

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS E DA MADEIRA

DOUGLAS DE OLIVEIRA REBOREDO FILHO

EFEITO DA LIGNINA *KRAFT* DE PINUS E EUCALIPTO EM FIOS
BICOMPONENTES DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE COM GOMA
GUAR

JERÔNIMO MONTEIRO
ESPÍRITO SANTO

2023

DOUGLAS DE OLIVEIRA REBOREDO FILHO

EFEITO DA LIGNINA *KRAFT* DE PINUS E EUCALIPTO EM FIOS
BICOMPONENTES DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE COM GOMA
GUAR

Monografia apresentada ao
Departamento de Ciências
Florestais e da Madeira da
Universidade Federal do Espírito
Santo, como requisito parcial para
obtenção do título de Engenheiro
Industrial Madeireiro.

JERÔNIMO MONTEIRO

ESPÍRITO SANTO

2023

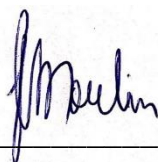
DOUGLAS DE OLIVEIRA REBOREDO FILHO

EFEITO DA LIGNINA *KRAFT* DE PINUS E EUCALIPTO EM FIOS
BICOMPONENTES DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE COM GOMA
GUAR

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Industrial Madeireiro.

Aprovada em 10 de maio de 2023

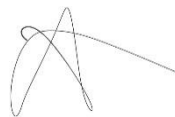
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Jordão Cabral Moulin

Universidade Federal do Espírito Santo

Orientador



Prof. Dr. Michel Picanço de Oliveira

Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves

Universidade Federal do Espírito Santo

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e aos meus pais, Sônia Aparecida Raváglia Reboredo e Douglas de Oliveira Reboredo, sem eles nada disso seria possível. Com todo apoio e incentivo desde o início da graduação, me deram forças para continuar até o fim.

Ao meu amigo que posso chamar de irmão Paulo Roberto (Paulinho) e à minha namorada Ailla Cavatti, que estiveram comigo em todos os momentos da faculdade, desde o início. Vocês foram e são essenciais em toda minha caminhada até aqui, agradeço a vocês imensamente por tudo.

Aos meus colegas de turma, Pedro Ygor, Bruno Sangali, Félix Queiroz, Diego Alves, Bruno Duarte e Fernando Alves (Lajinha), por toda amizade construída durante os anos, além de toda disposição para ajudar sempre que precisei, com trabalhos, provas, várias noites viradas estudando e superando todos os desafios. Estendo esse agradecimento aos meus amigos de graduação, Gustavo Furtado e Leonardo Croscob, por sempre estarem comigo em todos os momentos, desde que éramos calouros, e ao meu amigo José Alício, que mesmo de longe, sempre esteve presente para me ajudar com tudo que precisei, sou eternamente grato a todos.

Aos meus professores, em especial ao Jordão Cabral Moulin e Michel Picanço, por todos os ensinamentos passados a nós alunos, amizade, paciência no decorrer dos trabalhos e projetos, meu muito obrigado a vocês.

Agradeço à empresa Klabin S. A. por toda contribuição para a realização desse projeto, à Universidade Federal do Espírito Santo pela oportunidade de graduação e conclusão do curso de Engenharia Industrial Madeireira e ao Laboratório de Engenharia Química 1/CCAIE/UFES pela disponibilidade nas análises.

E por fim, agradeço a todos que me ajudaram de alguma forma por toda a minha caminhada.

“Irmão, você não percebeu que você é o único representante do seu sonho na face da terra? Se isso não fizer você correr, chapa, eu não sei o que vai”.

- *Emicida*

RESUMO

Com a busca das indústrias por produtos que possuem fontes renováveis para substituir os provenientes de fontes não renováveis, a celulose microfibrilada (MFC) é uma boa alternativa por possuir alto índice de aprovação devido as suas características físico-químicas, e com a adição de componentes, como a lignina, essas características podem ser melhoradas. O objetivo do presente trabalho foi reforçar os fios compostos por MFC e GG (goma guar) com lignina *kraft*, além de analisar a resistência a degradação térmica causada por UV. Os fios foram produzidos pelo método *dry-wet-spinning*, com uso de agulha coaxial. A camada interna do fio foi composta por MFC na concentração de 4,5% (m/v) e na camada externa por GG na concentração de 3% (m/v). Na camada externa em conjunto com a GG, a lignina *kraft* de pinus e eucalipto na concentração de 3% em relação a GG, foi adicionada. Os fios foram analisados quanto a capacidade de absorção de água, resistência mecânica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica e a resistência mecânica após exposição a ultravioleta. A inserção de lignina na composição do fio não influenciou na absorção de água, contudo aumentou a resistência térmica. Os fios com lignina de pinus prejudicaram a formação do fio em decorrência da seção transversal retangular, enquanto os fios compostos por GG e lignina de eucalipto apresentaram forma circular, isso fez com que este fio apresentasse menor resistência mecânica e também menor resistência sob influência de luz ultravioleta.

Palavras-chaves: Fios de nanocelulose. *Dry-wet-spinning*. Agulha coaxial. Fontes renováveis.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. O problema e sua importância	2
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo geral	2
1.2.2. Objetivos específicos.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Celulose	3
2.2. Microfibrila de celulose (MFC).....	4
2.3. Produção de filamentos de microfibrila de celulose	4
2.4. Lignina	5
3. METODOLOGIA.....	6
3.1. Materiais utilizados.....	6
3.2. Composição dos fios bicomponentes.....	6
3.3. Processo de produção dos fios.....	7
3.4. Dimensões dos filamentos	7
3.5. Absorção de água	8
3.6. Propriedades mecânicas dos filamentos.....	8
3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	9
3.8. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	9
3.9. Termogravimetria (TGA)	10
3.10. Análise ultravioleta (UV).....	10
3.11. Análises estatísticas.....	11
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	12
4.1. Dimensões dos filamentos	12
4.2. Absorção de água dos filamentos	12
4.3. Resistência mecânica dos filamentos	13
4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	14

4.5.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	15
4.6.	Análise termogravimétrica (TGA)	16
5.	CONCLUSÃO	17
6.	REFERÊNCIAS	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura dos fios e suas configurações, pós luz UV.....	11
Tabela 2 – Dimensões e fator de forma dos fios.....	12
Tabela 3 – Capacidade de absorção de água dos filamentos.....	13
Tabela 4 – Resistência mecânica dos filamentos.....	13

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química básica da celulose evidenciando a celobiose.....	3
Figura 2 – Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina.....	5
Figura 3 – Agulha coaxial utilizada para a confecção dos filamentos. A primeira seta à esquerda da imagem representa a entrada de MFC, e a seta abaixo, representa a entrada de GG e lignina.....	6
Figura 4 – Equipamento utilizado para produção e coagulação dos filamentos e mesa de acrílico para secagem dos fios.....	7
Figura 5 – Sachês de chá com filamentos particulados (0,2 g) mergulhados em água destilada.....	8
Figura 6 – (a) máquina universal de ensaio (Modelo AME - 2kN); (b) equipamento em utilização com ensaio de tração em fio.....	9
Figura 7 – Caixa para a exposição dos fios à luz ultravioleta.....	10
Figura 8 – Imagens da microestrutura dos filamentos. Fio de GG (a, d); fio de LP (b, e); fio de LE (c, f). Todas as imagens possuem uma aproximação de 100x. Setas amarelas: formação de “aba”. Setas vermelhas: trecho com achatamento acentuado...	14
Figura 9 – Espectros das análises de FTIR dos fios utilizados.....	15
Figura 10 – Curvas de termogravimetria dos filamentos utilizados.....	16

1. INTRODUÇÃO

As empresas que buscam matérias-primas renováveis e biodegradáveis, como as fibras lignocelulósicas, para substituir materiais sintéticos em diversas aplicações, têm crescido exponencialmente. Para atender essa necessidade, pesquisas mostram que as microfibrilas de celulose (MFC) de fibras lignocelulósicas surgem como um material com propriedades físico-mecânicas atrativas que podem ser utilizadas no desenvolvimento de novos produtos ou como base para melhorar o desempenho e qualidade de suas propriedades (POTULSKI *et al.*, 2014).

As propriedades mecânicas de alta resistência à tração e rigidez das microfibrilas de celulose, aliadas à sua baixa densidade, tornam o desenvolvimento de novos materiais mais atrativos, mas desafiadores, pelas suas dimensões (SIRÓ; PLACKETT, 2010). Além disso, a qualidade dos produtos à base de celulose pode ser melhorada e, ou reforçada por outros componentes químicos orgânicos, como a lignina.

A celulose proveniente da madeira é encontrada em maior quantidade nas fibras, com as quais se obtém a microfibrila de celulose, que pode ser utilizada na produção de diversos tipos de produtos, fraldas, papel higiênico, emulsionantes, papéis absorventes, enchimentos de comprimidos, espessantes, adesivos, biocombustíveis, materiais de construção e filamentos têxteis (KAFY *et al.*, 2017).

Existem alguns métodos para a produção dos filamentos bicomponentes de MFC, como o *wet-spinning* e *dry-spinning*. Os filamentos são compósitos com duas camadas em que na camada interna é adicionado microfibrila de celulose e na camada externa um agente endurecedor (LUNDAHL *et al.*, 2016). No presente trabalho foi utilizado o método *dry-wet-spinning*, por este possuir a vantagem de poder ser utilizado em baixas temperaturas, o que torna o processo mais aceitável (REBELO, 2015).

O presente trabalho teve como principal o propósito de obter as propriedades dos filamentos bicomponentes formados com microfibrila de celulose branqueada, lignina de pinus e eucalipto e com o polissacarídeo natural goma guar.

1.1. O problema e sua importância

A fim de explorar as propriedades inerentes das microfibrilas de celulose e da lignina e, assim, buscar novos possíveis mercados, pesquisas buscam utilizar esses materiais para produzir longos fios de celulose com alta resistência e rigidez, baixo peso e alta área superficial, visando substituir materiais derivados de recursos não renováveis e com isso, se abrir uma ampla gama de aplicações (LUNDAHL *et al.*, 2016).

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Desenvolver filamentos bicomponentes de microfibrila de celulose branqueada por meio de adição de lignina do processo *kraft* em sua composição e melhorar suas propriedades físico-químicas, como resistência mecânica e degradação térmica.

1.2.2. Objetivos específicos

- Verificar e comparar com a literatura, o resultado do efeito da adição de ligninas de eucalipto e de pinus proveniente do processo *kraft* na qualidade dos fios de MFC com GG;
- Analisar a resistência ao ultravioleta dos fios reforçados com ligninas;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Celulose

Biopolímero mais abrangente na natureza, a celulose é a estrutura básica das células das plantas, está localizada principalmente na parede celular secundária das fibras e é responsável por aproximadamente 40 a 45% da massa da madeira (SJÖSTRÖM, 1993). Encontrada no meio ambiente em diversas fontes, como em algas, fungos, bactérias, monocotiledôneas e dicotiledôneas (SJÖSTRÖM, 1993).

Segundo Sjöström (1993), a celulose é um polissacarídeo composto por unidade de β -D-anidroglicopiranosose (celobiose) que se ligam entre si, nos carbonos 1- 4. Estas ligações ocorrem com eliminação de água entre hidroxila equatorial ligada ao C4 e o átomo de C1 (SOUZA; CARVALHO; VALADARES, 2015). Também se apresenta como carboidrato polimérico de cadeia linear, que tende a formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular (MIMMS, 1993). A celulose é um polímero linear de alto peso molecular com estrutura de cadeia uniforme (Figura 1).

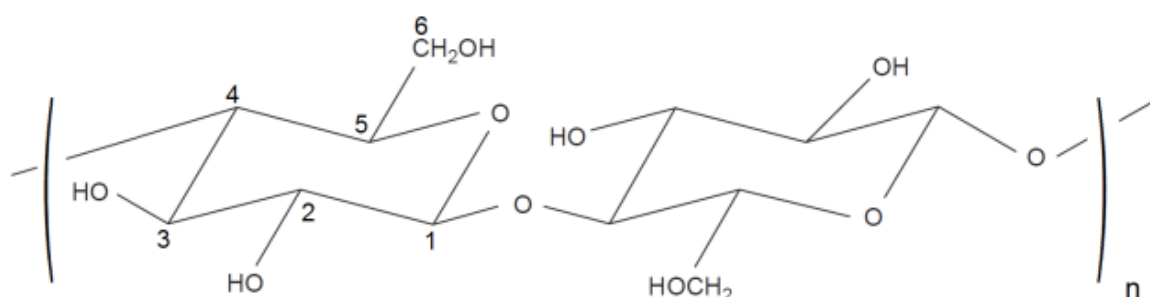


Figura 1 - Estrutura química básica da celulose evidenciando a celobiose.

Fonte: Souza, Carvalho e Valadares (2015).

A fórmula química da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, na qual o número de repetições de unidades de glucose (n) representa o grau de polimerização, que varia em diversos tipos de celulose (POTULSKI, 2012). O grau de polimerização de uma cadeia de celulose é definido como o número de unidades de anidroglicose ligadas entre si por ligações glicosídicas. A celulose nativa pode ter grau de polimerização até 10.000, dependendo da sua origem (SJÖSTRÖM, 1993).

2.2. Microfibrila de celulose (MFC)

A microfibrila de celulose pode ser vista como um material celulósico que possui amplificada área superficial, são partículas longas e flexíveis (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Com o avanço da tecnologia, o processamento mecânico para a desfibrilação é o mais utilizado para a obtenção das microfibrilas de celulose, é dado pela utilização de discos cerâmicos paralelos que desfibrilam a parede celular das fibras, individualizando as microfibrilas (KLEMM *et al.*, 2011). As dimensões da MFC variam em comprimento, largura e grau de orientação, dependendo da sua origem. A definição mais usada atualmente diz que uma partícula que possui uma de suas dimensões entre 1 e 100 nanômetros, se encontra em escala nanométrica (MAILEANO, 2018). Seu diâmetro está na faixa de 20-60 nm e tem um comprimento de vários micrômetros (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

A microfibrila de celulose pode ser aplicada nos mais diversos produtos, desde *commodities* até produtos de alto valor agregado, em diversas áreas como farmacêuticas, cosmética e alimentícia. Uma potencial aplicação da MFC está no papel, porém, a aplicação em materiais compósitos como revestimentos e filamentos renováveis, tem chamado muita atenção pela sua área superficial específica e propriedades mecânicas únicas, além de ser um material oriundo de fonte renovável (HAMADA *et al.*, 2010).

2.3. Produção de filamentos de microfibrila de celulose

Existem algumas técnicas para a produção de filamentos de celulose, porém os métodos mais utilizados para esta finalidade são conhecidos como *wet-spinning* (fiação úmida) e *dry-spinning* (fiação seca) (ELLIS; CHAUDHURI, 2007).

O método de *wet-spinning* apresenta algumas vantagens, como a utilização de baixas temperaturas, o que torna o processo mais aceitável e com um número maior de registros de produtos manufaturados. O polímero dissolvido é alvo de uma forte pressão, fazendo com que atravesse a solução através de uma fieira, mergulhada no banho de coagulação, que de modo geral encontra-se na fase aquosa. Ainda nesse banho, os filamentos coagulam e o solvente, usado para dissolver o polímero, dispersa pelo sistema de coagulação (exemplo: tubos em *loop*), podendo ser recuperado posteriormente (reutilizado para outras coagulações) (REBELO, 2015).

No método de fiação seca (*dry-spinning*), a solução contendo o polímero é pressionada por uma matriz e à saída desta, os filamentos entram em contato com

uma corrente de ar quente ou de gás inerte. O solvente evapora e os filamentos solidificam formando assim a fibra (REBELO, 2015). No processo de obtenção dos filamentos, a temperatura de fiação deve ser ao ponto de ebulição do solvente.

Estes dois métodos têm sido empregados para a formação de filamentos de microfibrilas de celulose, porém existe também o método *dry-wet-spinning*, que consiste na injeção dos materiais fora do coagulante (ao ar) e logo em seguida, os materiais entram em contato com o solvente para sofrerem o processo de coagulação (LUNDAHL *et al.*, 2016).

2.4. Lignina

A palavra lignina é derivada do latim *lignum*, que significa madeira. É um dos principais componentes dos tecidos das coníferas e folhosas. A lignina é responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de micro-organismos. É um polímero derivado de unidades fenilpropanóides, que têm em sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (SALIBA *et al.*, 2001). As principais unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina foram classificadas como *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila (Figura 2).

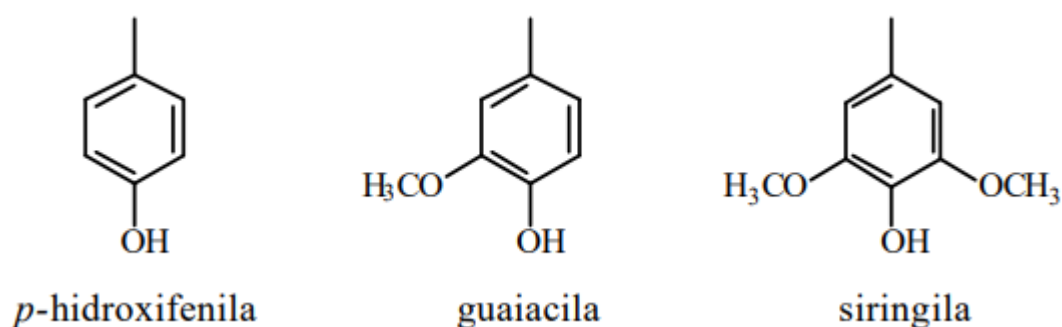


Figura 2 - Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina.

Fonte: Santos (2001).

Segundo Glasser e Kelly (1987), a quantidade de lignina total da madeira depende dos requerimentos físicos e mecânicos da árvore, e pode ser alterada durante o seu desenvolvimento, variando a quantidade dos precursores ou micronutrientes específicos. A lignina é uma macromolécula orgânica amorfa, possui uma estrutura tridimensional, com caráter hidrofóbico e é altamente ramificada (SILVA, 2016). A radiação ultravioleta desencadeia reações de decomposição química da celulose, lignina e hemiceluloses (SILVA; PASTORE; PASTORE JUNIOR, 2006).

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais utilizados

Os materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram microfibrila de celulose (MFC) branqueada, sendo lignina *kraft* de *Pinus* sp. e de *Eucalyptus* sp., provenientes de uma indústria de celulose. Também foi utilizado o polissacarídeo natural goma guar (GG), de granulometria 200 mesh, do fabricante Synth (São Paulo, Brasil).

3.2. Composição dos fios bicomponentes

Para a produção dos fios, foi utilizada uma seringa de 10 ml acoplada em agulha coaxial (Figura 3), com a parte interna de diâmetro igual a 0,30 mm por onde foi injetada a MFC, e na parte externa, 0,60 mm, preenchida com goma guar ou goma guar com lignina.

As configurações dos fios foram sem e com adição de lignina na camada externa, sendo dois tipos de lignina *kraft*, proveniente do eucalipto e do pinus. A concentração de MFC foi de 4,5% (m/v) e para GG de 3%, a lignina foi de 3% em relação ao peso da GG. A mistura dos componentes, como GG com lignina, foi realizada em um becker por um agitador mecânico em 2000 rpm durante 40 min, a temperatura ambiente.



Figura 3 – Agulha coaxial utilizada para a confecção dos filamentos. A primeira seta à esquerda da imagem representa a entrada de MFC, e a seta abaixo, representa a entrada de GG e lignina.

Fonte: O autor (2023).

3.3. Processo de produção dos fios

O processo utilizado foi o *dry-wet-spinning*; os materiais foram inseridos em corrente contínua com velocidade de 0,3 ml/s em álcool absoluto (PA), os fios foram mantidos no solvente para coagulação durante 120 segundos. Transcorrido esse tempo, os fios foram retirados do sistema e expostos em uma mesa acrílica, onde secaram por 24 horas a temperatura ambiente. Após secos, os fios foram acondicionados por 48 horas em ambiente com temperatura de 25 °C e umidade relativa de $65 \pm 3\%$ antes da realização das análises. A Figura 4 mostra o sistema de produção dos fios.

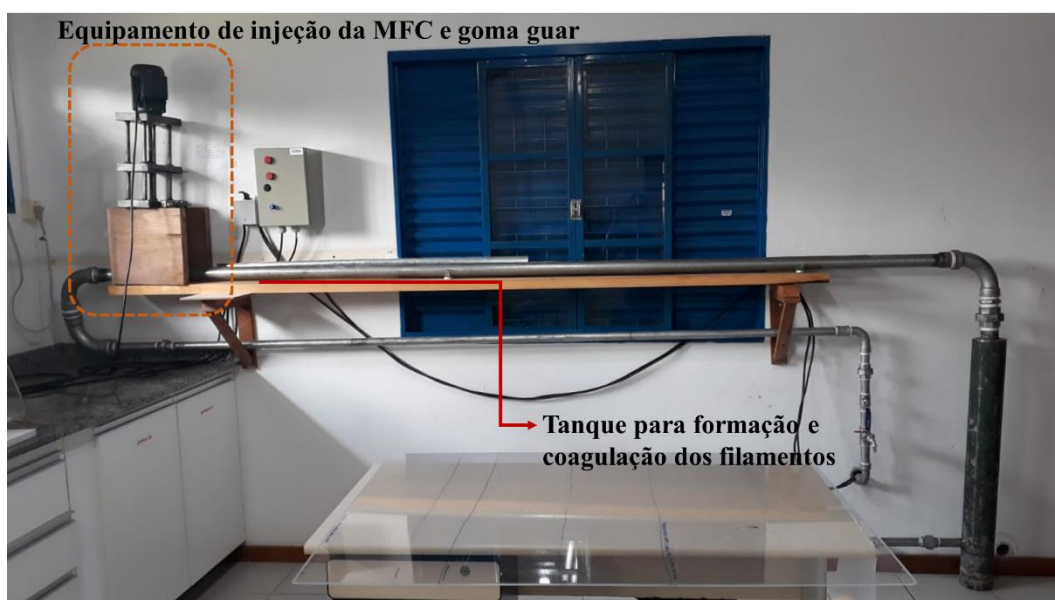


Figura 4 – Equipamento utilizado para produção e coagulação dos filamentos e mesa de acrílico para secagem dos fios.

Fonte: Colares Neto (2022).

3.4. Dimensões dos filamentos

Para a realização das medidas, foram utilizados dez filamentos de cada configuração, com aproximadamente 30 cm de comprimento. As medidas foram tomadas em microscópio óptico (Zeiss, Axio Scope A1), com aproximação de 500x. Foram analisadas três posições ao longo do comprimento dos filamentos, referentes a espessura e largura. Com as duas dimensões foi calculado o fator de forma pela razão da medida da espessura com a medida da largura do filamento.

3.5. Absorção de água

O método a ser utilizado foi do *tea-bag* (sachê de chá), conforme os parâmetros descritos por Zohuriaan-mehr e Kabiri (2008), sendo o sachê de chá mergulhado em recipiente com quantidade excessiva de água destilada por uma hora (Figura 5), ao final desse tempo, os sachês foram suspensos por 10 minutos para a retirada do excesso da água.



Figura 5 – Sachês de chá com filamentos particulados (0,2 g) mergulhados em água destilada.

Fonte: O autor (2023).

Utilizou-se três réplicas para cada configuração, cada réplica contendo 0,2 g de fios. O sachê de chá mergulhado na água destilada teve sua massa obtida (W_1) e a capacidade de absorção de água do material, calculada pela Equação 1.

$$S_e = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad Eq. 1$$

Em que: S_e = Absorção de água ($g\ g^{-1}$), W_1 = Massa úmida, W_0 = Massa seca.

3.6. Propriedades mecânicas dos filamentos

As propriedades mecânicas dos filamentos foram caracterizadas conforme a *American Society for Testing and Materials* – ASTM D 2256-02 (2015), por meio de

uma máquina universal de ensaio mecânico (Modelo AME - 2kN) aplicando uma célula de carga de 5 N, a uma velocidade de $0,3 \text{ N min}^{-1}$ (Figura 6). Para realização do ensaio mecânico de tração, foram utilizados dez filamentos por configuração e o comprimento tracionado foi de 30 mm.

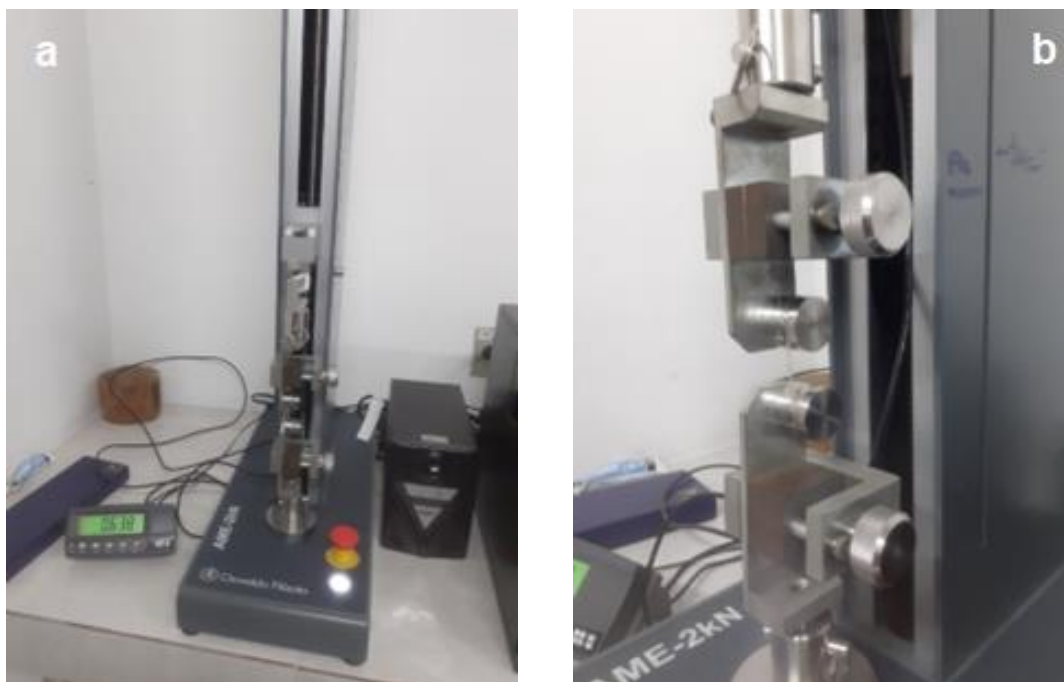


Figura 6 – (a) máquina universal de ensaio (Modelo AME - 2kN); (b) equipamento em utilização com ensaio de tração em fio.

Fonte: O autor (2023).

3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise da microestrutura, os filamentos tiveram a superfície recoberta com ouro e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Departamento de Ciências Florestais e da Madeira do CCAE, no equipamento MEV JEOL JSM-IT200. Foi utilizado um fio para cada configuração, com 15 cm aproximadamente.

3.8. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR nos filamentos foi feita utilizando o espectrômetro Bruker, modelo tensor 27 (4000 para 400 cm^{-1}). Os espectros foram obtidos por meio das varreduras na região do infravermelho médio. Foi utilizado um fio, de aproximadamente 15 cm, para cada configuração.

3.9. Termogravimetria (TGA)

Os fios foram analisados pelas técnicas de termogravimétrica – TGA e DTG. As leituras foram realizadas pelo Analisador Termogravimétrico LabSys Evo (New Zealand) no intervalo de temperatura entre 23°C e 700°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera inerte (N₂).

3.10. Análise ultravioleta (UV)

Para essa análise, foram utilizados 10 fios para cada configuração, de aproximadamente 30 cm. Os fios foram expostos à luz ultravioleta dentro de uma caixa (23 x 57 x 36 cm) com 10 lâmpadas UV-C de potência 15 W (Figura 7), por 24 horas. Após a exposição, as análises de resistência mecânica, FTIR e Termogravimetria foram refeitas com esses fios. A nomenclatura utilizada para os fios dessa análise está descrita na Tabela 1.



Figura 7 – Caixa para a exposição dos fios à luz ultravioleta.

Fonte: O autor (2023).

Tabela 1 – Nomenclatura dos fios e suas configurações, pós luz UV.

Código do Filamento	Composição do fio bicomponente		Exposição a luz UV
	Camada interna	Camada externa	
GG	MFC	GG	Não
LP	MFC	GG com lignina de pinus	Não
LE	MFC	GG com lignina de eucalipto	Não
GG UV	MFC	GG	Sim
LP UV	MFC	GG com lignina de pinus	Sim
LE UV	MFC	GG com lignina de eucalipto	Sim

Fonte: O autor (2023)

3.11. Análises estatísticas

Para verificar o efeito da adição de lignina nas propriedades do fio, foi utilizado o experimento com delineamento inteiramente casualizado (DIC), as comparações foram feitas pelo teste de Tukey em nível de probabilidade de 5%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Dimensões dos filamentos

As dimensões dos filamentos e o fator de forma estão dispostos na Tabela 2. Os fios com lignina de eucalipto ficaram com as dimensões inferiores aos demais. A lignina de pinus contribuiu para o aumento das dimensões dos fios, contudo a diferença entre largura e espessura entre os fios não contribuiu para a diferença na formação do fio na seção circular, visto não haver diferença estatística entre os fios. Os valores de fator de forma não diferiram consideravelmente comparado aos encontrados por Silva (2022), que ficaram entre 0,41 e 0,48, em filamentos utilizados com concentrações de lignina de eucalipto diferentes (1%, 3% e 5%) e sem lignina em fios com MFC e GG e mesmas concentrações em relação ao presente trabalho.

Tabela 2 – Dimensões e fator de forma dos fios.

Filamento	Largura (cm)	Espessura (cm)	Fator de Forma
GG	0,103 a	0,049 b	0,484 a
LP	0,126 a	0,072 a	0,583 a
LE	0,068 b	0,031 c	0,463 a

Valores seguidas da mesma letra na coluna não diferiram entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: O autor (2023)

4.2. Absorção de água dos filamentos

Os resultados de absorção de água dos filamentos estão apresentados na Tabela 3. Os fios de GG obtiveram os menores resultados em relação aos fios com lignina. Os valores variaram de 8,13 a 14,65 g g⁻¹, sendo o maior resultado para os fios de lignina de eucalipto. Uma vez que a lignina possui caráter hidrofóbico (SILVA, 2016), ela não colaborou com a resistência de absorção de água. Lundahl *et al.* (2018) encontraram em seu trabalho um valor de absorção de 4,3 ± 6 g g⁻¹, valor menor do que obtido no presente trabalho para os fios formados com lignina em sua composição.

Tabela 3 – Capacidade de absorção de água dos filamentos.

Filamento	Média (g g⁻¹)	Desvio Padrão
GG	8,130 c	0,698
LP	10,594 b	0,947
LE	14,650 a	0,764

Valores seguidas da mesma letra na linha não diferiram entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: O autor (2023).

4.3. Resistência mecânica dos filamentos

A resistência mecânica do fio de GG foi de 17,85 MPa (Tabela 4), inferior ao de Lundahl *et al.* (2018), em que os filamentos de nanofibrilas de celulose com goma guar, coagulados em solvente acetona por 5 min, tiveram resistência à tração de 38 MPa, valor maior do que obtido no presente trabalho. A diferença pode ser explicada pelos parâmetros de processo de produção dos fios, como velocidade de injeção dos materiais e/ou concentração dos materiais (LUNDAHL *et al.*, 2016).

A inserção de lignina de pinus reduziu significativamente a sua resistência mecânica, fatores como granulometria e densidade dessa lignina pode ter contribuído, além do seu formato achatado. Contudo, a exposição dos fios a ultravioleta não afetou a resistência mecânica. A lignina da madeira possui capacidade de absorver energia ultravioleta e visível, conseguindo fornecer proteção UV (SADEGHIFAR; RAGAUSKAS, 2020). O tempo de exposição a UV pode ter sido pouco, ao ponto de não afetar a sua resistência mecânica.

Tabela 4 – Resistência mecânica dos filamentos.

Filamento	Tensão sem exposição UV (MPa)	Tensão após exposição UV (MPa)
GG	17,85 A	21,91 A
LP	5,49 A	2,77 A
LE	19,43 A	22,47 A

Valores seguidas da mesma letra na linha não diferiram entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: O autor (2023).

4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 8 representa as imagens do MEV para as três configurações estudadas. A primeira coluna (a, d) representa os filamentos compostos por GG, a segunda coluna (b, e) os fios LP e a terceira coluna (c, f) os fios de LE. Foi possível identificar a geometria dos filamentos utilizados. Portanto, para os fios compostos por GG a seção foi considerada circular, já para os fios com concentrações de lignina a seção foi considerada retangular.

Devido ao peso do fio e demora para a solidificação da goma, os fios formaram uma “aba”, sinalizada pelas setas em amarelo na Figura 8. Analisando a seção transversal do filamento composto por lignina de pinus (Figura 8e), é possível observar um achatamento mais acentuado, indicado ao longo da seta vermelha, em comparação com os outros dois tipos de configuração, isso pode ter prejudicado nos resultados de resistência mecânica, deixando os fios mais fragilizados. Em relação a seção longitudinal dos fios, o arraste da velocidade do álcool no sistema colaborou com o alinhamento dos materiais (Figura 8d).

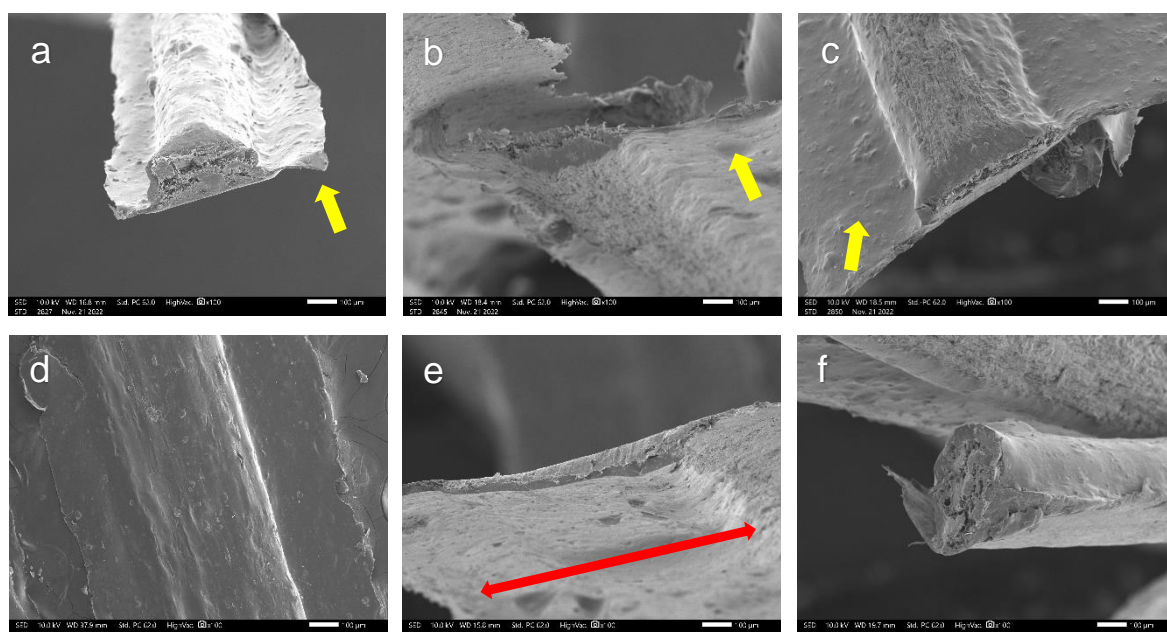


Figura 8 – Imagens da microestrutura dos filamentos. Fio de GG (a, d); fio de LP (b, e); fio de LE (c, f). Todas as imagens possuem uma aproximação de 100x. Setas amarelas: formação de “aba”. Seta vermelha: trecho com achatamento acentuado.

Fonte: O autor (2023).

4.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 9 indica os espectros das análises de FTIR dos filamentos utilizados, em suas diferentes configurações. Observa-se duas regiões em que ocorrem picos de absorção da celulose, a primeira entre 3650 e 2800 cm^{-1} e a segunda entre 1700 e 400 cm^{-1} . O comprimento de onda entre 3650 e 2800 cm^{-1} ocorre devido as vibrações causadas pelas ligações O-H e C-H dos polissacarídeos (HOSPODAROVA; SINGOVSKA; STEVULOVA, 2018). A banda em 3300 cm^{-1} é característica da vibração do grupo hidroxila dos polissacarídeos. O segundo pico em 2900 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento CH de todos os hidrocarbonetos constituintes em polissacarídeos (HOSPODAROVA; SINGOVSKA; STEVULOVA, 2018).

Segundo Santos *et al.* (2012), os picos observados entre 1700 e 1300 cm^{-1} , com maior acentuação nos fios compostos por lignina, são característica da vibração ocasionada pelo anel aromático da lignina e dos grupos hidroxilas ligadas ao anel aromático (fenol). Em 1400 e 1320 cm^{-1} é possível verificar os picos relacionados a lignina, contudo, em 1320 cm^{-1} tem a redução dos picos característicos dos fios após ensaio de UV, de acordo com Lionetto *et al.* (2012) a radiação UV com o oxigênio causa a oxidação da lignina e hemicelulose, como também a despolimerização da celulose.

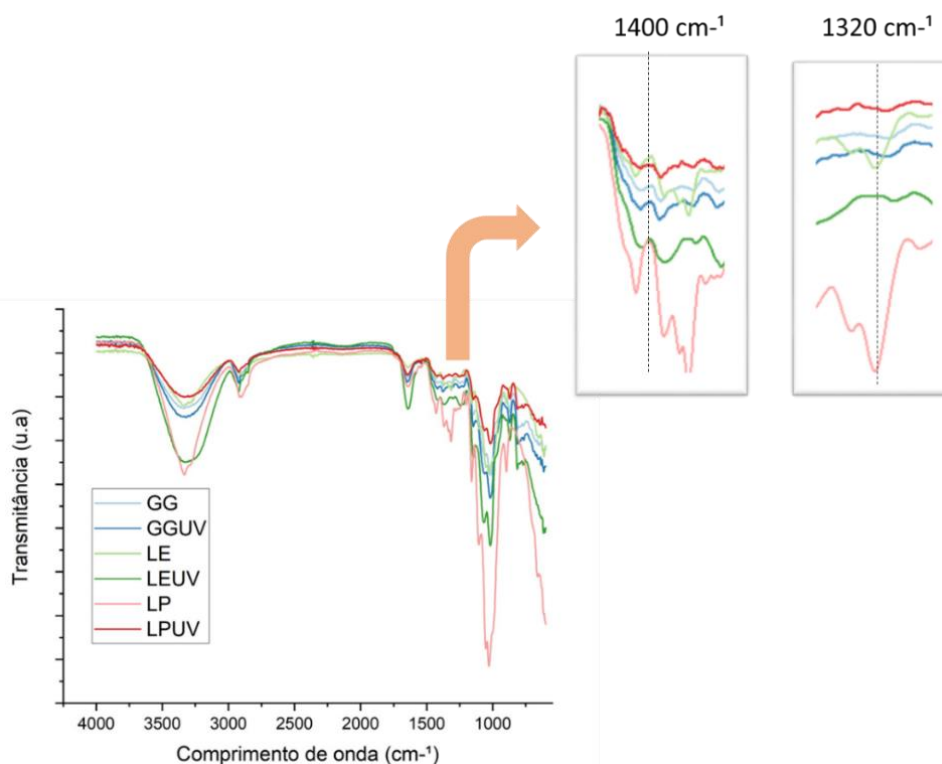


Figura 9 – Espectros das análises de FTIR dos fios utilizados.

Fonte: O autor (2023).

4.6. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 10 apresenta as curvas de termogravimetria dos filamentos utilizados para as análises, pré e pós ensaio de UV. Carrier *et al.* (2011) citaram em seu trabalho que os componentes lignocelulósicos se comportam de maneira diferente à exposição em temperaturas elevadas. A maior degradação térmica da lignina ocorre entre 300 e 500 °C, já para hemicelulose e celulose, 250 – 300 °C e 300 – 350 °C, respectivamente.

Pode-se observar um comportamento para três fases bem definidas: liberação de umidade na faixa de 50 a 200 °C; decomposição de carboidratos (hemicelulose e celulose) entre 200 e 350 °C; acima de 350 °C uma degradação contínua e lenta associada a lignina e ao final do processo ocorre a formação de carvão e cinzas (RAMBO *et al.*, 2015).

Os fios com lignina passam por uma degradação acentuada primeiro (segunda fase), mas em contrapartida, possuem maior estabilidade e resistência à degradação térmica ao decorrer de todo o processo (CARRIER *et al.*, 2011), justificando esse tipo de aplicação de lignina para a produção de fios que serão expostos à altas temperaturas. Em relação aos fios que foram expostos à luz ultravioleta, pode-se observar que não interferiu significativamente nos resultados, visto que a perda da resistência térmica ocorreu apenas para a LP UV, além de modificar o padrão de degradação térmica.

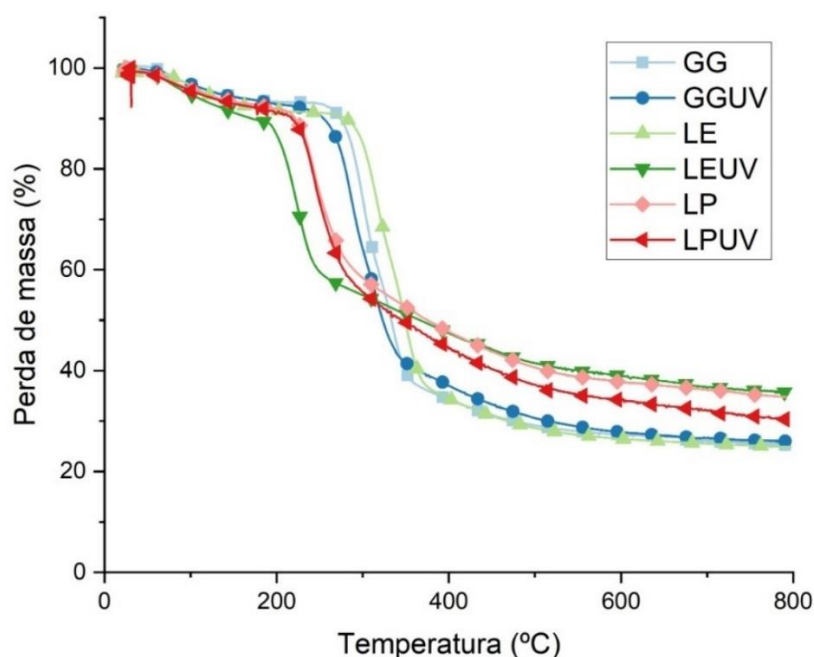


Figura 10 – Curvas de termogravimetria dos filamentos utilizados.

Fonte: O autor (2023).

5. CONCLUSÃO

A inserção de lignina contribuiu com o maior achatamento dos fios e consequentemente formando a seção transversal retangular, interferindo diretamente nos resultados de resistência mecânica. Apesar da lignina possuir caráter hidrofóbico, não contribuiu para a redução na absorção de água.

A lignina do pinus contribuiu negativamente para a resistência do fio, além de maiores danos com a exposição ao UV danos com a exposição a UV. A redução da banda em 1320 cm^{-1} no FTIR dos fios após exposição UV mostram que houve modificação da estrutura química, mas não afetou de forma significativa ao ponto de reduzir a resistência mecânica dos fios.

A lignina contribuiu positivamente com a resistência térmica do fio em altas temperaturas.

Com isso, pode-se concluir que os resultados para lignina de eucalipto foram significativos, ao contrário da lignina de pinus. Os resultados obtidos são importantes para que os estudos relacionados aos filamentos bicomponentes continuem, além de aumentar a área de utilização dos fios.

6. REFERÊNCIAS

CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 298-307, 2011.

COLARES NETO, J. R. **Desenvolvimento de fio de microfibrila de celulose com goma guar**. Monografia (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES, 2022.

ELLIS, M. J.; CHAUDHURI, J. B. Poly (lactic-co-glycolic acid) hollow fibre membranes for use as a tissue engineering scaffold. **Biotechnol and Bioeng**, v. 96, n. 1, p.177-187, 2007.

GLASSER, W. G.; KELLEY, S.S. Light stability of polymers: lignin. In: MARK, H. F. (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and engineering**. J. Willey, 1987. v. 8, p. 795-852.

HOSPODAROVA, V.; SINGOVSKA, E.; STEVULOVA, N. Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 9, p. 303-310, 2018.

KAFY, A. et al. Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics. **Scientific Reports**, v. 7, 17683, 2017.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 5438 – 5466, 2011.

LIONETTO, F. et al. Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. **Materials**, v. 5, n. 10, p. 1910-1922, 2012.

LUNDAHL, M. J. et al. Absorbent filaments from cellulose nanofibril hydrogels through continuous coaxial wet spinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 10, 27287–27296, 2018.

LUNDAHL, M. J. et al. Strength and water interactions of cellulose I filaments wet-spun from cellulose nanofibril hydrogels. **Scientific Reports**, v. 6, 30695, 2016.

MAILEANO, B. J. P. **Produção e caracterização de estruturas de celulose microfibrilada (CMF) e nanofibrilada (CNF) para o transporte e liberação controlada de anti-inflamatórios**. Dissertação (Mestrado em Química Medicinal) – Universidade da Beira Interior, 2018.

MIMMS, A. Kraft pulping, a compilation of notes. **Tappi Press**, v. 2, p. 181, 1993.

POTULSKI, D. C. **Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, 2012.

POTULSKI, D. C. et al. Influência da incorporação de celulose microfibrilada nas propriedades de resistência mecânicas do papel. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 103, p. 345-351, 2014.

RAMBO, M. K. D. et al. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, v. 37, p. 862-868, 2015.

REBELO, M. I. C. **Desenvolvimento de fibras por *wet spinning*, otimização de materiais e processos**. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal, 2015.

SADEGHIFAR, R.; RAGAUSKAS, A. Lignin as a UV Light Blocker - A Review. **Polymers**, v. 12, p. 1134, 2020.

SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 480-490, 2001.

SANTOS, R. B. et al. Lignin Structural Variation in Hardwood Species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 4923-4930, 2012.

SILVA, J. O.; PASTORE, T. C. M.; PASTORE JUNIOR, F. Resistência ao intemperismo artificial de cinco madeiras tropicais e de dois produtos de acabamento. **Ciência Florestal**, v. 17, n. 1, p. 17-23, 2006.

SILVA, M. P. **Estudo da constituição da parede celular de algas com enfoque na biossíntese de lignina**. Monografia (Graduação em Engenharia Bioquímica) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2016.

SILVA, P. Y. C. S. **Efeito da lignina kraft de *Eucalyptus* sp. nas propriedades dos filamentos bicomponentes de microfibrilas de celulose**. Monografia (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES, 2022

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SJÖSTRÖM, E. Wood Chemistry: fundamentals and applications. **Academic Press**, v. 2, 1993.

SOUZA, D. T.; CARVALHO, L. A.; VALADARES, L. V. Celulose: pontos de vista. **Brasília: Embrapa Agroenergia**, 2015. 42p. (Documentos, 18).