência secundária separados por 32 Da, mas com agrupamentos separados por 2 Da.



Fonte: o autor(2016)

Resumindo, as ligninas L1 e L2 apresentam espectros de massa com significativas diferenças nas suas distribuições.

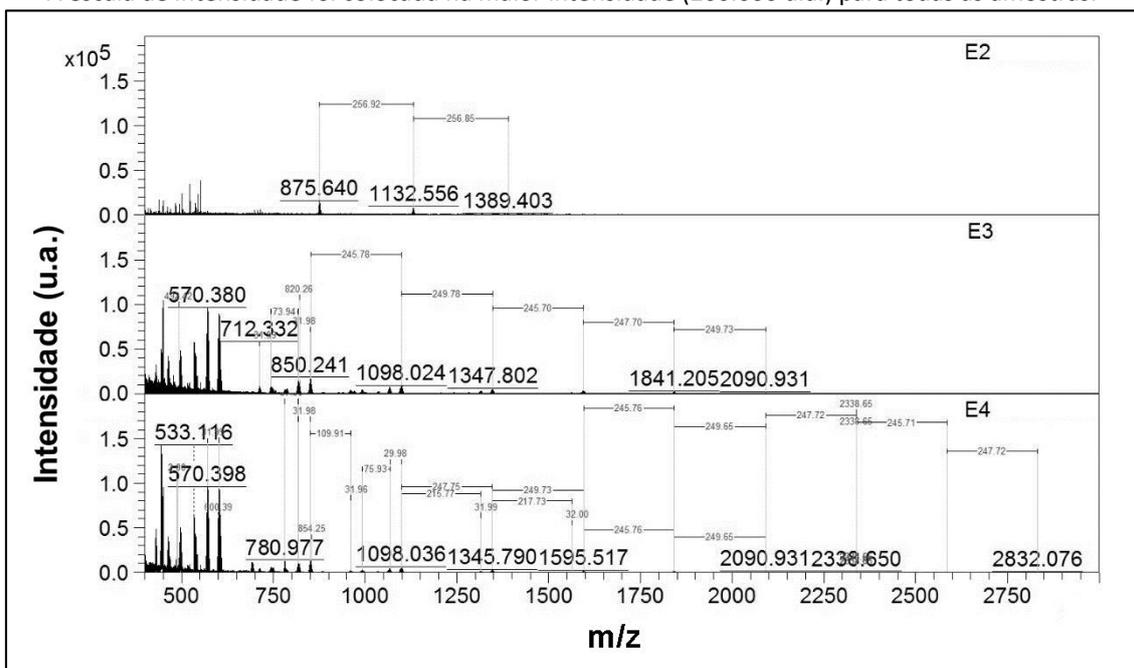
4.2.4.2. As Frações E2, E3, e E4 de L1

A Figura 24 apresenta os espectros de massa das Frações E2, E3 e E4 extraídas de L1, no intervalo entre 400 e 2700 Da.

A Fração E2 apresenta apenas uma sequência principal de picos e em menor número. A separação dos fragmentos também é maior, 257 Da, sugerindo cadeias com maior presença de guaiacilas e siringilas, elevando a massa molar média dos fragmentos. A ausência de uma sequência secundária de picos sugere que a primeira etapa do processo de extração é mais específico que as demais, afetando principalmente fragmentos de massa molar menor.

As mesmas observações sobre a presença de duas sequências de picos de fragmentos que aparecem em L1 e L2 são observadas nas Frações E3 e E4 de L1.

Figura 24 – Espectros de massa das Frações E2, E3 e E4 extraídas de L1 no intervalo entre 400 e 2700 Da. A escala de intensidade foi colocada na maior intensidade (200.000 u.a.) para todas as amostras.



Fonte: o autor(2016)

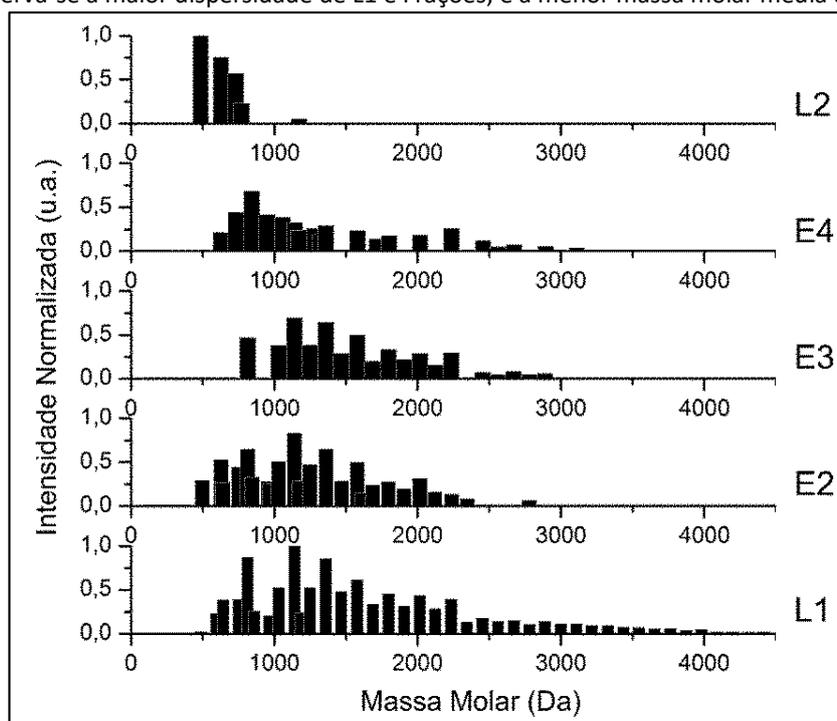
Enfim, as amostras de E2, E3, E4, assim como L1 e L2 apresentaram os mesmos efeitos em seus espectros de massa:

- Grande disparidade na intensidade entre os picos de fragmentos de massa maiores e menores.
- Sobreposição de espectros de estruturas similares mas com pequenas variações de massa.
- A diferença de 247 a 256 Da de massa não pode ser identificada como um dos monômeros possíveis da lignina.

4.2.4.3. Calculando as massas molares médias

O anexo B apresenta a lista das massas dos fragmentos usados para determinar os valores médios para cada distribuição de fragmentos, bem como os cálculos utilizados para obter os valores médios segundo as equações 1 a 3. A Figura 25, compara os espectros normalizados e as diferenças entre as distribuições das massas molares médias.

Figura 25 – Comparação dos espectros simplificados de Maldi-TOF entre L1 e Frações, com L2, onde observa-se a maior dispersidade de L1 e Frações, e a menor massa molar média de L2.



Fonte: autor(2016)

A Tabela 6 resume os valores obtidos de massa molar média (Mn e Mw) e DPM para L1, L2, E2, E3 e E4.

Tabela 6 – Massa molar média numérica (Mn), em massa (Mw) e dispersidade (DPM) para L1 e Frações, e L2.

	<i>L1</i>	<i>E2</i>	<i>E3</i>	<i>E4</i>	<i>L2</i>
Mn	1669	1243	1544	1319	712
Mw	2219	1561	1891	1733	779
DPM	1,33	1,26	1,22	1,31	1,09

Fonte: o autor (2016)

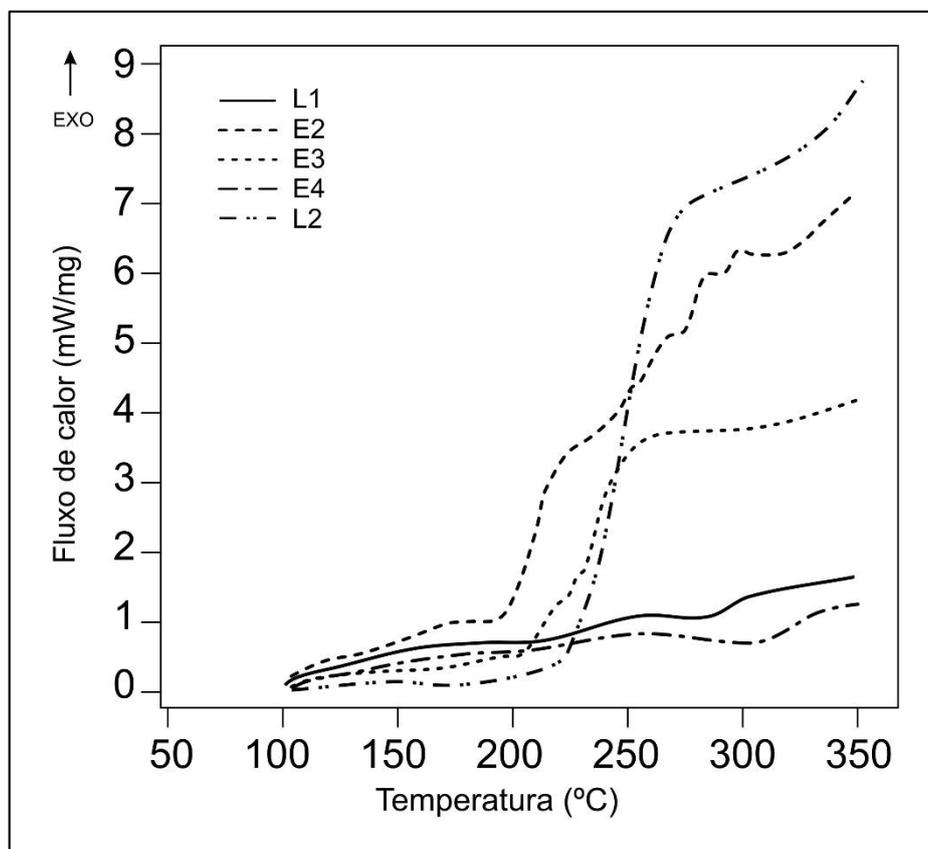
Desses resultados, percebemos que as massas molares de L1 são maiores que de suas Frações, e que a dispersidade de L1 é mais ampla que as demais. As massas molares e a distribuição de L2 é menor e mais estreita, respectivamente, que as encontradas em L1 e em suas Frações. As diferenças entre as Frações são praticamente insignificantes e não justificam isoladamente as diferenças na solubilidade, propriedades térmicas e viscosidade. No entanto, essas propriedades variam tão significativamente que sugerem uma combinação de efeitos devido a

massa molar/distribuição e as diferenças estruturais observadas no *Maldi*, mas também através do FTIR e UV-VIS.

4.2.5. Análise térmica

A Figura 26 apresenta os termogramas de L2 e L1 com suas Frações.

Figura 26 – Termogramas de L2, L1 e Frações.



Fonte: o autor (2016)

O processo termodegradativo das ligninas não ocorre com uma única reação, mas com várias ocorrendo, simultaneamente, e que variam conforme a composição química presente (BREBU; VASILE, 2010). As diferenças nos termogramas indicam que a composição das Frações E2 e E3 se aproxima mais da lignina L2 que da L1. A Fração E4 por sua vez, tem um termograma muito parecido com a lignina L1. A fusão não é claramente visível como um pico endotérmico bem definido, mas apenas ocorre o amolecimento seguido de degradação. A temperatura onde o amolecimento ocorre é denominada temperatura de amolecimento (T_a).

Assim, na análise térmica podemos observar também a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de amolecimento (T_a), as temperaturas do início da degradação (T_{di}) e de término (T_d). Alguns desses eventos só podem ser determinados apenas com o uso da primeira derivada das curvas de DSC. A transição vítrea, por exemplo só é possível ser determinada assim, através das sutis modificações endotérmicas da linha de base.

A Tabela 7 resume os eventos térmicos determinados por TGA e DSC.

Tabela 7 – Eventos térmicos determinados por DSC (T_g , T_a e T_{di}) e por TGA (T_d , e percentual do carbono após 900°C).

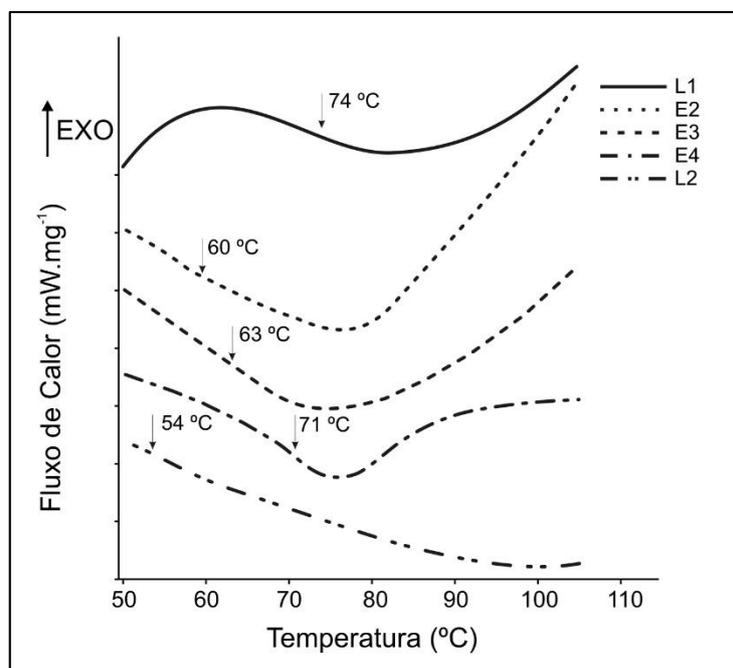
Amostra	Temp. Trans. Vítrea T_g (°C)	Temp. de Amolec. T_a (°C)	Temp. de início da degrad. T_{di} (°C)	Temp. de degrad. T_d (°C)	Carbono residual a 900 °C (%)
<i>L1</i>	74	185	292	354	48
<i>E2</i>	60	157	206	356	35
<i>E3</i>	63	161	223	345	40
<i>E4</i>	71	177	331	369	45
<i>L2</i>	54	170	226	369	41

Fonte: o autor(2016)

Acontece uma ordem crescente de T_g para as amostras de $L2 < E2 < E3 < E4 < L1$. A T_g foi obtida no ONSET (início) da primeira alteração endotérmica da linha de base e está indicada na Figura 27. Os resultados foram obtidos pelo processamento automático gerado pelo software Proteus do fabricante Netzsch. A T_g está sempre relacionada à energia necessária para permitir a mobilidade dos segmentos (FERRY, 1980). Quanto menor a T_g , menos energia térmica é necessária para que a estrutura permita o início do movimento dos segmentos monoméricos.

Essa mobilidade dos segmentos depende da flexibilidade da estrutura e do menor número de restrições físicas a sua movimentação, como ligações de hidrogênio, interação de dipolo, ramificações ou existência de estruturas aromáticas conjugadas ou mais rígidas.

Figura 27 – Fluxo de calor em função da temperatura para as ligninas L1 e Frações, e L2, com indicação da temperatura de transição vítrea (T_g) no primeiro evento endotérmico.



Fonte: o autor(2016)

Considerando que os dados de FTIR sugerem que E2 é mais rica em metilas e metilenos que são estruturas mais flexíveis, a T_g a um valor de temperatura menor confirma que as estruturas são mais livres e acomodam mais facilmente a energia térmica fornecida durante a transição. Como foi observado, L2 possui uma massa molar média menor que E2, o que já favorece uma mobilidade segmental maior e justifica a T_g em valores ainda menores que E2 (FERRY, 1980). As demais Frações E3 e E4, assim como L1, apresentam valores de T_g superiores a E2 e L2, confirmando que suas macromoléculas apesar de possuírem massas molares muito próximas, sofrem influência dos grupos químicos existentes na sua estrutura que dificultam a mobilidade das cadeias.

Nenhuma dessas estruturas, ligninas e frações extraídas, possuem um evento endotérmico de fusão bem determinado (Figura 26). Acima de T_g e com o aumento da temperatura, as amostras amolecem gradativamente numa temperatura de

amolecimento (T_a) entre 150 e 190 °C na ordem crescente $E2 < E3 < E4 < L1$. L2 amolece numa T_a entre E3 e E4 (Tabela 7).

Após este amolecimento, ocorre um lento processo degradativo exotérmico (T_{di}) que inicia em torno de 205 a 330 °C que segue uma ordem $E2 < E3 < L1 < E4$ e com L2 entre L3 e L1. Acontece uma inversão entre E4 e L1. E4 é uma fração de L1 sem os componentes mais flexíveis extraídos em E2 e E3, deixando um resíduo de cadeias de estrutura mais complexa e rígidas que exigem mais energia térmica para início da degradação.

Assim, as ordens crescentes de T_{di} e T_a sugerem que os primeiros solventes extraem frações com estruturas menos complexas e mais flexíveis, concentrando nas últimas frações as estruturas mais complexas como as contendo muitas ramificações e reticulações (*crosslinks*).

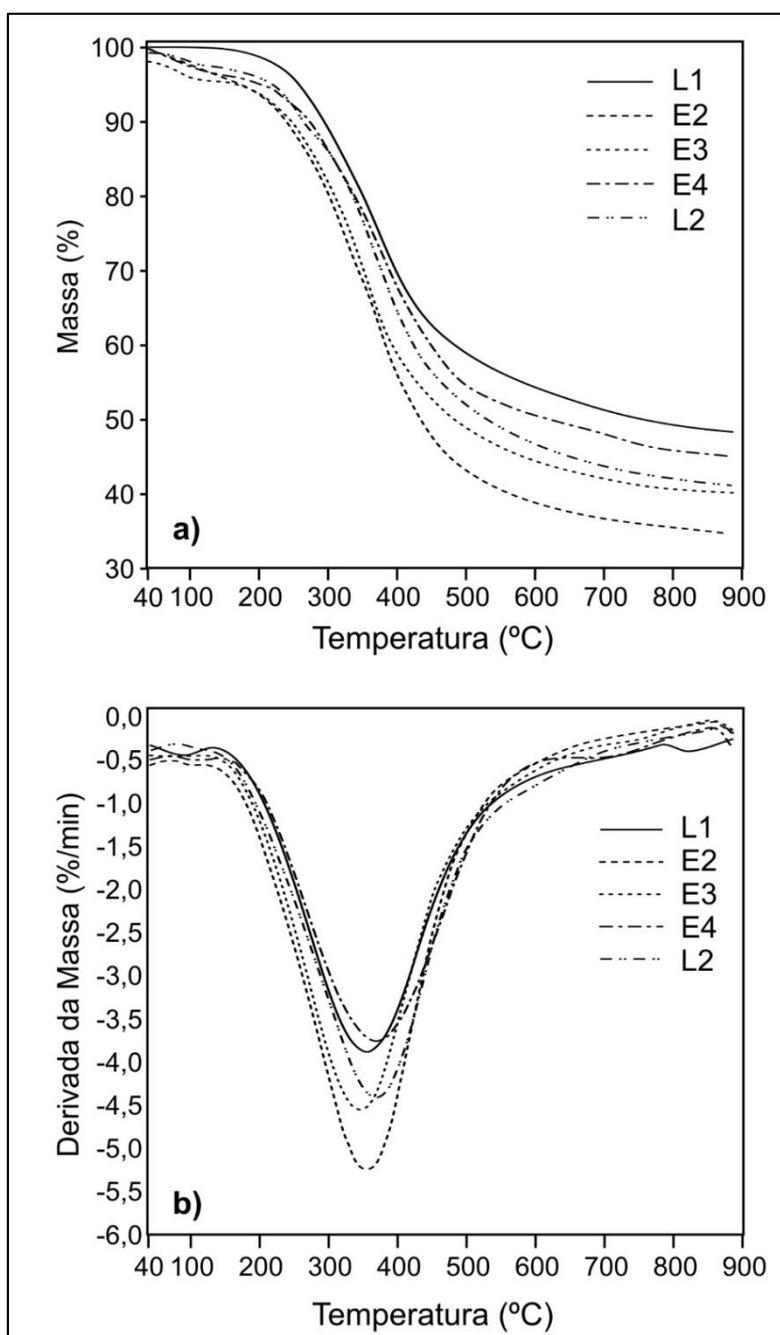
O ponto de degradação de L1 e Frações, e L2 foi determinado pelo onset nas curvas de perda de massa por análise termogravimétrica – TGA (Figura 28). As Frações E2, E3 e E4 apresentam temperaturas iniciais de degradação crescentes. A avaliação da curva derivada (DTG) confirma que não existe um processo de fusão característico em nenhum dos materiais testados, mas um processo de amolecimento, imediatamente seguido pelo início da degradação.

O mínimo na curva da derivada da curva de perda de massa (DTG) indica a inversão da taxa de perda de massa durante os experimentos. Isso é convencionalmente como a temperatura de degradação da ligninas (EL-SAIED; NADA, 1993; TEJADO et al., 2007). Nos experimentos realizados todas as Frações apresentaram valores entre 354 e 369 °C, mas, não seguem uma ordem relacionada com a complexidade das macromoléculas ou massa.

O processo degradativo das ligninas envolve uma boa quantidade de reações entre os grupos químicos presentes nas suas cadeias, levando a uma variedade de valores de temperaturas de degradação. A literatura reporta que a degradação das ligninas de eucalipto do processo soda e *softwood* do processo Kraft ocorrem entre 150 e 900 °C em diversas etapas, que variam conforme a composição química da

lignina. Até 200 °C, a lignina desidrata completamente. Entre 150 e 300 °C, ocorrem as cisões das ligações alfa e beta aril-alquil-éter. A partir de 300 °C, as cadeias alifáticas ligadas a anéis aromáticos se separam. E por último, as ligações carbono-carbono das unidades estruturais da lignina ocorrem entre 370 até 450 °C (AWAL; SAIN, 2011).

Figura 28 – Perda de massa em função da temperatura para L1 e Frações, comparadas com L2. Teor de carbono residual (a) e temperatura média de degradação (b).



Fonte: o autor (2016)

Tejado et al.(2007) mostraram que a lignina de linho (uma gramínea como a cana-de-açúcar) extraída por método Soda/Antraquinona tem valores semelhantes (356°C),

mas que a lignina de pinho extraída pelo processo Kraft tem um valor bem maior (421°C). Isso indicou que os processos degradativos exigiram mais energia térmica nas ligninas que são mais ricas em ligações C-C. Essas ligações não são clivadas durante os processos de obtenção da lignina.

El-Saied e Nada (1993) estudaram as propriedades térmicas de ligninas de bagaço e talos de algodão, e observaram temperaturas de degradação iniciais entre 250-325 °C e finais acima de 525 °C.

Esses resultados demonstram que as propriedades térmicas da lignina não são constantes e dependem da planta de origem e do processo usado para extrair a lignina. Os resultados apresentados nesse trabalho estão, portanto, condizentes com valores previamente reportados.

Desta forma, as propriedades térmicas das Frações E2, E3 e E4 apontam para diferenças nas estruturas das cadeias existentes. Como as massas molares das amostras são similares, essas diferenças nas propriedades térmicas sugerem um papel importante, desempenhado pelas variações de grupos químicos apontados por FTIR e UV-VIS. Provavelmente, essa variação nos grupos químicos contribui para gerar diferenças no emaranhamento e enrijecimento das macromoléculas.

4.3. Reometria das soluções das frações

4.3.1. As soluções

Inicialmente foram avaliadas por eletrofiação, soluções com concentração entre 25 e 300 mg.mL⁻¹. Apenas essas últimas, com 300 mg.mL⁻¹ apresentaram capacidade de serem processadas por este método. Assim, apenas as soluções com essa concentração foram avaliadas reometricamente.

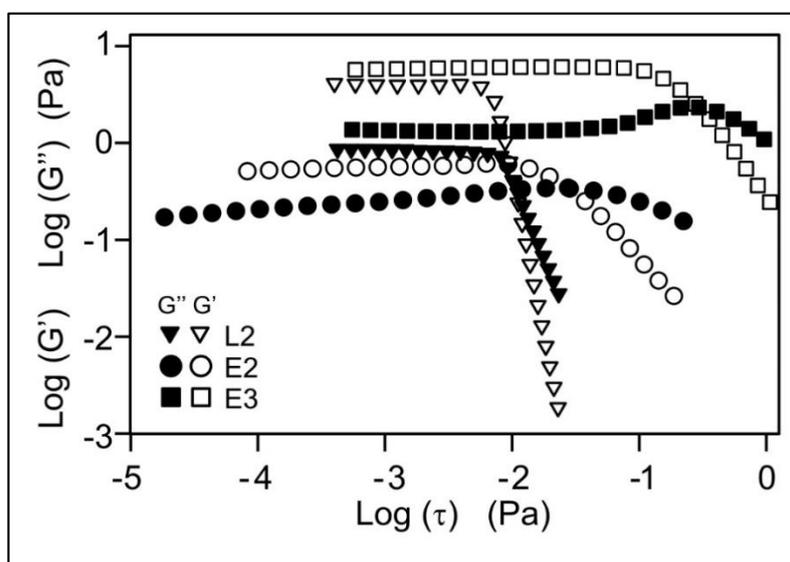
O primeiro aspecto a observar é que foram avaliadas soluções de apenas três amostras (E2, E3 e L2) nessa concentração de 300 mg.mL⁻¹. Não foi possível preparar uma solução de E4 a 300 mg.mL⁻¹ sem ocorrer elevada decantação após o esfriamento da solução, o que impediu sua utilização na eletrofiação. Uma solução de E4 a 100 mg.mL⁻¹ pode ser obtida, mas seu comportamento reométrico diverge das demais

Frações e não pode ser eletrofiada. A solução de L1 a 300 mg.mL^{-1} apresentou uma viscosidade elevada formando uma pasta que não pode ser eletrofiada, e apresentando partículas decantadas quando fria. As soluções das Frações de E2, E3 de L1 e da lignina L2 foram avaliadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}$, e eventualmente a $75 \text{ }^\circ\text{C}$. A Lignina L1 foi avaliada apenas a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Em função da baixa concentração da solução da Fração E4, e da baixa qualidade da solução da lignina L1, esse estudo reométrico focou especificamente nas soluções das Frações E2 e E3 e da lignina L2 usada como referência. Dados das soluções de E4 e da lignina L1 são incluídos eventualmente na discussão devido as limitações impostas pela natureza das soluções desses materiais.

4.3.2. Regime de Viscoelasticidade Linear

Inicialmente, as Frações E2, E3 e a lignina L2 foram utilizados para definir qual deformação seria imposta nos experimentos onde seriam avaliados todos os materiais, de forma a manter a viscoelasticidade em regime linear. A Figura 29 apresenta a variação do módulo de armazenagem e do módulo de perda com a tensão de cisalhamento para as Frações E2 e E3, e a lignina L2. O ponto de cruzamento das curvas de G' e G'' definido pelo ajuste linear para estas soluções ocorre entre 5,6 e 8,8%, ponto terminal do regime linear. Isto definiu 5% como a deformação que precisa ser imposta durante os demais experimentos reométricos.

Figura 29 – Determinação da deformação no regime de viscoelasticidade linear para as Frações E2 e E3 de L1, e para a lignina L2.



Fonte: o autor (2016)

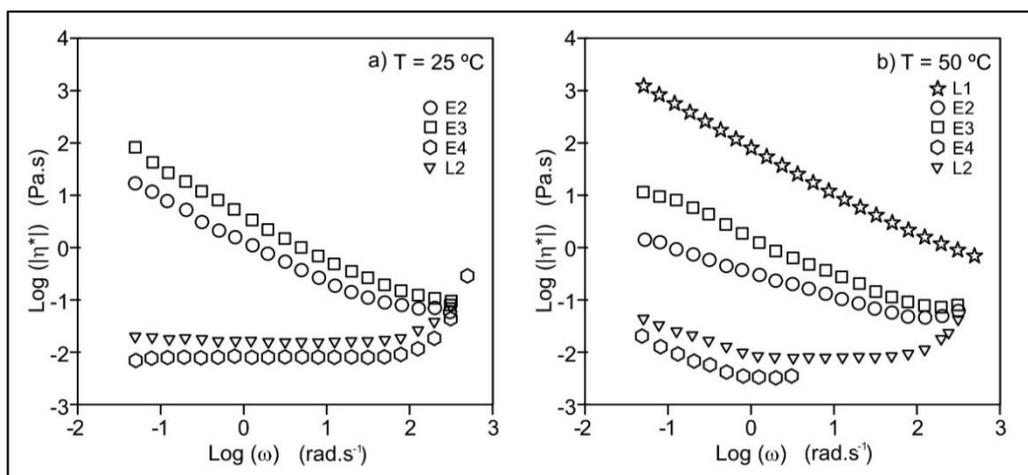
Utilizando esta deformação, foram realizados experimentos visando determinar a viscosidade complexa (η^*) e as propriedades viscoelásticas (G' , G'' e $\tan \delta$) para todas as amostras das Frações E2, E3 e E4, e também L2 e L1.

4.3.3. Curvas de Viscosidade Complexa

As Figuras 30 a e b apresentam as curvas de viscosidade complexa com a variação da frequência angular no intervalo 10^{-2} a 10^2 rad.s^{-1} , para as Frações E2, E3 e E4, e para a lignina L2, em duas temperaturas: a) 25 °C e b) 50 °C. A Figura 30b inclui também a curva para a Lignina L1.

Para ambas as temperaturas, E2 e E3 mostram redução da viscosidade complexa com o aumento do frequência angular. A lignina L1 a 50 °C apresenta uma viscosidade muito mais elevada, mas também apresenta redução dessa viscosidade complexa com o aumento da frequência angular. Por outro lado, em ambas as temperaturas, a Fração E4 e a lignina L2 apresentaram viscosidade muito menor e praticamente constante no mesmo intervalo de frequências angulares. Também é observado que em frequências acima de 10^2 rad.s^{-1} , as Frações E2, E3, E4 e a lignina L2 apresentam aumento da viscosidade com a frequência angular, característica de fluidos dilatantes (*shear thickening*).

Figura 30 – Viscosidade complexa(η^*) em função da frequência angular (ω) para L1 e Frações, e L2.



Fonte: o autor(2016)

Assim, apesar da lignina L2 estar na mesma concentração que as Frações E2 e E3, a lignina L2 se comporta como um fluido newtoniano, enquanto as Frações E2 e E3 apresentam comportamento pseudoplástico.

A redução da viscosidade com o aumento do cisalhamento (*shear thinning*) é descrito como comportamento pseudoplástico (SCHRAMM, 2000), e é explicado pela orientação gerada pelo campo de escoamento sobre os segmentos moleculares. Essa orientação aproxima lateralmente as cadeias, facilita a formação de interações polares intermoleculares e promove a elasticidade da solução (LEE et al., 2004). Isso reduz a entropia do sistema de uma maneira similar ao descrito na teoria cinética da elasticidade da borracha (LYOO et al., 2004). Por outro lado, com o aumento da frequência angular além de um determinado ponto ($\omega > 100 \text{ s}^{-1}$), o tempo de resposta reológica da solução diminui, resultando em aumento da viscosidade no final do intervalo de frequências angulares utilizado.

Dois fatores podem justificar esses comportamentos de L2 em relação as Frações de E2 e E3:

- a) L2 apresenta uma menor massa molar (vide Tabela 6) que reduz as interações por enovelamento físico das cadeias;
- b) Como visto nos resultados de FTIR, L2 apresenta diferenças entre as estruturas químicas presentes, que afetam a quantidade de ligações secundárias como ligação de hidrogênio e interações dipolo-dipolo.

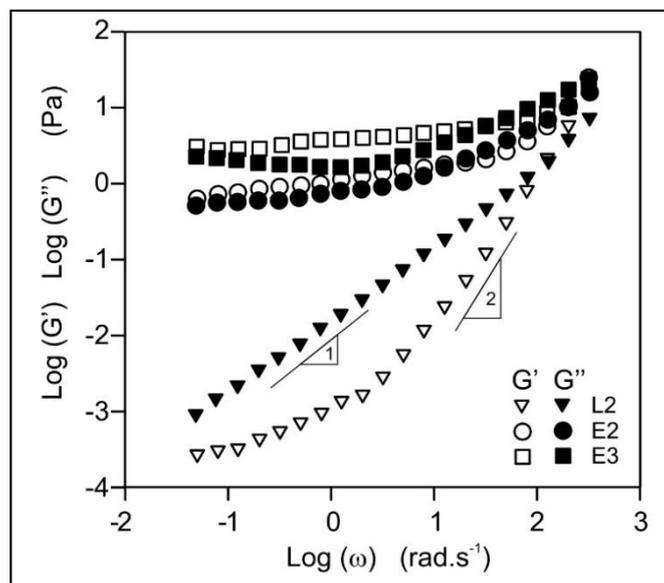
Com menos enovelamento físico e menos ligações secundárias, as cadeias de L2 comportam-se como uma suspensão. Quanto a L4, o fator mais importante é a menor concentração, que reduz as interações intermoleculares e favorece um comportamento de suspensão pelo maior distanciamento das cadeias.

4.3.4. Propriedades viscoelásticas

A Figura 31 apresenta a variação dos módulos de estoque (G') e perda (G'') com a variação da frequência angular no intervalo 10^{-2} a 10^2 rad.s^{-1} , para as Frações E2 e E3, e para a lignina L2, a 25 °C.

Foi observado que G' e G'' das soluções das Frações E2 e E3 são mais elevadas que para a solução de L2. A curva de G' para L2 tem uma inclinação em torno de 2 quando a frequência passa de 1 rad.s^{-1} , enquanto a curva de G'' tem inclinação em torno de 1 em todo o intervalo de frequências avaliado.

Figura 31 – Variação de módulo de estoque e do módulo de perda com a frequência angular para L2, e para as Frações E2 e E3, a 25°C .



Segundo (LEE et al., 2004), soluções homogêneas possuem $G' \approx 2$ e $G'' \approx 1$, e valores muito abaixo disso indicam que as soluções são reologicamente heterogêneas. Enquanto isso, E2 e E3 apresentam a inclinação da curva de G' em valores muito mais baixos, e de G'' próximo de 1 apenas quando a frequência passa de 10 rad.s^{-1} . As mudanças de inclinação nas curvas de G' e G'' indicam que estão ocorrendo transições de fase provocadas pelo cisalhamento.

A resposta viscosa das Frações E2 e E3 observada por G'' , mostra um ligeiro aumento a medida que o cisalhamento aumenta, resultado do aumento do atrito entre as cadeias mais orientadas, que favorece a dispersão de energia como calor (FERRY, 1980; SCHRAMM, 2000).

A existência de pontos de cruzamento (*crosspoints*) entre as curvas de G' e G'' também indicam a existência de microestruturas sendo formadas. Nas soluções das

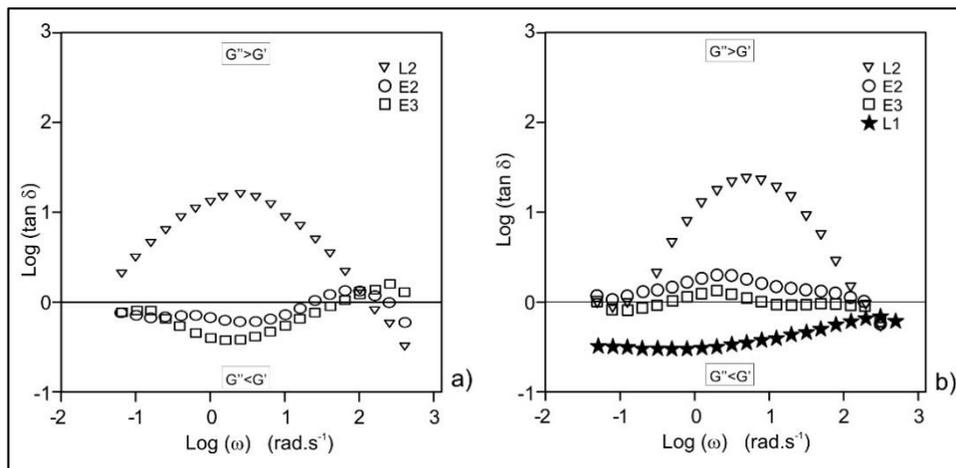
Frações E2 e E3 e da lignina L2, esses pontos de cruzamento ocorrem em frequências diferentes, seguindo a ordem crescente de frequências ($E2 \approx 10 \text{ rad.s}^{-1}$; $E3 \approx 50 \text{ rad.s}^{-1}$; e $L2 > 120 \text{ rad.s}^{-1}$). Como a concentração das soluções é a mesma, o efeito da massa molar menor de L2 fica mais evidente.

Os géis formados pelas ligninas através de ligações de hidrogênio entre as cadeias de lignina e o solvente DMSO (KUBO; KADLA, 2005b; SONG; KIM, 2004) é tanto mais forte quanto a maior for a quantidade de ligações de hidrogênio formadas entre as diversas cadeias e o solvente. Considerando que as soluções das Frações E2 e E3, e da lignina L2 estão na mesma concentração, o comportamento da solução da lignina L2 é sem dúvida devido a menor massa molar e a formação de um gel mais fraco que o observado com as soluções das Frações E2 e E3. Quanto menor forem essas cadeias, menor a formação dessas ligações e mais frágil se apresenta o gel, em termos de resposta elástica e viscosa. Sob orientação forçada pelo cisalhamento em altas frequências as cadeias se aproximam, as ligações de hidrogênio se formam e os efeitos elásticos se tornam mais pronunciados em L2.

O comportamento de transição de fases ao longo do intervalo de frequências usado é melhor observado com o uso das curvas da tangente de perda, $\tan \delta$, especialmente, se avaliados em mais de uma temperatura. As Figuras 32 a e b apresentam as curvas de tangente de perda com a variação da frequência angular no intervalo de 10^{-2} a 10^2 rad.s^{-1} , para as soluções das Frações E2 e E3, e da lignina L2, em duas temperaturas: a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e b) $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 32b inclui também a curva para a Lignina L1(★).

Em linhas gerais, observa-se dois comportamentos distintos entre as soluções das Frações E2 e E3, quando comparados com a lignina L2, a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 32a).

Figura 32 – Variação da tangente de perda com a frequência angular para as Frações E2 e E3, e para a lignina L2, com a variação da temperatura: (a) 25 °C e (b) 50 °C



Fonte: o autor (2016).

As soluções das Frações E2 e E3 apresentam comportamento elástico mais pronunciado ($G' > G''$) até que a frequência angular ultrapasse 10 rad.s^{-1} , quando a resposta viscosa aumenta em função do atrito gerado pela orientação das cadeias moleculares. Acima de 100 rad.s^{-1} , no entanto, a formação de uma microestrutura orientada, novamente faz as soluções de E2 e E3 apresentarem um caráter de sólido com comportamento elástico mais pronunciado e com duas transições sol-gel. O efeito é mais pronunciado na solução da Fração E3 que na solução da Fração E2.

O comportamento dessas soluções das Frações é muito alterado quando a temperatura aumenta até 50 °C (Figura 32b). A solução da Fração E3 passa a exibir três mudanças de fase em frequências mais baixas ($\omega < 0,1 \text{ rad.s}^{-1}$; $\omega < 0,9 \text{ rad.s}^{-1}$; e $\omega \approx 9 \text{ rad.s}^{-1}$), enquanto a solução da Fração E2 se mantém com um comportamento de líquido e só apresenta uma transição de fase acima de 100 rad.s^{-1} .

Já a solução da lignina L2 apresenta um comportamento bem diferente das soluções das Frações E2 e E3. É um comportamento de caráter líquido ($G'' > G'$) e com poucos efeitos elásticos exceto em frequências angulares em torno de $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ e a 50 °C . Não ocorre a formação de microestruturas a 25 °C e em baixas frequências. Quando a frequência ultrapassa os 100 rad.s^{-1} , a orientação das cadeias moleculares providas pelo cisalhamento, aproxima as cadeias e permite o surgimento de efeitos elásticos e de uma microestrutura orientada, fazendo então G' ultrapassar G'' .

Como visto, a solução da lignina L1 foi avaliada a 50 °C e sua curva apresenta um forte caráter de sólido, como era de se esperar por sua natureza pastosa. Ao contrário das soluções das Frações E2 e E3, e da lignina L2, a lignina L1 não apresenta mudança de fase, sugerindo que as microestruturas formadas pelas ligações de hidrogênio em repouso (ou em muito baixas frequências angulares) para as microestruturas orientadas criadas pelo cisalhamento em altas frequências, sem que ocorra uma ruptura visível passando a apresentar $G'' > G'$.

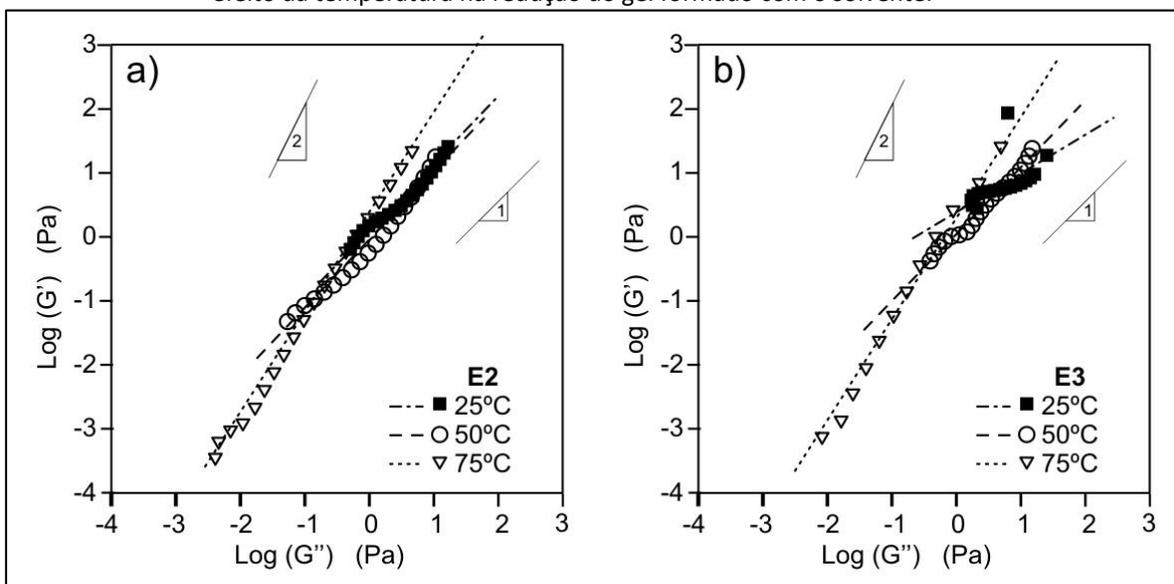
As estruturas físicas do gel de E2 e E3 são desfeitas quando a temperatura aumenta, o que não é observado na solução da lignina L2, porque o aumento da temperatura não afeta significativamente seu comportamento reológico. Como E2, E3 e L2 estão na mesma concentração, mas os grupos químicos presentes em L2 e que favoreçam a formação do gel se apresentarem em baixa concentração, o gel formado não alcançará a mesma estabilidade que é obtida nas soluções das Frações E2 e E3.

Assim, as diferenças na quantidade de grupos químicos identificados por FTIR, UV-VIS devem manifestar seus efeitos sobre o caráter reológico das soluções através da qualidade e estabilidade do gel formado com o solvente. Comparando as diferenças observadas na estrutura de E2 em relação a E3, temos que E2 apresenta mais grupos éter (formando mais ligações dipolo-dipolo), muito mais ligações C=C alquílicas (ambos observados no FTIR) e também muito mais grupos aromáticos conjugados (bifenílicos) ou conjugação aromático-vinílicas (ambos observados pelo UV-VIS). Esses aspectos são todas restrições a flexibilidade estrutural, e sua presença, deve elevar G' e abaixar G'' . O comportamento reológico decorrente da formação de microestruturas em repouso ou em baixas frequências seja derivado das ligações de hidrogênio e outras forças devido a grupos polares, são fortes o suficiente para apresentarem um caráter de sólido, mas que se reduzem ou desaparecem a medida que a temperatura aumenta. Os efeitos elásticos mais pronunciados na solução da Fração E3 sugerem que a quantidade desses grupos é maior nessa fração que na solução da Fração E2.

4.3.5. Curvas de Cole-Cole Modificadas

A Figura 33 a e b apresenta as curvas de Cole-Cole Modificadas (vide 2.4.2) para as soluções das Frações E2 e E3 com a variação da temperatura (25 °C, 50 °C e 75 °C) no intervalo de frequência angulares de 10^{-2} a 10^2 rad.s⁻¹.

Figura 33 - Inclinação das curvas de Cole-Cole modificada para as Frações E2(a) e E3(b), mostrando o efeito da temperatura na redução do gel formado com o solvente.

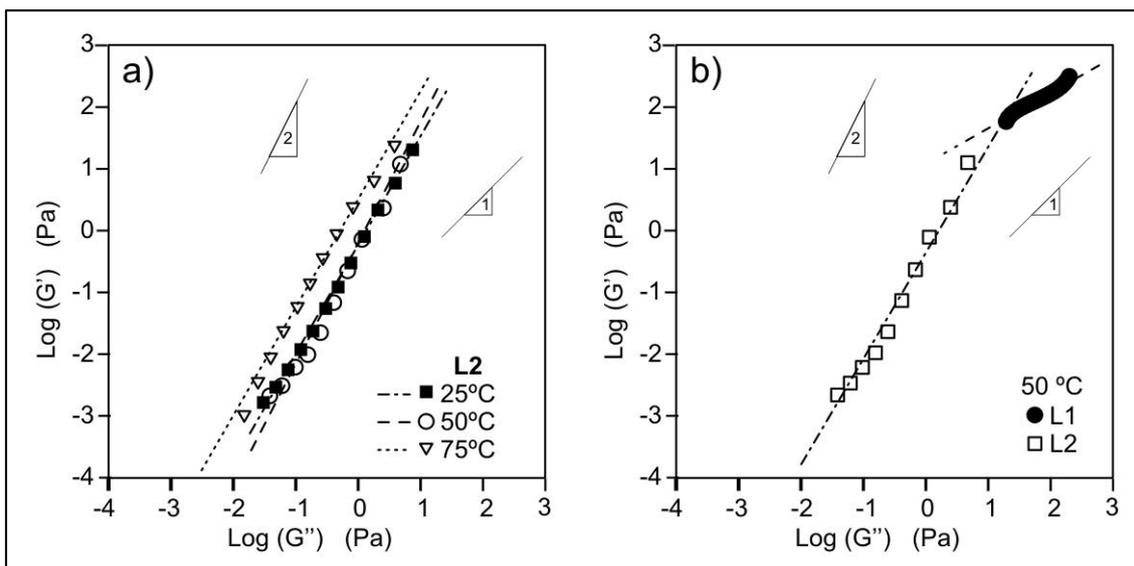


Fonte: o autor (2016).

Como visto na seção 2.4.2. quanto mais distante a inclinação das curvas for do valor 2, mais heterogênea e anisotrópica é a solução (SONG; KIM, 2004). As curvas das soluções das Frações são assim reologicamente heterogêneas e anisotrópicas, devido a formação de gel. Com o aumento da temperatura, se desfazem as ligações de hidrogênio e diminui a presença do gel, aumentando tanto a homogeneidade quanto a isotropia das soluções.

A solução da lignina L2 (Figura 34a) apresenta um comportamento bem diferente. A inclinação da reta ajustada descreve uma solução muito mais homogênea e isotrópica, uma condição que não é alterada pelo aumento da temperatura. Isso indica que a solução da lignina L2 forma uma microestrutura de gel muito fraca, e apenas em repouso ou baixas frequências, e que é facilmente destruído com o aumento do cisalhamento. Já a pasta formada pela lignina L1 (Figura 34b) apresenta uma inclinação muito menor, indicando maior heterogeneidade e anisotropia que a solução da lignina L2.

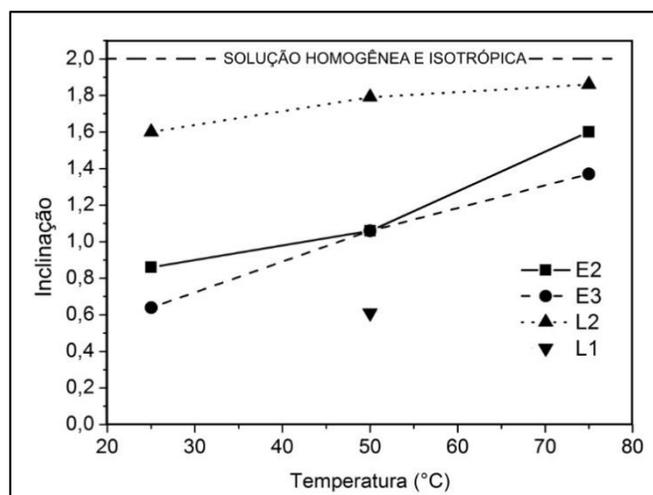
Figura 34 – Efeito da temperatura de L2 sobre a inclinação da curva de Cole-Cole modificada para a lignina L2 (a), e comparativamente com a lignina L1 a 50 °C(b).



Fonte: o autor (2016).

A Figura 35 resume a variação da inclinação das curvas de Cole-Cole Modificadas com a temperatura para as soluções das Frações E2 e E3, bem como para a lignina L2 e para o único ponto da lignina L1 (50 °C). Constata-se que a solução da lignina L2 é mais homogênea e isotrópica que a solução de L1 e que o aumento da temperatura melhora essa homogeneidade e isotropia. E também que as soluções das Frações E2 e E3 são mais homogêneas e isotrópicas que a lignina L1 de onde foram obtidas. O processo de fracionamento, então, melhora a homogeneidade e a isotropia da lignina.

Figura 35 – Variação da inclinação das curvas de Cole-Cole modificadas com a temperatura dos experimentos.



Fonte: o autor (2016)

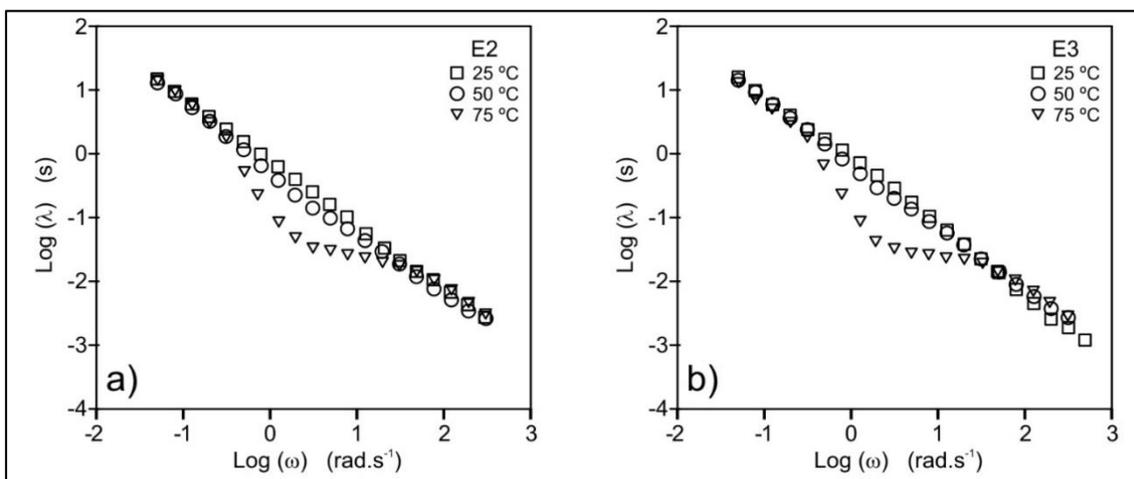
4.3.6. Tempo de relaxação

Outra forma de compararmos a qualidade do escoamento das soluções usadas é através do tempo de relaxação (λ). O tempo de relaxação é obtido pela equação 2 (ver seção 2.4.1) (WISSBRUN; GRIFFIN, 1982):

$$\lambda = \frac{G'}{[[\eta^*] \omega^2]}$$

O tempo de relaxação descreve em uma única variável os efeitos de viscosidade complexa e elasticidade das soluções. A Figura 36 apresenta os efeitos da temperatura nas curvas de tempo de relaxação para as soluções das Frações E2 e E3, em três temperaturas (25 °C, 50 °C e 75 °C) no intervalo de frequência angulares de 10^{-2} a 10^2 rad.s⁻¹. As soluções das Frações E2 e E3 ambas na concentração de 300 mg.mL⁻¹ apresentam curvas com o mesmo comportamento linear a 25 °C e 50 °C. Porém, a forma geral das curvas muda quando a temperatura dos experimentos passa a 75°C. O aumento da temperatura destrói as microestruturas que dependem de interações polares (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo) pelo aumento da agitação molecular (KADLA; KUBO, 2004).

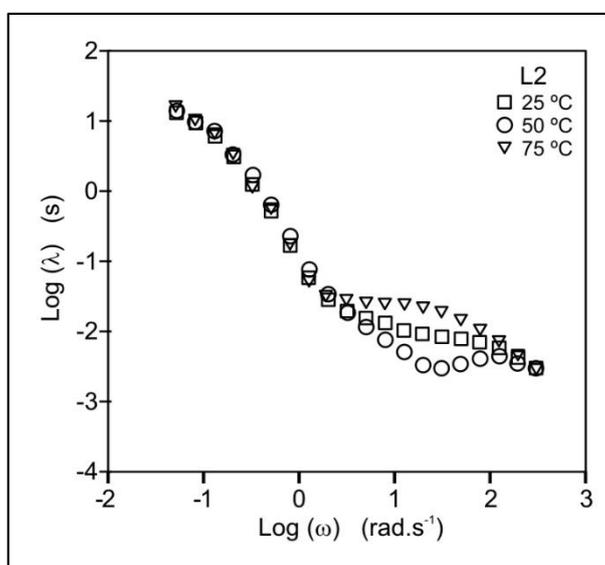
Figura 36 - Variação do tempo de relaxação com a frequência angular para as soluções das Frações E2(a), E3(b), nas temperaturas de 25 °C, 50 °C e 75 °C



Fonte: o autor (2016).

Essa forma da curva se repete com a solução da lignina L2 (Figura 37), porém já a 25 °C baixa temperatura. O efeito do aumento da temperatura é a redução dos efeitos elásticos, que pode ser observado comparando L2 que tem um comportamento elástico menos intenso.

Figura 37 - Variação do tempo de relaxação com a frequência angular para a solução da lignina L2 nas temperaturas de 25 °C, 50 °C e 75 °C



Fonte: o autor (2016)

O gel formado entre compostos ricos em hidroxilas e o solvente DMSO já foi constatado em soluções de PVA (SONG; KIM, 2004), PAN(DU et al., 2009b) e PEO(KADLA; KUBO, 2003; KUBO; KADLA, 2005c) entre outros polímeros sintéticos. Também já foi observado que esse gel explica o aparecimento dos efeitos elásticos a baixa temperatura e seu desaparecimento com o aquecimento.

Assim:

1 – A solução da lignina L2 forma um gel fraco, e seu comportamento é muito fluido mesmo a temperatura ambiente (25 °C). Isso pode ser devido as estrutura químicas presentes que não favorecem a formação de uma microestrutura em grande extensão, e assim, os pontos de restrição ao fluxo formados pelas ligações de hidrogênio estão em menor quantidade. Dessa forma a solução apresenta menos efeitos elásticos e um comportamento mais líquido.

2 - As soluções das Frações E2 e E3 apresentam forte caráter elástico à baixa temperatura, típico de formação de microestruturas físicas na forma de géis na

solução. Essas microestruturas desaparecem com o aquecimento, assim como os efeitos elásticos que dependem das ligações de hidrogênio.

3 - As curvas de Cole-Cole demonstram que a formação de microestruturas torna as soluções das Frações E2 e E3, mais heterogêneas e anisotrópicas que a solução da lignina L2. Porém, a heterogeneidade e anisotropia diminuem com o aumento da temperatura, devido à redução dessas microestruturas.

4 - Mesmo heterogêneas e anisotrópicas, as soluções das Frações E2 e E3 diferem entre si, sendo a solução da Fração E2 mais homogênea e isotrópica que a da solução da Fração E3. Ainda, ambas são muito mais homogêneas e isotrópicas que a pasta formada com a lignina L1.

Resumindo, o fracionamento permite obter Frações mais homogêneas e isotrópicas a partir de uma lignina de difícil processamento. O efeitos elásticos menores seguem uma ordem $E2 < E3 < L1$, todas em mesma concentração, e são devidos principalmente as diferenças nas microestruturas formadas. Três características concorrem nos efeitos elásticos que afetam as propriedades reológicas dessas soluções: a concentração do soluto, a massa molar do soluto e a concentração de grupos formadores de ligações secundárias (de hidrogênio e dipolo-dipolo), responsáveis pela formação das microestruturas nas soluções. Desde que as concentrações das soluções E2 e E3 foram as mesmas, e as massas molares delas são muito similares, a diferença de comportamento reológico recai sobre o resultado do fracionamento. A obtenção de diferentes concentrações de grupos químicos presentes nas macromoléculas, o que foi efetivamente observado no FTIR e no UV-VIS, daria origem a microestruturas diferentes e conseqüentemente afeta as propriedades reológicas das soluções.

4.4. Nanomateriais obtidos por eletrofiação

As ligninas e Frações foram avaliadas quanto a sua processabilidade por eletrofiação. As condições escolhidas para essa avaliação foram otimizadas para comparar as respostas ao processo em função das diferenças nas composições obtidas

peelo processo de fracionamento. Cerca de 26 condições experimentais (Tabela 8) foram avaliadas para determinar a condição ótima utilizada no final.

Apesar da baixa volatilidade do DMSO, esse solvente foi usado porque foi o único que se mostrou capaz de dissolver todas as amostras de ligninas e Frações, especialmente nas altas concentrações necessárias ao processo de eletrofiação. DMSO tem uma alta permeabilidade dielétrica e já foi usado para controlar as ligações de hidrogênio em outros materiais poliméricos sujeitos a eletrofiação, como PAN (KURBAN et al., 2010; SIDORINA; DRUZHININA, 2012), PVA (BHATTARAI et al., 2005), e também em processos de fiação a gel de PAN (DU et al., 2009b).

Quadro 2 - Resumo das condições de eletrofiação usadas na otimização.

EXP. #	SOLUÇÃO	CONDIÇÕES DA ELETROFIAÇÃO			RESULTADO DA ELETROFIAÇÃO POR MATERIAL				
		Concentração de lignina em DMSO (mg.mL ⁻¹)	Taxa Volumétrica de bombeio (mL.h ⁻¹)	Distancia Agulha – Eletrodo alumínio (cm)	Voltagem (kV)	L1	E2	E3	E4
1	25*	2	10	8	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray
2				10	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray
3				12	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray
4				15	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray
5				20	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray
6			20	8	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray
7				10	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray
8				12	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray
9				15	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray
10				20	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray	-	NÃO ESTÁVEL eletrospray
11	50	2	10	8	FLUXO ESTÁVEL eletrospray				
12	50			10	FLUXO ESTÁVEL eletrospray				
13	50			12	FLUXO ESTÁVEL eletrospray				
14	50			15	FLUXO ESTÁVEL eletrospray				
15	100	2	10	8	FLUXO ESTÁVEL eletrospray				
16	100			10	FLUXO ESTÁVEL eletrospray				
17	100			12	FLUXO ESTÁVEL eletrospray				
18	100			15	FLUXO ESTÁVEL eletrospray				
19	150	2	7	15	FLUXO ESTÁVEL eletrospray	-	FLUXO ESTÁVEL eletrospray	Não dissolve nessa concentração sem decantar parte do soluto. Não avaliado.	FLUXO ESTÁVEL eletrospray
20	150	2	10	15	FLUXO ESTÁVEL eletrospray	-	FLUXO ESTÁVEL eletrospray		
21	300	1,7	7	15	Muito viscoso a 25°C, impossível de bombear	FLUXO ESTÁVEL eletrospray			
22	300	1	10	15		FLUXO ESTÁVEL eletrospray	nanoesferas		
23	300	0,3	10	15		nanoesferas / nanobastões	nanoesferas		
24	300	0,3	10	20		nanoesferas	nanoesferas /nanobastões		
25	300	0,3	7	20		nanoesferas / nanobastões	nanoesferas		
26	300	0,3	15	30		nanoesferas / nanobastões	nanoesferas		

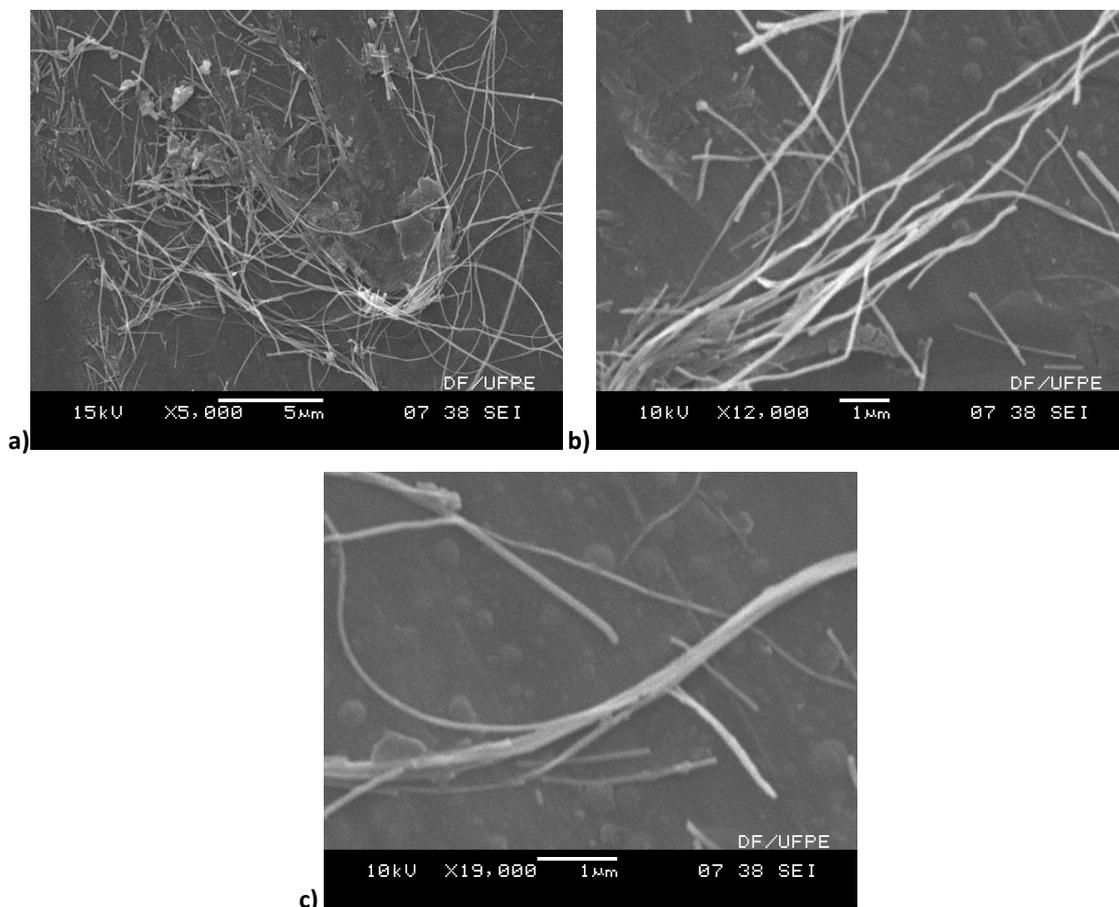
Obs. Temperatura no laboratório = 25 °C – Tempo de fiação/amostra = 10 minutos.

* Primeiros experimentos utilizaram o KOH (sol.10%w/v) (1% v/v) como auxiliar de ionização.

As Figuras 38 e 39 apresentam as micrografias das Frações que foram avaliadas quanto a sua capacidade de produção de fibras por eletrofiação. Experimentos prévios com concentração variando entre 20 e 300 mg.ml⁻¹ em solventes voláteis e não voláteis foram realizados para determinar a concentração adequada para obter fibras das amostras. A concentração de 300 mg.ml⁻¹ foi a que primeiro apresentou resultados positivos. As condições de fiação foram escolhidas para a obtenção de fluxo contínuo.

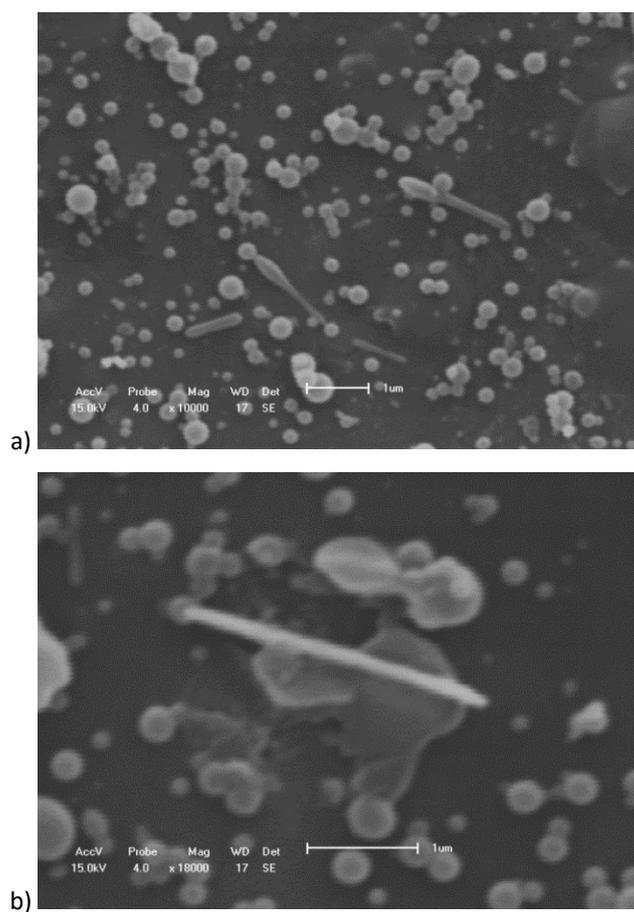
A Fração E2 gerou áreas com formações de nanofibras com comprimento de várias dezenas de microns (Figura 38). A Fração E3 (Figura 39) gerou apenas fragmentos de fibras em forma de bastões, e esferas. A lignina L2 e a Fração E4, apenas recobriram a superfície sem apresentar outra conformação. A L1 apresenta uma viscosidade muito elevada, como uma pasta, e não pode ser processada.

Figura 38 – Micrografias obtidas por MEV de regiões com fibras da Fração E2, com (a) 5.000x, (b)12.000x e (c)19.000x



Fonte: o autor (2016)

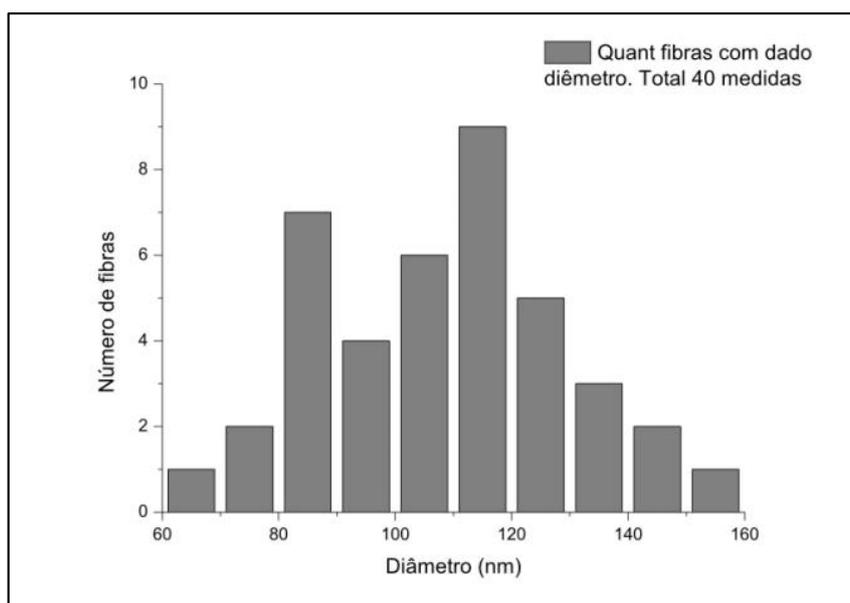
Figura 39 – Micrografias obtidas por MEV das nanoesferas da Fração E3, com (a) 10.000x e (b) 18.000x



Fonte: o autor (2016)

As imagens obtidas foram processadas usando o Corel *PhotoPaint* X4 e Corel *Draw* X4. As imagens foram aumentadas e escaladas para tomar 40 medidas de diâmetro das fibras e esferas utilizando a ferramenta de medida do, em pontos variáveis, para determinação do diâmetro médio e distribuição de tamanhos (Figura 40). O valor médio das fibras de E2 foi de 104 nm com desvio padrão de 19 nm .

Figura 40– Determinação do diâmetro médio e distribuição dos diâmetros das nanofibras da Fração E2.



Fonte: o autor (2016)

Nas condições definidas para a eletrofiação, as nanofibras de E2 apresentaram diâmetro variável entre 60 e 160 nm, e as nanoesferas de E3 apresentaram diâmetros variando entre 90 e 350 nm. A presença de nanobastões demonstra que com uma otimização das condições de eletrofiação de E3, podemos obter nanofibras também esta Fração. Essa variação de formas nanométricas geradas pela eletrofiação já foi observada em quitosana e relacionada a flexibilidade das cadeias, sua natureza iônica e a formação de ligações de hidrogênio intra e intermolecular, mesmo em fluxo (PAKRAVAN; HEUZEY; AJJI, 2011). A Fração E4 e a lignina L2 nas condições usadas só recobriram a superfície de alumínio por eletrospray.

5. CONCLUSÃO

O fracionamento por extração com solventes mostrou-se um bom processo para a obtenção de ligninas com propriedades físico-químicas mais constantes e com melhor solubilidade. O rendimento do fracionamento mostrou ser dependente da ordem de extração, indicando que é um processo solvente-seletivo.

As frações não apresentaram significativa diferença de massa molar e de distribuição de massa molar. Porém, apresentaram diferenças em suas características estruturais, o que afetou as suas processabilidades sob condição padrão, e as suas propriedades térmicas, inclusive quanto à degradação. O fracionamento diminuiu a temperatura de transição vítrea das frações em relação à lignina original, indicando que o processo de fracionamento separou as cadeias por suas flexibilidades estruturais.

As propriedades reológicas de soluções das frações obtidas mostraram que a temperatura dos experimentos afeta, significativamente, as propriedades elásticas que dependem da formação de microestruturas (géis) em DMSO. Além disso, as diferenças estruturais das frações afetam a qualidade e as propriedades dos géis formados, e o fluxo dependente dessa gelificação.

A fração extraída com etanol, E2, apresentou estruturas mais flexíveis e se prestou mais à eletrofiação sob condição padronizada. Com ela foi possível obter nanofibras com diâmetros entre 60 e 160 nm. E3, a fração extraída com metanol, sob mesmas condições de eletrofiação, produziu nanoesferas com diâmetros entre 90 e 350 nm, enquanto a Fração E4, extraída com DMSO, apenas cobriu a superfície com uma camada uniforme semelhante ao eletrospray. Esses resultados mostram que E2 é o melhor candidato ao desenvolvimento de fibras nas condições estudadas.

Dessa forma, o fracionamento pode ser utilizado no desenvolvimento de nanomateriais baseados em frações de uma determinada lignina assim como na homogeneização de ligninas de diferentes fontes de biomassa.

PERSPECTIVAS

Escala de Fracionamento

Dado que existe uma grande variedade de solventes e de ligninas, a perspectiva inicial é desenvolver um estudo que expanda o fracionamento continuado com a introdução de mais alguns solventes, incluindo o fracionamento de outras ligninas, como forma de comparar, efetivamente, as frações extraídas. Introduzir um solvente menos ativo que o etanol, um intermediário entre o etanol e o metanol, e mais um intermediário entre o metanol e o DMSO. Este processo poderá ser aplicado também na mistura de ligninas, para analisar sua efetividade quanto ao rendimento das Frações, em separar misturas de ligninas originadas de processos diversos.

Eletrofiação

A eletrofiação das Frações precisa ser mais explorada, visando obter uma quantidade maior de nanomateriais pela variação das condições do processo. Ainda é necessário um estudo mais profundo das propriedades elétricas das soluções de cada fração usada, e um estudo mais detalhado das variações das condições de eletrofiação e seus efeitos sobre os materiais obtidos com cada fração.

Nanomateriais de lignina e carbonáceos

As nanofibras obtidas sugerem que é possível obter materiais carbonáceos em escala nanométrica, como nanofibras de carbono. Existe grande interesse na obtenção destes materiais para aplicações variadas, como meio poroso para filtração ou nanomateriais de carbono. Então será útil a verificação do uso do processo de fracionamento de ligninas no rendimento e na qualidade destas nanofibras. Nanofibras de poliacrilonitrila foram desenvolvidos para filtragem de poluentes aerotransportados (LIU et al., 2015), e a lignina pode ser uma alternativa sustentável para essa aplicação. Obtenção de mantas de nanofibras tem sido utilizados para outras aplicações como suporte catalítico e para crescimento de tecidos biológicos, e sua obtenção a partir das frações também pode agregar valor a lignina.

REFERÊNCIAS

- ADEKUNLE, K. F. A Review of Vegetable Oil-Based Polymers : Synthesis and Applications. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 5, n. August, p. 34–40, 2015.
- AGARWAL, U. P.; ATALLA, R. H. Vibracional Spectroscopy. In: HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHIMIDT, J. A. (Eds.). **Lignins and Lignans**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. p. 103–136.
- ANDRADY, A. L. et al. **Background Paper on Plastics in a Sustainable Society**. Stockholm, Sweden: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.mistra.org/download/18.211e55b714b32b120304a628/1430311097554/Background+paper++Plastics++in+a+sustainable+society.pdf>> Acesso em: 12 dez. 2015.
- AORIGELE, C. et al. **Preparation of lignin carbon nanofiber**. CN n.PI 10104518, 29 jan. 2010, 07 jul. 2010.
- ARSHANITSA, A. et al. Fractionation of technical lignins as a tool for improvement of their antioxidant properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, n. SI, p. 78–85, 2013.
- AWAL, A.; SAIN, M. Spectroscopic studies and evaluation of thermorheological properties of softwood and hardwood lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 956–963, 2011.
- BAKER, D. A.; GALLEGU, 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, 5 abr. 2012.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1989.
- BARRIENTOS, M.; SORIA, C. **World Fuel Ethanol Consumption by Year**. Disponível em: <<http://www.indexmundi.com/energy.aspx?product=ethanol&graph=consumption>>. Acesso em: 30 mar. 2015.
- BAUMBERGER, S. et al. Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method. **Holzforschung**, v. 61, n. 4, p. 459–468, 2007.
- BERCEA, M.; MORARIU, S.; BRUNCHI, C.-E. Rheological Investigation of Thermal-Induced Gelation of Polyacrylonitrile Solutions. **International Journal of Thermophysics**, v. 30, n. 4, p. 1411–1422, 13 ago. 2009.
- BHATTARAI, N. et al. Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility. **Biomaterials**, v. 26, n. 31, p. 6176–6184, 2005.
- BOERIU, C. G. et al. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 205–218, 2004.
- BOZELL, J. J. et al. Solvent fractionation of renewable woody feedstocks: Organosolv generation of biorefinery process streams for the production of biobased chemicals. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 10, p. 4197–4208, out. 2011.
- BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin - a review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.
- BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2010.
- BRODIN, I. **Chemical Properties and Thermal Behaviour of Kraft Lignins**, originalmente apresentada como Licentiate Thesis no KTH Royal Institute of Technology, Suécia, 2009. Disponível em: <<http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:234300/FULLTEXT01.pdf>> Acesso em: 02 out. 2012, 18:24:00.
- BUSH, J. **Rheology of lignin and lignin/PET blends**. Tese de Mestrado. The University of Tennessee, Knoxville, 2006. Disponível em: <http://trace.tennessee.edu/utk_gradthes/1519> Acesso em: 13 set. 2011, 08:14:00.
- CENGIZ, F.; DAO, T. A.; JIRSAK, O. Influence of solution properties on the roller electrospinning of Poly(vinyl alcohol). **Polymer Engineering and Science**, p. 936–43, 2010.

- CENGİZ-ÇALLIOĞLU, F.; JIRSAK, O.; DAYIK, M. Electric current in polymer solution jet and spinnability in the needleless electrospinning process. **Fibers and Polymers**, v. 13, n. 10, p. 1266–1271, 30 dez. 2012.
- CHEN, H. et al. Structure of PAN Precursor in Thermal-Induced Gel Spinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 2, p. 1176–1181, 2011.
- CHO, Y. H.; DAN, K. S.; KIM, B. C. Effects of dissolution temperature on the rheological properties of polyvinyl alcohol solutions in dimethyl sulfoxide. **Korea-Australia Rheology Journal**, v. 20, n. 2, p. 73–77, 2008.
- COATES, J.; ED, R. A M. Interpretation of Infrared Spectra - A Practical Approach. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p. 10815–10837.
- COLOM, X. et al. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 543–549, 2003.
- CONTRERAS, S. et al. Propensity of lignin to associate: light scattering photometry study with native lignins. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 12, p. 3362–9, dez. 2008.
- COOMBES, K. R.; BAGGERLY, K. A.; MORRIS, J. S. Pre-Processing Mass Spectrometry Data. In: DUBITZKY, W.; GRANZOW, M.; BERRAR, D. (Eds.). **Fundamentals of Data Mining in Genomics and Proteomics**. Boston, MA: Springer US, 2007. p. 281.
- COSTA, A. et al. Integration of absorption heat pumps in a Kraft pulp process for enhanced energy efficiency. **Energy**, v. 34, n. 3, p. 254–260, mar. 2009.
- DALLMEYER, I. et al. Preparation and Characterization of Interconnected, Kraft Lignin-Based Carbon Fibrous Materials by Electrospinning. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 5, p. 540–551, 15 maio 2014.
- DE MELO, E. F. et al. Synthesis of fluorescent PVA/polypyrrole-ZnO nanofibers. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 10, p. 3652–3658, 2 fev. 2013.
- DERKACHEVA, O.; SUKHOV, D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy. **Macromolecular Symposia**, v. 265, n. 1, p. 61–68, 2008.
- DESHPANDE, A. P.; KRISHNAN, J. P.; KUMAR, P. B. S. (EDS.). **Rheology of Complex Fluids**. 1. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2010.
- DIMMEL, D. Overview. In: HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHIMIDT, J. A. (Eds.). **Lignins and Lignans**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010. p. 1–10.
- DOHERTY, W. et al. Studies on polymers and composites from lignin and fiber derived from sugar cane. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 18, n. 8, p. 673–678, ago. 2007.
- DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, mar. 2011.
- DU, W. et al. Viscoelastic Behavior of Polyacrylonitrile / Dimethyl Sulfoxide Concentrated Solution with Water. **Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics**, v. 47, p. 1437–1442, 2009a.
- DU, W. et al. Homogeneity of the PAN/DMSO/H₂O spinning solutions. **Fibers and Polymers**, v. 10, n. 3, p. 290–294, 3 jul. 2009b.
- EL MANSOURI, N. E.; SALVADÓ, J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 26, n. 2, p. 116–124, 2007.
- EL MANSOURI, N.-E.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 1, p. 8–16, jul. 2006.
- EL-SAIED, H.; NADA, A.-A. M. A. The thermal behaviour of lignins from wasted black pulping liquors. **Polymer Degradation and Stability**, v. 40, n. 3, p. 417–421, 1993.
- ERNESTO, V. **Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar Visando Aproveitamento Energético**. Tese de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2009.

- ERNESTO, V. A. R. T. et al. Thermal characterization of lignocellulosic residue from different sugarcanes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 653–656, 28 ago. 2009.
- FERRY, J. **Viscoelastic properties of polymers**. 3. ed. Boca Raton: John Wiley and Sons, 1980.
- FITZPATRICK, M. et al. A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. **Bioresource technology**, v. 101, n. 23, p. 8915–22, dez. 2010.
- FU, D.; MAZZA, G.; TAMAKI, Y. Lignin extraction from straw by ionic liquids and enzymatic hydrolysis of the cellulosic residues. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 5, p. 2915–22, 10 mar. 2010.
- GARROTE, G. et al. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Holz als Roh und Werkstoff**, v. 57, p. 191–202, 1999.
- GELLERSTEDT, G.; SJÖHOLM, E.; BRODIN, I. The Wood-Based Biorefinery: A Source of Carbon Fiber? **The Open Agriculture Journal**, v. 3, p. 119–124, 2010.
- GLASSER, W. G.; JAIN, R. K. Lignin Derivatives - I. Alkanoates. **Holzforschung**, v. 47, p. 225–233, 1993.
- GOODWIN, J. W.; HUGHES, R. **Rheology for Chemists**. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
- GORING, D. A. I. The physical chemistry of lignin. **Pure and Applied Chemistry**, v. 5, n. 1-2, p. 233–310, 1962.
- GORNI, A. A. **A Evolução dos Materiais Poliméricos ao Longo do Tempo**. Disponível em: <http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html>. Acesso em: 1 jul. 2015.
- GRATZL, J. S.; CHEN, C. Chemistry of Pulping : Lignin Reactions. In: GLASSER, W.; NORTHEY, R.; SCHULTZ, T. (Eds.). **Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives; ACS Symposium Series**. Washington: American Chemical Society, 1999. p. 392–421.
- HAN, C. **Rheology and Processing of Polymeric Materials - Vol 1 - Polymer Rheology**. 1. ed. New York: Oxford University Press, USA, 2007a.
- HAN, C. **Rheology and Processing of Polymeric Materials - Vol 2 Polymer Processing**. 1. ed. New York: Oxford University Press, USA, 2007b.
- HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHIMIDT, J. A. **Lignin and lignans: advances in chemistry**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.
- HEITZ, M. et al. Fractionation of *Populus tremuloides* at the Pilot Plant Scale : Optimization of Steam Pretreatment Conditions using the STAKE II Technology. **Bioresource Technology**, v. 35, p. 23–32, 1991.
- HILLENKAMP, F.; PETER-KATALINIC, J. (EDS.). **MALDI MS - A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications**. 1a Ed ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- JAIN, R. K.; GLASSER, W. G. Lignin Derivatives - II. Functional Ethers. **Holzforschung**, v. 47, n. 4, p. 325–332, 1993.
- JOHANSSON, A.; AALTONEN, O.; YLINEN, P. Organosolv pulping — methods and pulp properties. **Biomass**, v. 13, n. 1, p. 45–65, jan. 1987.
- KADLA, J. et al. **Porous fibers from natural/synthetic polymer blends**, US n.PI 2003/0212157, 16 dez. 2002, 13 nov. 2003.
- KADLA, J. F. et al. Novel hollow core fibers prepared from lignin polypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, n. 6, p. 1353–1355, 8 ago. 2002.
- KADLA, J. F.; KUBO, S. Miscibility and Hydrogen Bonding in Blends of Poly(ethylene oxide) and Kraft Lignin. **Macromolecules**, v. 36, n. 20, p. 7803–7811, out. 2003.
- KADLA, J. F.; KUBO, S. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 395–400, mar. 2004.
- KUBO, S.; KADLA, J. Lignin-based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 2, p. 97–105, 2005a.

- KUBO, S.; KADLA, J. F. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 3, p. 561–7, 2003.
- KUBO, S.; KADLA, J. F. Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior. **Macromolecules**, v. 37, n. 18, p. 6904–6911, set. 2004.
- KUBO, S.; KADLA, J. F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2815–21, 2005b.
- KUBO, S.; KADLA, J. F. Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 3, p. 1437–1444, 5 nov. 2005c.
- KUBO, S.; KADLA, J. F. Effect of poly(ethylene oxide) molecular mass on miscibility and hydrogen bonding with lignin. **Holzforschung**, v. 60, n. 3, p. 245–252, 1 jan. 2006.
- KURBAN, Z. et al. Turbostratic graphite nanofibres from electrospun solutions of PAN in dimethylsulphoxide. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 6, p. 1194–1202, 2010.
- LALLAVE, M. et al. Filled and Hollow Carbon Nanofibers by Coaxial Electrospinning of Alcell Lignin without Binder Polymers. **Advanced Materials**, v. 19, n. 23, p. 4292–4296, 3 dez. 2007.
- LARKIN, P. J. **IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2011.
- LEBO, S. E. et al. Recent Advances in the Characterization of Lignosulfonates. In: HU, T. (Ed.). **Characterization of Lignocellulosic Materials**. 1. ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008. p. 189–203.
- LEE, E. et al. Rheological Properties of Solutions of General-Purpose Poly(vinyl alcohol) in Dimethyl Sulfoxide. **Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics**, v. 42, p. 1451–1456, 2004.
- LEE, E.; DAN, K.; KIM, B. Rheological characterization of shear-induced structural formation in the solutions of poly(vinyl alcohol) in dimethyl sulfoxide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 1, p. 465–471, 5 jul. 2006.
- LEI, Y. et al. Effect of hot-water extraction on alkaline pulping of bagasse. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 5, p. 609–12, 2010.
- LI, H.; MCDONALD, A. G. Fractionation and characterization of industrial lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 67–76, 2014.
- LI, L. (ED.). **Maldi Mass Spectrometry for Synthetic Polymer Analysis**. Hoboken, USA: John Wiley and Sons, 2010.
- LIN, L.; LI, Y.; KO, F. K. Fabrication and Properties of Lignin Based Carbon Nanofiber. **Journal of Fiber Bioengineering and Informatics**, v. 6, n. 4, p. 335–347, 2013.
- LIN, S.; DENCE, C. (EDS.). **Methods in Lignin Chemistry**. 1. ed. Berlin, Alemanha: Springer-Verlag, 1992.
- LIU, C. et al. Transparent air filter for high-efficiency PM2.5 capture. **Nature Communications**, v. 6, p. 1–9, 2015.
- LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent Industrial Applications of Lignin : A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1/2, p. 39–48, 2002.
- LUO, J. **Lignin-based carbon fiber**. Dissertação de Mestrado. Universidade do Maine, EUA. 2010.
- LUZIER, W. D. Materials derived from biomass/biodegradable materials. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 89, n. 3, p. 839–42, 1 fev. 1992.
- LYOO, W. et al. Role of Degree of Saponification in the Shear-Induced Molecular Orientation of Syndiotacticity-Rich Ultrahigh Molecular Weight Poly(vinyl alcohol). **Macromolecules**, v. 34, n. 12, p. 3982–3987, jun. 2001.
- LYOO, W.; KIM, B.; HA, W. Spontaneous Orientation of Molecules during Saponification of Polivinill pivalato. **Polymer Journal**, v. 30, n. 5, p. 424–430, 1998.
- LYOO, W. S. et al. Effect of molecular weight on the rheological properties of atactic poly(vinyl alcohol)/dimethylsulfoxide/water solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 1, p. 41–46, 5 jul. 2004.

- LYTLE, C. L. G. **When The Mermaids Cry: The Great Plastic Tide**. Disponível em: <<http://plastic-pollution.org/>>. Acesso em: 31 mar. 2015.
- MANCERA, A. et al. Physicochemical characterisation of sugar cane bagasse lignin oxidized by hydrogen peroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 4, p. 470–476, abr. 2010.
- MANSMANN, M.; WINTER, G. **Process for the production of carbon fibersUS Patent 3,723,609US** Patent, 1973.
- MCELROY, R. D.; LAI, K. Fractionation-purification, IR, H-1-NMR, C-13 NMR spectral and property studies of an industrial based sludge lignin. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 8, n. 3, p. 361–378, 1988.
- MISHRA, S. B. et al. Study of performance properties of lignin-based polyblends with polyvinyl chloride. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 183, n. 2-3, p. 273–276, mar. 2007.
- MOUSAVIOUN, P.; DOHERTY, W. O. S. Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 1, p. 52–58, jan. 2010.
- NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 409–416, 2014.
- NORGREN, M.; LINDSTROM, B. Physico-chemical characterization of a fractionated kraft lignin. **Holzforschung**, v. 54, n. 5, p. 528–534, 2000.
- O'SHEA, T.; GOLDEN, J. S.; OLANDER, L. Sustainability and earth resources: Life cycle assessment modeling. **Business Strategy and the Environment**, v. 22, n. July 2012, p. 429–441, 2013.
- OTANI, S. **Method for producing carbonized lignin fiber**. US n.PI 3.461.082, 04 out. 1965, 12 ago. 1969.
- PAKRAVAN, M.; HEUZEY, M.-C.; AJJI, A. A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning. **Polymer**, v. 52, n. 21, p. 4813–4824, set. 2011.
- PAOLI, M.-A. DE. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. [s.l.] Chemkeys, 2008.
- PARK, Y.; DOHERTY, W. O. S.; HALLEY, P. J. Developing lignin-based resin coatings and composites. **Industrial Crops and Products**, v. 27, n. 2, p. 163–167, mar. 2008.
- PEREIRA, A. A. et al. Lignin from sugar cane bagasse: extraction, fabrication of nanostructured films, and application. **Langmuir**, v. 23, n. 12, p. 6652–9, 5 jun. 2007.
- PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E.; MORAIS, S. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435–448, 1993.
- RAISKILA, S. et al. FTIR spectroscopic prediction of Klason and acid soluble lignin variation in norway spruce cutting clones. **Silva Fennica**, v. 41, n. 2, p. 351–371, 2007.
- RAMIRES, E. C. et al. Valorization of an industrial organosolv-sugarcane bagasse lignin: Characterization and use as a matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. **Biotechnology and bioengineering**, v. 107, n. 4, p. 612–21, 1 nov. 2010.
- RAMIRES, E. C. et al. **Biobased nanocomposites : lignopolyurethane matrix reinforced with cellulose nanocrystals**XIV SLAP - XIV Latin American Symposium on Polymers and XII CIP - XII Ibero American Congress on Polymers. **Anais...**Porto de Galinhas, Brazil: 2014
- REGEV, O. et al. The role of interfacial viscoelasticity in the stabilization of an electrospun jet. **Polymer**, v. 51, n. 12, p. 2611–2620, maio 2010.
- REZENDE, C. A. et al. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for biofuels**, v. 4, n. 1, p. 54, jan. 2011.
- RISTOLAINEN, M.; ALEN, R.; KNUUTINEN, J. Characterization of TCF effluents from kraft pulp bleaching .1. Fractionation of hardwood lignin-derived material by GPC and UF. **Holzforschung**, v. 50, n. 1, p. 91–96, 1996.
- RIVAS, M.; ALCANTARA, T. **Method for the ambient-temperature production of micro-and nano-fibers of lignin and other resinous compoundsUS Patent App. 12/ ...**, 2008.

- ROCHA, G. J. M. et al. Mass balance of pilot-scale pretreatment of sugarcane bagasse by steam explosion followed by alkaline delignification. **Bioresource technology**, v. 111, p. 447–52, maio 2012.
- ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.; PAOLI, M. DE. Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, v. 19, p. 121–132, 2009.
- ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- β - (Hidroxibutirato), Poli- β - (Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ - (caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 311–317, 2002.
- ROŠIC, R. et al. The role of rheology of polymer solutions in predicting nanofiber formation by electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 8, p. 1374–1384, ago. 2012.
- RUIZ-ROSAS, R. et al. The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 696–705, mar. 2010.
- SAITO, T. et al. Methanol Fractionation of Softwood Kraft Lignin: Impact on the Lignin Properties. **ChemSuschem**, v. 7, n. 1, p. 221–228, jan. 2014.
- SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.
- SCALBERT, A et al. Comparison of wheat straw lignin preparations .1. Chemical and spectroscopic characterizations. **Holzforschung**, v. 40, n. 2, p. 119–127, 1986.
- SCHIMIDT, J. A. Electronic Spectroscopy of Lignins. In: HEITNER, C.; DIMMEL, D. (Eds.). . **Lignins and Lignans**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. p. 636.
- SCHRADER, B. (ED.). **Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications**. New York: VCH Publishers, 1995.
- SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2. ed. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE, 2000.
- SCHREIBER, M. et al. Electrospun green fibres from lignin and chitosan: a novel polycomplexation process for the production of lignin-based fibres. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 23, p. 7949–7958, 2014.
- SCHUERCH, C. Experiments on the fractionation of isolated wood lignins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 9, p. 3838–3842, 1950.
- SCHUERCH, C. The solvent properties of liquids and their relation to the solubility, swelling, isolation and fractionation of lignin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 20, p. 5061–5067, 1952.
- SIDORINA, A. I.; DRUZHININA, T. V. Composition and properties of polyacrylonitrile solutions for nanofibre electrospinning processes. **Fibre Chemistry**, v. 44, n. 4, p. 23–27, 2012.
- SIVASANKARAPILLAI, G.; MCDONALD, A. G. Synthesis and properties of lignin-highly branched poly (ester-amine) polymeric systems. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 2, p. 919–931, fev. 2011.
- SONG, S. I.; KIM, B. C. Characteristic rheological features of PVA solutions in water-containing solvents with different hydration states. **Polymer**, v. 45, n. 7, p. 2381–2386, mar. 2004.
- STANGER, J.; TUCKER, N.; STAIGER, M. **Electrospinning**. Shawbury, England: RAPRA, 2005.
- STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications**. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2004.
- SUDO, K. et al. A new modification method of exploded lignin for the preparation of a carbon fiber precursor. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 48, p. 1485–1491, 1993.
- SUDO, K.; SHIMIZU, K. A new carbon fiber from lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 44, p. 127–134, 1992.
- SUDO, K.; SHIMIZU, K. **Method for manufacturing lignin for carbon fiber spinning** US Patent / Japan Patent, 1994.
- SUN, J. et al. Inhomogeneities in the Chemical Structure of Sugarcane Bagasse Lignin. **J. Agric. Food Chem.**, v. 51, n. 8, p. 6719–6725, 2003a.

- SUN, R.; LU, Q.; SUN, X. . Physico-chemical and thermal characterization of lignins from *Caligonum monogoliacum* and *Tamarix* spp. **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, n. 2, p. 229–238, maio 2001.
- SUN, X. F. et al. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 4, p. 483–495, set. 2003b.
- TAN, L.; LIU, S.; PAN, D. Water effect on the gelation behavior of polyacrylonitrile/dimethyl sulfoxide solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 340, n. 1-3, p. 168–173, maio 2009.
- TAN, L.; PAN, J.; WAN, A. Shear and extensional rheology of polyacrylonitrile solution: effect of ultrahigh molecular weight polyacrylonitrile. **Colloid and Polymer Science**, v. 290, n. 4, p. 289–295, 11 nov. 2011.
- TAN, L.; WAN, A.; PAN, D. Viscoelasticity of concentrated polyacrylonitrile solutions: effects of solution composition and temperature. **Polymer International**, v. 60, n. 7, p. 1047–1052, 2 jul. 2011.
- TEJADO, A. et al. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource technology**, v. 98, n. 8, p. 1655–63, maio 2007.
- TERAOKA, I. **Polymer Solutions - An Introduction to Physical Properties**. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- THRING, R. W. et al. Evidence for the Heterogeneity of Glycol Lignin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 232–240, 1991.
- THRING, R. W.; CHORNET, E.; OVEREND, R. P. Fractionation of Woodmeal by prehydrolysis and thermal Organosolv process strategy, recovery of constituents, and solvent fractionation of lignins so produced. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, n. 1, p. 116–123, 1993.
- THRING, R. W.; VANDERLAAN, M. N.; GRIFFIN, S. L. Fractionation of ALCELL(R) lignin by sequential solvent extraction. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 16, n. 2, p. 139–154, 1996.
- TITA, S.; PAIVA, J. M. F. DE; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 228–239, 2002.
- TOLEDANO, A. et al. Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 1, p. 93–99, 2010a.
- TOLEDANO, A. et al. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 1, p. 38–43, jan. 2010b.
- TOLEDANO, A. et al. Fractionation of Organosolv Lignin from Olive Tree Clippings and its Valorization to Simple Phenolic Compounds. **Chemsuschem**, v. 6, n. 3, p. 529–536, mar. 2013.
- TRIMPIN, S. et al. Solvent-free MALDI-MS: developmental improvements in the reliability and the potential of MALDI in the analysis of synthetic polymers and giant organic molecules. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 17, n. 5, p. 661–71, maio 2006.
- TRIMPIN, S. Solvent-Free MALDI Sample Preparation. In: **MALDI Mass Spectrometry for Synthetic Polymer Analysis**. [s.l.: s.n.]. p. 159–186.
- TRIMPIN, S.; MCEWEN, C. N. Multisample Preparation Methods for the Solvent-free MALDI-MS Analysis of Synthetic Polymers. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 18, p. 377–381, 2007.
- VANDERLAAN, M. N.; THRING, R. W. Polyurethanes from alcell lignin fractions obtained by sequential solvent extraction. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 5/6, p. 525–531, 1998.
- VELMURUGAN, R.; MUTHUKUMAR, K. Utilization of sugarcane bagasse for bioethanol production: sono-assisted acid hydrolysis approach. **Bioresource technology**, v. 102, n. 14, p. 7119–23, jul. 2011.
- VELMURUGAN, R.; MUTHUKUMAR, K. Sono-assisted enzymatic saccharification of sugarcane bagasse for bioethanol production. **Biochemical Engineering Journal**, v. 63, p. 1–9, abr. 2012a.
- VELMURUGAN, R.; MUTHUKUMAR, K. Ultrasound-assisted alkaline pretreatment of sugarcane bagasse for fermentable sugar production: optimization through response surface methodology. **Bioresource technology**, v. 112, p. 293–9, maio 2012b.

- VISSER, E. M. et al. Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 489–494, jan. 2011.
- WANG, K.; XU, F.; SUN, R. Molecular characteristics of Kraft-AQ pulping lignin fractionated by sequential organic solvent extraction. **International journal of molecular sciences**, v. 11, n. 8, p. 2988–3001, jan. 2010.
- WANG, M.; HSIEH, A. J.; RUTLEDGE, G. C. Electrospinning of poly(MMA-co-MAA) copolymers and their layered silicate nanocomposites for improved thermal properties. **Polymer**, v. 46, n. 10, p. 3407–3418, abr. 2005.
- WARSHALL, P. Inventory of Synthetic Fibers. **Whole Earth Summer 1997**, jan. 1997.
- WISSBRUN, K.; GRIFFIN, A. Rheology of a Thermotropic Polyester in the Nematic and Isotropic States. **Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics**, v. 20, n. 10, p. 1835–1845, 1982.
- WORLDWILDLIFE.ORG. **threats - pollution**. Disponível em:
<<https://www.worldwildlife.org/threats/pollution>>. Acesso em: 30 mar. 2015.
- XU, F. et al. Comparative study of three lignin fractions isolated from mild ball-milled Tamarix austromongolica and Caragana sepium. **JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE**, v. 108, n. 2, p. 1158–1168, 2008.
- YOSHIDA, H. et al. Fractionation of Kraft lignin by successive extraction with organic-solvents .2. Thermal-properties of Kraft lignin fractions. **Holzforschung**, v. 41, n. 3, p. 171–176, jun. 1987.
- YOSHIOKA, K.; ANDO, D.; WATANABE, T. A comparative study of matrix- and nano-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry of isolated and synthetic lignin. **Phytochemical analysis : PCA**, v. 23, n. 3, p. 248–53, 2011.
- YUAN, T.-Q. et al. Fractionation and physico-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of Eucalyptus pellita KP-AQ pulping. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 7, p. 1142–1150, jul. 2009.
- ZAKZESKI, J. et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552–99, 9 jun. 2010.

APÊNDICE A - Metodologia de cálculo para massas molares médias

Uma relação entre a intensidade e a m/Z pode ser assumida para determinar os valores médios em massa e número, e um parâmetro de distribuição de massa molar. M_n , M_w e DPM são obtidos tratando os valores de m/Z , massa de cada fração de íons que atinge o detector, como M_i , bem como a intensidade, número de íons que atinge o detector, como N_i (HILLENKAMP; PETER-KATALINIC, 2007). Considerando assim, as equações de obtenção de M_n , M_w e DPM ficam como:

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad (5)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (6)$$

$$\text{DPM} = \frac{M_w}{M_n} \quad (7)$$

O processamento pode ser feito em termos numéricos considerando os picos de intensidade de cada um dos i pares de valores de $(m/Z, I)$ do espectro (HILLENKAMP; PETER-KATALINIC, 2007).

Os dados coletados nas Tabelas B1 foram depurados dos espectros, retirando picos relativos a matriz, em geral abaixo de 600 Da. Para cálculo das massas molares, todos os picos das sequências principal e secundária foram considerados como pertencentes a cada amostra.

Não foi considerado um limite muito rígido para a intensidade dos picos. Nos métodos usuais aplicados com proteínas e aminoácidos a intensidade mínima para um

pico ser considerado está em torno de 2000 u.a.. Porém, o método aplicado com as ligninas usa uma quantidade de pulsos de laser entre 7 e 10x maior, o que melhora significativamente a relação sinal/ruído. Ademais, as massas dos fragmentos apresentam uma certa previsibilidade em função do acréscimo de uma unidade monomérica a cada pico. A relação menor de sinal /ruído e essa previsibilidade permite o uso de valores de intensidade mais baixa com bons resultados.

Tabela A1 - Massa e intensidade dos picos relevantes das ligninas L1 e Frações E2, E3 e E4, e também de L2.

L1				E2				E3			
Mi	Ni	Wi=Mi.Ni	Wi.Mi	Mi	Ni	Wi=Mi.Ni	Wi.Mi	Mi	Ni	Wi=Mi.Ni	Wi.Mi
485,28	939	4,56E+05	2,21E+08	485,20	678,89	3,29E+05	1,60E+08	485,02	1156,08	5,61E+05	2,72E+08
597,26	518	3,09E+05	1,85E+08	498,25	257,26	1,28E+05	6,39E+07	814,68	592,71	4,83E+05	3,93E+08
643,29	819	5,27E+05	3,39E+08	627,75	395,57	2,48E+05	1,56E+08	1030,71	500,54	5,16E+05	5,32E+08
750,64	831	6,24E+05	4,68E+08	642,64	242,82	1,56E+05	1,00E+08	1140,31	837,68	9,55E+05	1,09E+09
813,74	1792	1,46E+06	1,19E+09	750,79	348,29	2,61E+05	1,96E+08	1249,07	503,59	6,29E+05	7,86E+08
859,11	562	4,83E+05	4,15E+08	813,90	470,99	3,83E+05	3,12E+08	1358,68	781,49	1,06E+06	1,44E+09
966,46	454	4,39E+05	4,24E+08	845,23	277,32	2,34E+05	1,98E+08	1468,28	407,01	5,98E+05	8,77E+08
1030,84	1098	1,13E+06	1,17E+09	955,22	248,78	2,38E+05	2,27E+08	1577,93	625,03	9,86E+05	1,56E+09
1140,44	2040	2,33E+06	2,65E+09	965,93	230,44	2,23E+05	2,15E+08	1686,69	310,47	5,24E+05	8,83E+08
1185,47	533	6,32E+05	7,49E+08	1030,56	384,29	3,96E+05	4,08E+08	1796,72	448,60	8,06E+05	1,45E+09
1249,38	1094	1,37E+06	1,71E+09	1140,25	579,68	6,61E+05	7,54E+08	1905,62	329,14	6,27E+05	1,20E+09
1358,57	1761	2,39E+06	3,25E+09	1173,43	256,63	3,01E+05	3,53E+08	2014,96	404,52	8,15E+05	1,64E+09
1467,40	1004	1,47E+06	2,16E+09	1249,28	364,15	4,55E+05	5,68E+08	2124,03	268,10	5,69E+05	1,21E+09
1577,30	1266	2,00E+06	3,15E+09	1358,48	470,98	6,40E+05	8,69E+08	2234,16	412,27	9,21E+05	2,06E+09
1686,29	721	1,22E+06	2,05E+09	1469,69	252,64	3,71E+05	5,46E+08	2453,32	172,63	4,24E+05	1,04E+09
1795,88	957	1,72E+06	3,09E+09	1577,68	378,63	5,97E+05	9,42E+08	2560,32	146,21	3,74E+05	9,58E+08
1905,13	678	1,29E+06	2,46E+09	1612,27	170,10	2,74E+05	4,42E+08	2669,35	185,61	4,95E+05	1,32E+09
2014,10	923	1,86E+06	3,74E+09	1685,67	223,95	3,78E+05	6,36E+08	2780,82	144,87	4,03E+05	1,12E+09
2123,41	615	1,31E+06	2,77E+09	1795,07	247,09	4,44E+05	7,96E+08	2888,79	161,17	4,66E+05	1,34E+09
2233,44	839	1,87E+06	4,19E+09	1904,26	196,36	3,74E+05	7,12E+08	3001,28	112,38	3,37E+05	1,01E+09
2342,80	306	7,17E+05	1,68E+09	2014,83	269,44	5,43E+05	1,09E+09	3108,27	115,11	3,58E+05	1,11E+09
2452,04	403	9,88E+05	2,42E+09	2122,20	177,91	3,78E+05	8,01E+08	3328,12	113,50	3,78E+05	1,26E+09
2561,41	327	8,38E+05	2,15E+09	2237,36	160,52	3,59E+05	8,04E+08	3546,17	97,34	3,45E+05	1,22E+09
2671,19	354	9,46E+05	2,53E+09	2345,62	129,33	3,03E+05	7,12E+08				
2779,77	261	7,26E+05	2,02E+09	2777,93	117,37	3,26E+05	9,06E+08				
2889,13	329	9,51E+05	2,75E+09	3213,48	80,47	2,59E+05	8,31E+08				
2999,39	267	8,01E+05	2,40E+09	3764,16	79,06	2,98E+05	1,12E+09				
3108,03	265	8,24E+05	2,56E+09								
3216,88	238	7,66E+05	2,46E+09								
3326,55	234	7,78E+05	2,59E+09								
3436,43	196	6,74E+05	2,31E+09								
3542,98	186	6,59E+05	2,33E+09								
3653,36	153	5,59E+05	2,04E+09								
3762,15	163	6,13E+05	2,31E+09								
3873,80	127	4,92E+05	1,91E+09								
3981,03	143	5,69E+05	2,27E+09								
4088,76	91,8	3,75E+05	1,53E+09								
4199,12	89,2	3,75E+05	1,57E+09								
4307,07	81	3,49E+05	1,50E+09								
4416,48	90,9	4,01E+05	1,77E+09								
4521,45	70,1	3,17E+05	1,43E+09								
4634,20	66	3,06E+05	1,42E+09								
4746,44	56,4	2,68E+05	1,27E+09								
4848,99	62	3,01E+05	1,46E+09								
4958,25	61,2	3,03E+05	1,50E+09								
5066,62	64,7	3,28E+05	1,66E+09								
5282,94	46,8	2,47E+05	1,31E+09								

SOMAS				SOMAS				SOMAS			
Mi	Ni	Wi=Mi.Ni	Wi.Mi	Mi	Ni	Wi=Mi.Ni	Wi.Mi	Mi	Ni	Wi=Mi.Ni	Wi.Mi
1,28E+05	2,42E+04	4,03E+07	8,95E+10	4,11E+04	7,69E+03	9,56E+06	1,49E+10	4,72E+04	8,83E+03	1,36E+07	2,58E+10
resultados				resultados				resultados			
Mn =		1669		Mn =		1242,99		Mn =		1544,48	
Mw =		2219		Mw =		1561,41		Mw =		1890,87	
DPM =		1,33		DPM =		1,26		DPM =		1,22	

E4			
Mi	Ni	Wi=Mi.Ni	Wi.Mi
485,08	1582,91	7,68E+05	3,72E+08
627,31	439,53	2,76E+05	1,73E+08
732,29	768,09	5,62E+05	4,12E+08
842,13	1129,87	9,51E+05	8,01E+08
949,87	726,18	6,90E+05	6,55E+08
1058,52	688,79	7,29E+05	7,72E+08
1141,96	595,59	6,80E+05	7,77E+08
1170,36	468,34	5,48E+05	6,41E+08
1277,10	499,30	6,38E+05	8,14E+08
1322,15	392,81	5,19E+05	6,87E+08
1359,13	549,58	7,47E+05	1,02E+09
1579,63	465,47	7,35E+05	1,16E+09
1714,04	323,47	5,54E+05	9,50E+08
1800,18	382,34	6,88E+05	1,24E+09
2015,60	389,46	7,85E+05	1,58E+09
2236,24	503,84	1,13E+06	2,52E+09
2456,23	297,23	7,30E+05	1,79E+09
2564,32	193,74	4,97E+05	1,27E+09
2673,46	226,45	6,05E+05	1,62E+09
2894,72	199,22	5,77E+05	1,67E+09
3109,68	173,08	5,38E+05	1,67E+09
3327,28	121,27	4,04E+05	1,34E+09
3545,40	142,63	5,06E+05	1,79E+09

SOMAS			
Mi	Ni	Wi=Mi.Ni	Wi.Mi
4,09E+04	1,13E+04	1,49E+07	2,57E+10
resultados			
Mn =	1319,34		
Mw =	1732,57		
DPM =	1,31		

L2			
Mi	Ni	Wi=Mi.Ni	Wi.Mi
485,04	1519,63	7,37E+05	3,58E+08
627,32	1257,38	7,89E+05	4,95E+08
732,29	1054,68	7,72E+05	5,66E+08
771,78	682,19	5,27E+05	4,06E+08
1098,91	428,80	4,71E+05	5,18E+08
1171,63	491,13	5,75E+05	6,74E+08

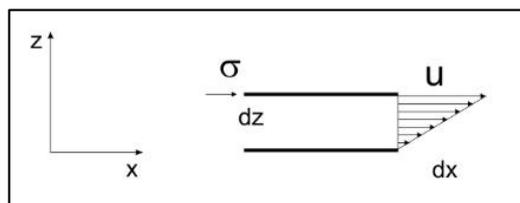
SOMAS			
Mi	Ni	Wi=Mi.Ni	Wi.Mi
4,89E+03	5,43E+03	3,87E+06	3,02E+09
resultados			
Mn =	712,45		
Mw =	779,12		
DPM =	1,09		

APÊNDICE B - Glossário de reologia

Introdução

O estudo da deformação de um elemento de fluido submetido a uma tensão é matematicamente complexo (FERRY, 1980; GOODWIN; HUGHES, 2008). Uma das deformações mais simples ocorre devido a aplicação de cisalhamento de um material fluido entre duas placas (Figura A1), onde se desenvolve um escoamento em camadas lamelares com um gradiente de velocidade entre elas.

Figura A1 - Experimento com cisalhamento de um fluido.



Fonte: DESHPANDE; KRISHNAN; KUMAR, (2010)

Definiu-se a deformação (γ) de um material como:

$$\gamma = \frac{x}{z} \quad (9)$$

Sendo a velocidade (u) definida por:

$$u = \frac{dx}{dt} \quad (10)$$

Tem-se então que:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{du}{dz} \quad (11)$$

Nesses termos, taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), gradiente de velocidade e taxa de cisalhamento são usados como sinônimos:

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dz} \quad (12)$$

Quando a relação entre a tensão de cisalhamento aplicada (σ) e a taxa de cisalhamento é linear, o fluido é dito Newtoniano, e a constante de proporcionalidade entre eles é definida como a viscosidade (η) (BRETAS; D'ÁVILA, 2010; SCHRAMM, 2000).

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (13)$$

Fluidos *Newtonianos* são denominados de *líquidos ideais* ou *materiais perfeitamente viscosos*, e a viscosidade depende exclusivamente da temperatura e da pressão aplicados. Nesses fluidos perfeitamente viscosos, a tensão de cisalhamento aplicada gera trabalho, que é totalmente dissipado na forma de calor.

Por outro lado, sólidos *Hookeanos* também são definidos os sólidos *ideais* ou *materiais perfeitamente elásticos*, porque podem ser descritos por similaridade pela lei de Hooke para a deformação da mola. Quando a tensão – normal ou cisalhante - (σ) é aplicada a esse sólido perfeitamente elástico, a resposta é uma deformação (γ) proporcional a tensão aplicada e que se recupera totalmente quando a tensão aplicada é removida. O módulo de elasticidade do material G , relaciona essas duas grandezas.

$$\sigma = G \gamma \quad (14)$$

Nesses materiais que seguem precisamente um comportamento linear da lei de Hooke, o trabalho gerado pela tensão é inteiramente recuperado quando a tensão é removida.

Esses materiais “perfeitos” definem um intervalo muito limitado no mundo real, e grandes tensões ou deformações, ou ainda tempos muito curtos podem levar a grandes desvios desses modelos lineares. Os desvios da linearidade exigem tratamento mais complexo para descrever as relações tensão-deformação (FERRY, 1980).

Materiais que apresentam comportamento mecânico intermediário com contribuições elástica e viscosa, são denominados de *viscoelásticos*. Barnes et al. (1989) chegam a estabelecer que todos os materiais existentes são viscoelásticos, dado que as respostas obtidas nos experimentos dependem da escala de tempo desses experimentos.

Polímeros sintéticos ou naturais em estado fundido ou em solução exibem um comportamento mecânico de materiais viscoelásticos quando submetidos a escoamento.

Viscoelasticidade

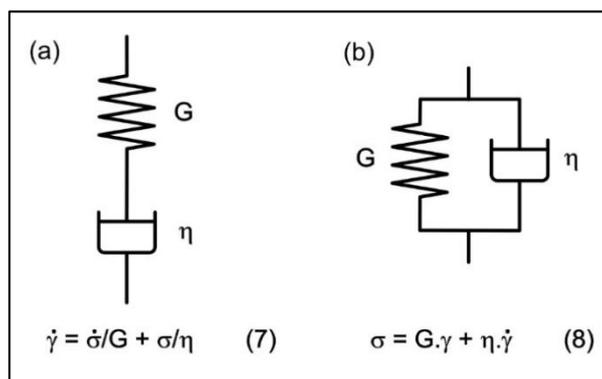
O desenvolvimento detalhado dos modelos de comportamento mecânico (equações constitutivas) de materiais viscoelásticos está descrito em Ferry (1980). Os experimentos para tal simplificam os modelos usando condições de contorno apropriadas. Desta forma, modelos mais simples são obtidos, com soluções menos complexas e facilitando o uso na descrição comparativa de comportamento mecânico dos materiais.

Uma das ferramentas usadas são os modelos mecânicos análogos utilizando molas e amortecedores. A mola representa a parte elástica do material, estocando energia enquanto a tensão é aplicada. Assim sólidos *perfeitamente* elásticos são representados pela mola, com o módulo de cisalhamento como a constante de proporcionalidade. O amortecedor representa o comportamento viscoso do material, dissipando a energia na forma de calor. Os líquidos *perfeitamente* viscosos ou *newtonianos* são representados pelo amortecedor, com a viscosidade característica do líquido em seu interior. Modelos mecânicos combinando amortecedores e molas são usados para descrever comportamento e experimentos variados.

A Figura A2 descreve os dois modelos mais amplamente utilizados para descrever o comportamento de materiais viscoelásticos na região linear: o modelo de Maxwell e o modelo de Kevin-Voight (FERRY, 1980; GOODWIN; HUGHES, 2008). No modelo de Kevin-Voight, a tensão é aplicada em ambos os elementos dispostos em

paralelo e ao mesmo tempo. No modelo de Maxwell, a tensão é aplicada em ambos os elementos dispostos em série e ao mesmo tempo.

Figura A2 – Modelos mola-amortecedor para materiais viscoelásticos.
(a) Modelo de Maxwell; (b) Kelvin-Voight

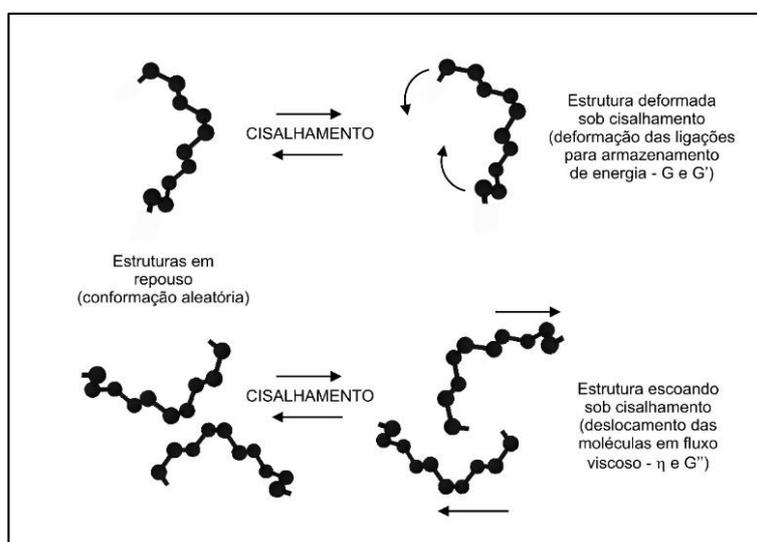


Fonte: (GOODWIN; HUGHES, 2008)

Modelos que combinam vários grupos de Maxwell, Kevin-Voight ou ainda combinações delas são usados para descrever comportamentos ainda mais complexos (BRETAS; D'ÁVILA, 2010; FERRY, 1980).

A Figura A3 ilustra como o cisalhamento afeta as estruturas poliméricas. Estas estruturas podem se deformar para acomodar tensões, como molas, ou se deslocar entre si com atrito, dissipando energia viscosa (FERRY, 1980). Da interrelação entre as cadeias através do seu tamanho e variação de tamanho, da existência de ramificações, ligações cruzadas e ligações secundárias, é que surge a resistência ao escoamento, a viscosidade da solução e demais propriedades viscoelásticas.

Figura A3 - Exemplo das resposta mecânica sofrida por estruturas poliméricas sob cisalhamento.



Fonte: o autor (2016), baseado em (TERAOKA, 2002).

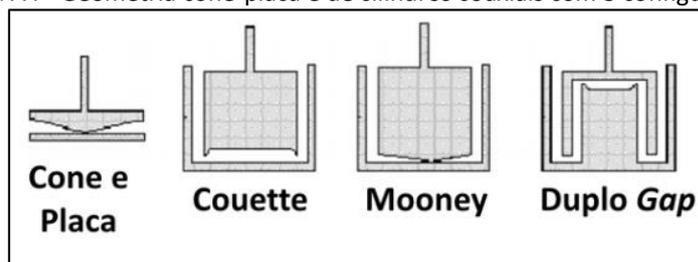
Determinação da Viscosidade

Soluções de materiais com propriedades viscoelásticas apresentam a viscosidade como função da taxa de cisalhamento, $\eta(\dot{\gamma})$, denominada de “*viscosidade aparente*”, “*viscosidade em cisalhamento*” ou “*viscosidade dependente do cisalhamento*” (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

A taxa de cisalhamento aplicada induz aumento ou redução na viscosidade e assim caracteriza o material polimérico em solução ou no fundido. Os ensaios de determinação da viscosidade como função da taxa de cisalhamento em várias temperaturas são muito úteis no desenvolvimento de diversos segmentos industriais (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

A caracterização das propriedades viscoelásticas de materiais poliméricos em soluções permite elucidar o papel da estrutura molecular desses materiais e seus efeitos durante o processamento químico. Os métodos são aqueles conhecidos como ensaios oscilatórios, nos quais a tensão ou a deformação são aplicadas harmonicamente. Para realizar tais experimentos, utilizam-se reômetros que submetem os materiais viscoelásticos a diferentes formas de cisalhamento, utilizando geometrias (Figura A4) dos tipos: placa e cone, placa-placa, cilindros simples (Couette e Mooney) e de duplo *gap*.

Figura A4 - Geometria cone-placa e de cilindros coaxiais com 3 configurações.

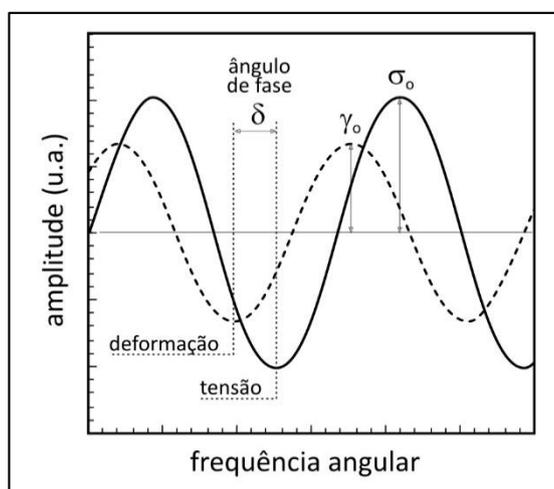


Fonte: (GOODWIN; HUGHES, 2008 : p59)

Determinação de propriedades viscoelásticas por ensaio oscilatório

Reometria oscilatória é um métodos dinâmicos utilizado para determinar propriedades viscoelásticas de materiais. Uma das geometrias mais utilizadas é o de cone-placa (Figura A4). Quando uma amostra é submetida a tal ensaio sob tensão oscilante (σ_0), aplicada em uma dada frequência, desenvolve-se como resposta uma deformação oscilante, γ_0 (Figura A5).

Figura A5 - Tensão oscilatória e deformação também oscilatória e defasada, como resposta para um material viscoelástico.



Fonte: GOODWIN; HUGHES (2008).

Duas das informações contidas nessas curvas são constantes no tempo para uma dada frequência e são características do material: o módulo complexo, G^* , e o ângulo de fase, δ , assim:

$$|G^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad (15)$$

Onde ω é a frequência angular.

A aplicação dos modelos de Maxwell e o desenvolvimento completo desse modelo leva as definições do módulo complexo G^* em termos de suas componentes

elástica (G') e viscosa (G'') para materiais viscoelásticos em regime linear, onde o nível de deformação é muito pequeno (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

Assim:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (16)$$

Sendo G' e G'' definidos pelas Equações 17 e 18, respectivamente.

$$G'(\omega) = G^*(\omega) \cdot \cos(\delta) \quad (17)$$

$$G''(\omega) = G^*(\omega) \cdot \sin(\delta) \quad (18)$$

onde i é o número imaginário utilizado no desenvolvimento dos modelos (GOODWIN; HUGHES, 2008).

O quociente entre G'' e G' , tangente do ângulo de fase, fornece outra relação muito útil no entendimento do comportamento viscoelástico, $\tan \delta$.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (19)$$

O valor de $\tan \delta$, tangente de perda ou amortecimento, é particularmente importante na descrição eventuais das transições de fase, formação de géis, cura de polímeros, entre outros evento.

Ou seja:

a) $G'' > G'$ ($\tan \delta > 1$) indica que o amortecimento é viscoso e dissipativo, sendo parte do trabalho aplicado convertido em calor;

b) $G' > G''$ ($\tan \delta < 1$) indica que o amortecimento é elástico e conservativo, com parte da deformação sendo recuperada depois do cessamento do trabalho aplicado.

Outra característica importante do material em estado fundido ou solução, é a *viscosidade complexa* ou *dinâmica* (η^*), análoga a viscosidade medida em escoamento cisalhante constante (η). Combinando-se as Equações 15 e 16, tem-se:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (20)$$

O que leva a seguinte relação entre a tensão e a deformação:

$$\sigma^* = \left[\frac{(G'(\omega) + iG''(\omega))}{i\omega} \right] \gamma^* = \eta^*(\omega) \gamma^* \quad (21)$$

A Equação 21 pode ser desmembrada em:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i.\eta''(\omega) \quad (22)$$

Onde η' e η'' são as respectivas componentes de η^* em fase (real) e fora de fase (imaginária), que são definidas em termos dos módulos G' e G'' como:

$$\eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (23)$$

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (24)$$

Tratamento detalhado sobre o desenvolvimento das Equações 20 a 24 e suas aplicações está disponível na literatura (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989; BRETAS; D'ÁVILA, 2010; GOODWIN; HUGHES, 2008; SCHRAMM, 2000).

ANEXO A - Estrutura de diferentes ligninas

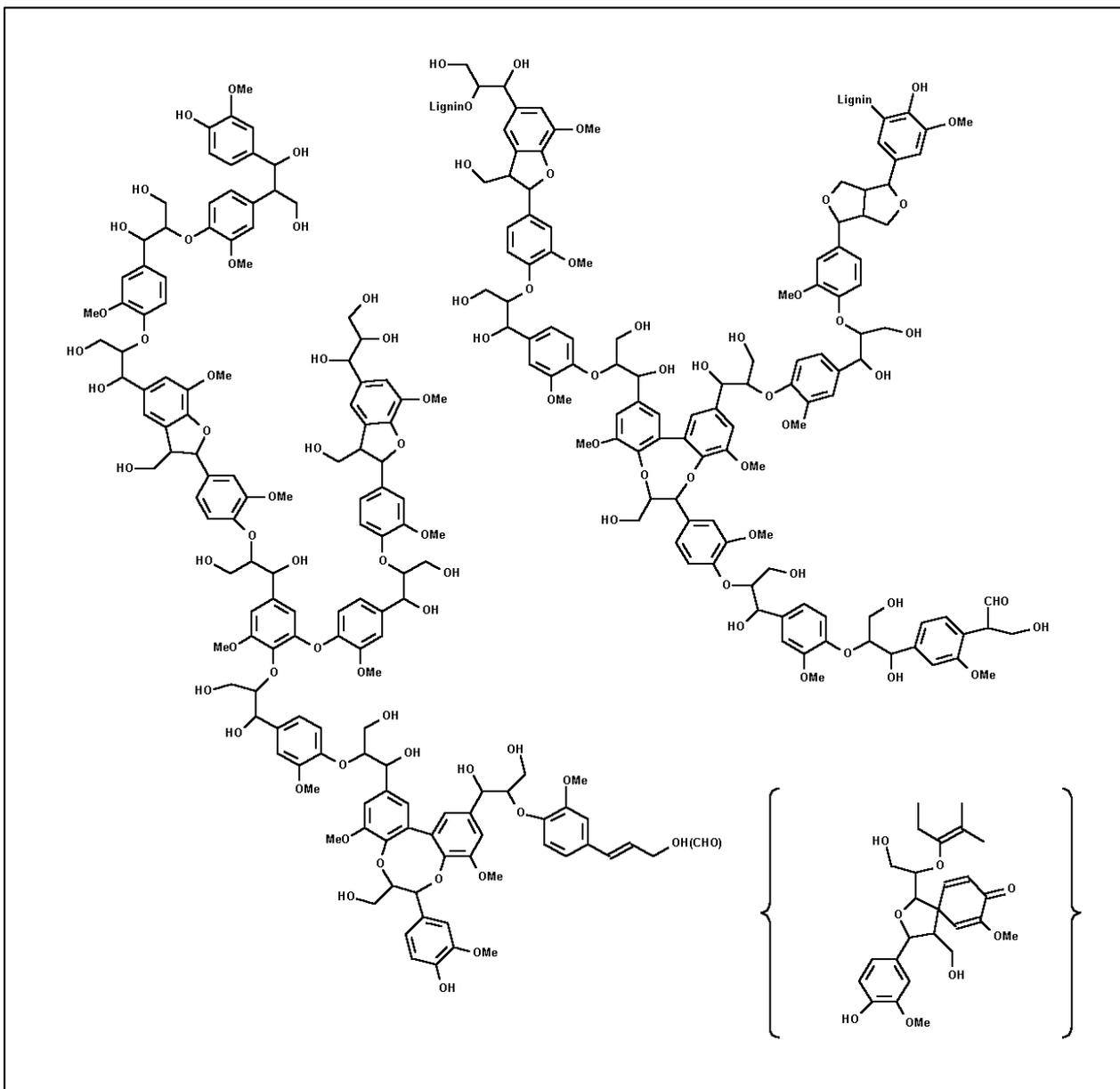


Figura A1 - Lignina (disponível em <http://chemistry.umeche.maine.edu/CHY431/Wood1.html> acesso em 19/12/2012)

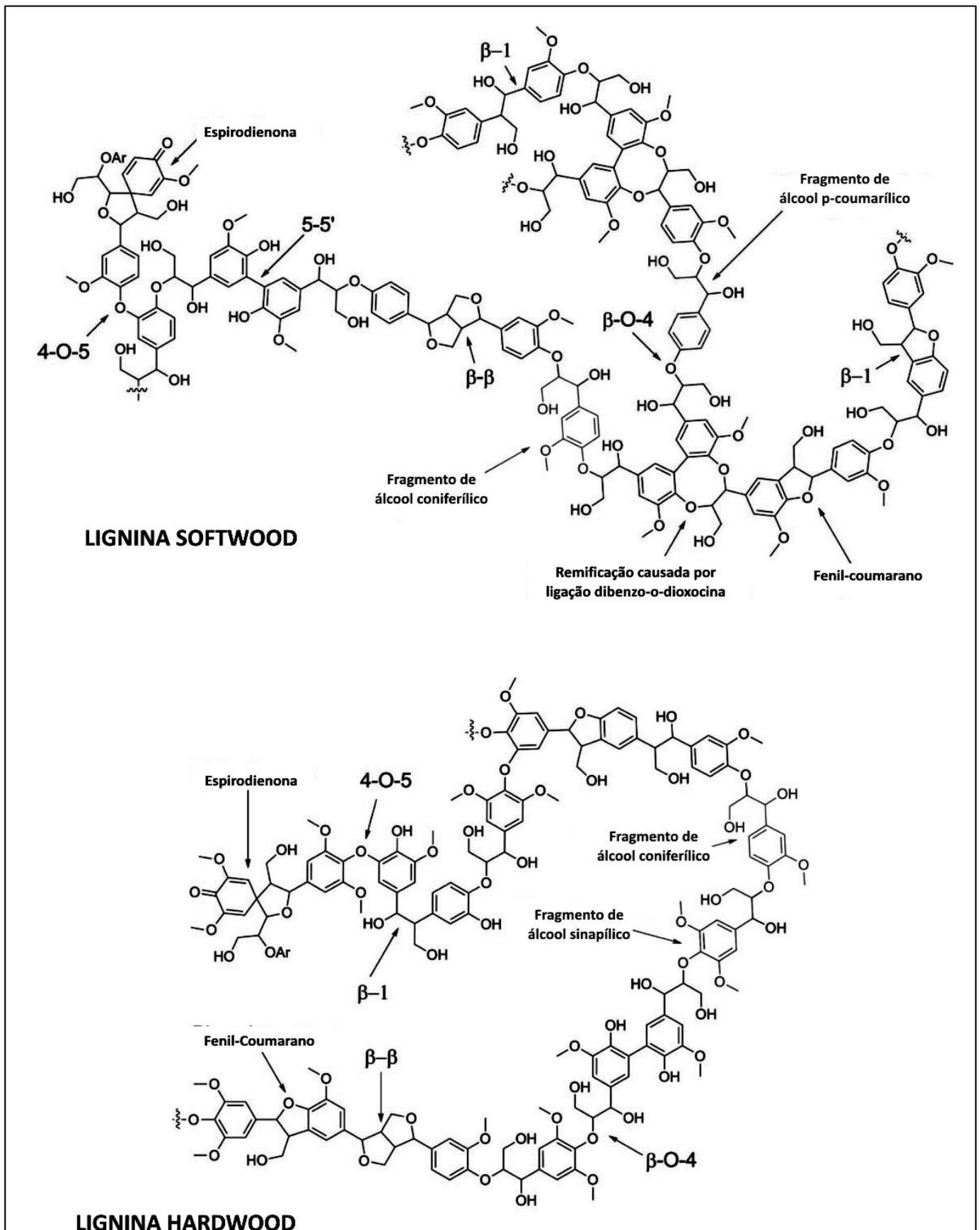


Figura A2 - Lignina, conforme descrito em ZAKZESKI et al.(2010).

