



**GLAUCIA RAMALHO ALCÂNTARA**

**SÍNTESE DE NANOFIBRAS DE CARBONO PELA TÉCNICA  
DA FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO A PARTIR DE  
POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E LIGNINA PROVENIENTE DO  
SUBSTRATO PÓS-CULTIVO DE COGUMELOS  
COMESTÍVEIS**

**LAVRAS - MG  
2022**

**GLAUCIA RAMALHO ALCÂNTARA**

**SÍNTESE DE NANOFIBRAS DE CARBONO PELA TÉCNICA DA FIAÇÃO POR  
SOPRO EM SOLUÇÃO A PARTIR DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E LIGNINA  
PROVENIENTE DO SUBSTRATO PÓS-CULTIVO DE COGUMELOS  
COMESTÍVEIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física.

Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva  
Orientador

Prof. Dr. Eustáquio Souza Dias  
Coorientador

Profa. Dra. Tatiana Cardoso e Bufalo  
Coorientadora

**LAVRAS – MG  
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Alcântara, Glaucia Ramalho.

Síntese de nanofibras de carbono pela técnica da fiação por sopro em solução a partir de poli(álcool vinílico) e lignina proveniente do substrato pós-cultivo de cogumelos comestíveis / Glaucia Ramalho Alcântara. - 2022.

54 p. : il.

Orientador(a): Joaquim Paulo da Silva.

Coorientador(a): Eustáquio Souza Dias, Tatiana Cardoso e Bufalo.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Fiação por sopro em solução. 2. Lignina. 3. Nanofibras de carbono. I. Silva, Joaquim Paulo da. II. Dias, Eustáquio Souza. III. Cardoso e Bufalo, Tatiana. IV. Título.

**GLAUCIA RAMALHO ALCÂNTARA**

**SÍNTESE DE NANOFIBRAS DE CARBONO PELA TÉCNICA DA FIAÇÃO POR  
SOPRO EM SOLUÇÃO A PARTIR DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E LIGNINA  
PROVENIENTE DO SUBTRATO PÓS-CULTIVO DE COGUMELOS COMESTÍVEIS**

**SYNTHESIS OF CARBON NANOFIBERS BY BLOW SPINNING TECHNIQUE IN  
SOLUTION FROM POLY(VINYL ALCOHOL) AND LIGNIN FROM THE  
SUBSTRATE AFTER CULTURE OF EDIBLE MUSHROOMS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física.

APROVADA em 28 de julho de 2022.

Profa. Dra. Tatiana Cardoso e Bufalo, UFLA

Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto, UFLA

Profa. Dra. Angsula Ghosh, UFAM



Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva  
Orientador

Prof. Dr. Eustáquio Souza Dias  
Coorientador

Profa. Dra. Tatiana Cardoso e Bufalo  
Coorientadora

**LAVRAS – MG  
2022**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e Nossa Senhora por todo cuidado e companhia durante esse período de mestrado.

Aos meus pais, Edson e Maria Aparecida e aos meus irmãos, Gledson, Glícia, Daniel e Gleice, pelo apoio de sempre.

Ao meu orientador Joaquim Paulo, pela colaboração com minha pesquisa.

À minha coorientadora Tatiana Cardoso, por todos os ensinamentos e motivações.

Ao professor Eustáquio, pela colaboração com a pesquisa.

Aos professores do mestrado, por todos os ensinamentos.

À minha amiga Izabelly, por viver tudo isso comigo.

Ao José Lúcio e Shirlei, pelo apoio no início do mestrado.

Ao Caio, por todo apoio com as fiações e por não negar ajuda.

À Mylene, pela colaboração durante os experimentos.

À Priscila e Aline, pela colaboração no processo de carbonização das nanofibras.

Ao grupo Inovafungi e ao pessoal do laboratório, Cibeli, Helena e Tati, pela contribuição.

Aos professores Robson, Juliano, Joyce, Alfredo, Angsula, Fábio e a pós-doc Ana Carolina, pela participação nas bancas de qualificação e defesa e por todas as contribuições com minha pesquisa.

Ao DFI, LABERMA e Laboratório de Microbiologia Agrícola, pelo apoio nos experimentos.

Ao CAPQ-UFLA, CAQI-IQSC, LME-UFLA e LBEB-UFLA, pela colaboração com as caracterizações.

À UFLA, por proporcionar a realização desse sonho.

À CAPES, pela concessão de bolsa.

*"Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos."  
(Provérbios 16:3)*

## RESUMO

O aumento crescente na produção de cogumelos comestíveis e consequentemente no descarte do substrato pós-cultivo (SMS - *Spent Mushroom Substrate*) tem levado empresas do ramo a buscar formas de descarte ecologicamente correto para esse material. Para cada tonelada de cogumelos produzidos, são geradas de 1 a 2 toneladas de SMS. Dessa forma, uma alternativa viável para aproveitar esse material é utilizá-lo para o desenvolvimento de novos materiais. A lignina, que também está presente no SMS, apresenta características que sugerem um alto potencial para substituição da poliacrilonitrila (PAN) em sínteses de nanofibras de carbono (NFCs), é um dos recursos naturais mais abundantes da terra, tem origem renovável e possui alto teor de carbono. Neste trabalho, estudou-se uma rota de síntese de NFCs fiadas pelo método de fiação por sopro em solução (SBS - *Solution Blow Spinning*) e formuladas a partir de uma solução de lignina extraída do SMS do cultivo de cogumelos comestíveis e poli(álcool vinílico) (PVA). A lignina foi extraída pelo método alcalino e caracterizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Todas as análises realizadas na lignina mostraram eventos característicos, sugerindo que os blocos de cogumelos, mesmo após a biotransformação pelos fungos lignocelulolíticos, ou seja, degradadores de lignina e celulose, resultam em SMS ainda com conteúdo de lignina. Para a fiação no SBS, foram formuladas duas soluções contendo 30% (solução A) e 23% (solução B) de lignina. As nanofibras de lignina/PVA sintetizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), FTIR, TGA e DSC. As caracterizações FTIR, TGA e DSC também foram feitas no PVA puro. Os diâmetros médios obtidos para as nanofibras de lignina/PVA foram de 370 nm para a solução A e 463 nm para a solução B. Isso indica que o teor de lignina influencia diretamente no diâmetro das nanofibras. A análise FTIR mostrou que a lignina e o PVA são capazes de formar ligações intermoleculares entre si, o que permitiu a formação das nanofibras durante a fiação. As NFCs foram caracterizadas por MEV e análise elementar. Os diâmetros médios obtidos para as NFCs foram de 286 nm e 322 nm. Observa-se que houve redução no diâmetro das nanofibras após a carbonização, isso se deve à volatilização de componentes não carbônicos das amostras, tais como nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, dentre outros. Portanto, foi possível sintetizar NFCs a partir da lignina extraída do SMS em associação com o PVA. Além disso, o SBS pode ser o método precursor de fiação da solução lignina/PVA.

**Palavras-chave:** Fiação por sopro em solução. Lignina. Nanofibras de carbono. Poli(álcool vinílico). Substrato pós-cultivo de cogumelos.

## ABSTRACT

The growing increase in the production of edible mushrooms and consequently, in the disposal of the post-cultivation substrate (SMS - Spent Mushroom Substrate) has motivated companies in the field to seek ways to dispose of this material in an ecologically correct manner. For every ton of mushrooms produced, 1 to 2 tons of SMS are generated. Thus, a viable alternative to take advantage of this material is employing it in the development of new materials. Lignin, which is also present in SMS, has characteristics that suggest a high potential for replacement of polyacrylonitrile (PAN) in the synthesis of carbon nanofibers (NFCs), and is one of the most abundant natural resources on earth, besides having a renewable origin and a high carbon concentration. In this work, a route of synthesis of NFCs spun by the method of solution blow spinning (SBS - Solution Blow Spinning) and formulated from of a lignin solution extracted from the SMS from the cultivation of edible mushrooms and poly(vinyl alcohol) (PVA) was investigated. Lignin was extracted by employing the alkaline method and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and spectroscopy in the region of ultraviolet-visible (UV-Vis). All the analyzes performed on the extracted lignin displayed characteristic results, suggesting that the mushroom blocks, even after biotransformation by lignocellulolytic fungi, that is, lignin and cellulose degraders, still result in SMS with lignin content. For the wiring in the SBS, two solutions containing 30% (solution A) and 23% (solution B) of lignin were formulated and used. The synthesized lignin/PVA nanofibers were characterized by scanning electron microscopy (MEV), FTIR, TGA and DSC. FTIR, TGA and DSC characterizations were also performed in the pure PVA. The average diameters obtained for the lignin/PVA nanofibers were 370 nm for solution A and 463 nm for solution B. This indicates that the lignin content has a direct influence on the diameter of the nanofibers. FTIR analysis showed that the lignin and PVA can form intermolecular bonds with each other, which led to the formation of nanofibers during spinning. NFCs were characterized by SEM and elementary analysis. The average diameters obtained for the NFCs were 286 nm and 322 nm. It was observed that there was a reduction in the diameter of the nanofibers after carbonization due to the volatilization of non-carbon components of the samples, such as nitrogen, hydrogen, oxygen, among others. Therefore, it was possible to synthesize NFCs from the lignin extracted from SMS associated with PVA. In addition, the SBS can be the precursor method of spinning the lignin/PVA solution.

**Keywords:** Blow spinning in solution. Lignin. carbon nanofibers. Poly(vinyl alcohol). Post-cultivation mushroom substrate.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 – Esquema do dispositivo Solution Blow Spinning . . . . .                                   | 17 |
| Figura 2.2 – Estrutura química do PVA . . . . .                                                        | 18 |
| Figura 2.3 – Estrutura química da lignina . . . . .                                                    | 19 |
| Figura 3.1 – Bloco de SMS do cultivo de <i>Pleurotus ostreatus</i> . . . . .                           | 23 |
| Figura 3.2 – Pré-tratamento alcalino . . . . .                                                         | 24 |
| Figura 3.3 – Centrifugação . . . . .                                                                   | 25 |
| Figura 3.4 – Soluções depositadas nas seringas para início das fiações . . . . .                       | 29 |
| Figura 3.5 – Nanofibras de lignina/PVA prontas para serem termoestabilizadas .                         | 30 |
| Figura 3.6 – Nanofibras de lignina/PVA termoestabilizadas prontas para serem<br>carbonizadas . . . . . | 31 |
| Figura 4.1 – Amostra de precipitado de lignina . . . . .                                               | 32 |
| Figura 4.2 – Lignina recuperada . . . . .                                                              | 33 |
| Figura 4.3 – Nanofibras de lignina/PVA . . . . .                                                       | 33 |
| Figura 4.4 – Espectro FTIR . . . . .                                                                   | 35 |
| Figura 4.5 – Curvas termogravimétricas . . . . .                                                       | 36 |
| Figura 4.6 – DSC da lignina pura . . . . .                                                             | 38 |
| Figura 4.7 – Curvas DSC . . . . .                                                                      | 38 |
| Figura 4.8 – Espectrograma UV-VIS da lignina . . . . .                                                 | 39 |
| Figura 4.9 – Micrografias das nanofibras de lignina/PVA . . . . .                                      | 41 |
| Figura 4.10 – Fibras de lignina/PVA termoestabilizadas . . . . .                                       | 42 |
| Figura 4.11 – Nanofibras de lignina/PVA carbonizadas . . . . .                                         | 42 |
| Figura 4.12 – Micrografias das nanofibras de carbono . . . . .                                         | 43 |
| Figura 4.13 – Micrografias das nanofibras de lignina/PVA . . . . .                                     | 45 |
| Figura 4.14 – Micrografias das nanofibras de carbono . . . . .                                         | 46 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados no SBS . . . . .                | 28 |
| Tabela 4.1 – Análise elementar das nanofibras de carbono . . . . . | 44 |

## SUMÁRIO

|         |                                                                        |    |
|---------|------------------------------------------------------------------------|----|
| 1       | INTRODUÇÃO . . . . .                                                   | 10 |
| 2       | REFERENCIAL TEÓRICO . . . . .                                          | 12 |
| 2.1     | NANOTECNOLOGIA . . . . .                                               | 12 |
| 2.2     | NANOFIBRAS DE CARBONO . . . . .                                        | 13 |
| 2.3     | MÉTODO DE FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO . . . . .                        | 16 |
| 2.4     | POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) . . . . .                                        | 18 |
| 2.5     | LIGNINA . . . . .                                                      | 19 |
| 2.6     | SUBSTRATOS PÓS CULTIVO DE COGUMELOS COMESTÍVEIS . .                    | 20 |
| 3       | Materiais e métodos . . . . .                                          | 22 |
| 3.1     | Extração da lignina . . . . .                                          | 22 |
| 3.1.1   | Pré-tratamento alcalino . . . . .                                      | 22 |
| 3.1.2   | Pré-tratamento ácido . . . . .                                         | 24 |
| 3.1.3   | Centrifugação e secagem da lignina . . . . .                           | 24 |
| 3.2     | Caracterização da lignina . . . . .                                    | 25 |
| 3.2.1   | Análise espectroscópica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) . . | 25 |
| 3.2.2   | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)     | 26 |
| 3.2.3   | Análise termogravimétrica (TGA) . . . . .                              | 26 |
| 3.2.4   | Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) . . . . .         | 27 |
| 3.3     | Fiação . . . . .                                                       | 28 |
| 3.4     | Caracterização das nanofibras de lignina/PVA . . . . .                 | 29 |
| 3.4.1   | Análise microscópica eletrônica de varredura . . . . .                 | 29 |
| 3.5     | Termoestabilização das nanofibras de lignina/PVA . . . . .             | 29 |
| 3.6     | Carbonização das nanofibras de lignina/PVA . . . . .                   | 30 |
| 3.7     | Caracterização das nanofibras de carbono . . . . .                     | 31 |
| 3.7.1   | Análise elementar . . . . .                                            | 31 |
| 4       | RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .                                       | 32 |
| 4.1     | Recuperação da lignina . . . . .                                       | 32 |
| 4.2     | Fiação . . . . .                                                       | 33 |
| 4.3     | Caracterização da lignina e das nanofibras de lignina/PVA . . . . .    | 34 |
| 4.3.1   | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier . . . . .  | 34 |
| 4.3.1.1 | Análise termogravimétrica . . . . .                                    | 35 |

|         |                                                          |    |
|---------|----------------------------------------------------------|----|
| 4.3.1.2 | Análise calorimétrica exploratória diferencial . . . . . | 37 |
| 4.3.2   | Espectroscopia UV-VIS da lignina . . . . .               | 39 |
| 4.3.3   | Micrografias das nanofibras de lignina/PVA . . . . .     | 39 |
| 4.4     | Termoestabilização das fibras de lignina/PVA . . . . .   | 41 |
| 4.5     | Carbonização das fibras de lignina/ PVA . . . . .        | 42 |
| 4.6     | Micrografias das nanofibras de carbono . . . . .         | 43 |
| 4.7     | Análise elementar . . . . .                              | 44 |
| 4.8     | Teste de hidratação da lignina . . . . .                 | 44 |
| 5       | Conclusões . . . . .                                     | 47 |
| 6       | Perspectivas futuras . . . . .                           | 49 |
|         | REFERÊNCIAS . . . . .                                    | 50 |

## 1 INTRODUÇÃO

Os conteúdos nutricionais apresentados pelos cogumelos comestíveis, como carboidratos, proteínas, fibras alimentares e baixa proporção de gorduras, resultaram na intensificação do consumo e produção destes fungos no último meio século. Nesse contexto, essa produção tornou-se um mecanismo fundamental para a garantia alimentar mundial, sobretudo na China, país onde a indústria de cogumelos ocupa a sexta posição em relação aos produtos de origem agrícola (SUN et al., 2021; CHEUNG, 2010).

Em 2017, por exemplo, a indústria mundial de cogumelos comestíveis movimentou US\$38 bilhões e é esperado que até 2026 haja um crescimento de 7,9% nesse segmento (CABRERA et al., 2020). Esse crescimento na demanda e produção de cogumelos está atrelado a um agravante questionado nos últimos anos, a geração de substrato pós-cultivo de cogumelos (SMS - *Spent Mushroom Substrate*). O montante de SMS gerado durante o processo de cultura pode exceder a produção de cogumelos. De fato, em conformidade com a técnica de produção e a espécie de fungo utilizada, para cada tonelada de cogumelos produzidos são geradas de 1 a 2 de SMS (VERMA; DIDWANA; MAURYA, 2020). Como consequência, as indústrias de cogumelos vêm enfrentando a responsabilidade de armazenamento e descarte ecologicamente correto desse material. Portanto, soluções inovadoras para o uso deste resíduo na síntese de novos materiais é uma alternativa que agrega valor ao SMS e diminui os impactos sobre o ecossistema (DHANABALAN; RAJAKUMAR; AYYASAMY, 2021).

O SMS consiste na biomassa resultante do processo de produção de cogumelos, que é constituída por matéria orgânica degradada envolvida pelas hifas dos fungos. Esse material, após passar pelo processo de biotransformação pelos fungos ainda apresenta uma baixa proporção de lignina, que pode ser reaproveitada para o desenvolvimento de novos materiais (GADE; SUBHASH, 2012). O potencial da lignina para aplicações de valor agregado vem se destacando em todo o mundo (MICHELIN et al., 2014). Dentre as aplicações possíveis, destaca-se o desenvolvimento de nanofibras de carbono (NFCs).

As NFCs, que são fibras de carbono (FC) com diâmetros nanométricos, vêm ganhando destaque em diversas aplicações, como em reforço de compósitos leves e de alta resistência, catálise, biomedicina, capacitor eletroquímico para armazenamento de energia, baterias, células de combustível e células solares e, por isso, têm atraído diversas pesquisas (ROMAN et al., 2019; SINGH et al., 2021).

A produção de NFCs a partir de poliacrilonitrila (PAN) já é amplamente conhecida, no entanto, devido à necessidade de redução da dependência de precursores derivados do petróleo, que é o caso da PAN, há uma demanda por novos precursores de origem natural e mais sustentáveis. Nesse sentido, a lignina vem sendo reconhecida como um potencial precursor, apresentando como principais vantagens em relação à PAN, sua alta disponibilidade e origem, custo mais competitivo e sua não toxicidade (GHOSH et al., 2020).

A lignina é o segundo recurso natural mais abundante da terra e seu teor de carbono chega a 55%, o que se deve a sua estrutura que é formada por unidades aromáticas não tóxicas, tornando-a o precursor ideal para substituição da PAN (SINGH et al., 2021). A produção de NFCs a partir de lignina é realizada em três etapas, fiação, termoestabilização e carbonização. Para o processo de fiação, é necessário a formulação de uma solução contendo lignina e um polímero precursor, que é o agente responsável pela viscosidade necessária para a formação da fibra. O poli(álcool vinílico) (PVA), por exemplo, é um polímero amplamente utilizado em sínteses de nanofibras, o que se deve principalmente à sua capacidade de formação de ligações intermoleculares com outras substâncias.

Em relação ao método de fiação, as NFCs podem ser fiadas, dentre outros métodos, por eletrofiação, síntese induzida por plasma, rotação a jato centrífugo e fiação por sopro em solução (SBS - *solution blow spinning*). Dentre as vantagens apresentadas pelo SBS em relação aos demais métodos, destaca-se a possibilidade de fiação em altas taxas de injeção, a não necessidade de equipamento de alta tensão ou coletor eletricamente condutor e a possibilidade de utilização para o revestimento de qualquer tipo de material com uma gama mais ampla de soluções (KENRY; TECKLIM, 2017; MEDEIROS et al., 2009).

Portanto, considerando as possibilidades de aplicações das NFCs, a demanda por NFCs de origem verde, a necessidade de agregação de valor ao SMS do cultivo de cogumelos e as vantagens apresentadas pelo SBS em relação aos demais métodos de fiação, busca-se nessa pesquisa estudar uma rota de síntese de NFCs a partir de uma solução de lignina extraída do SMS do cultivo de cogumelos comestíveis e PVA tendo o SBS como método precursor de fiação.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 NANOTECNOLOGIA

Nanotecnologia é a ciência envolvida na síntese, caracterização e aplicação de materiais e dispositivos cuja menor estrutura funcional em pelo menos uma dimensão é na escala nanométrica. Nessa escala, a consideração de moléculas individuais e grupos de moléculas interagindo em relação às propriedades macroscópicas do material ou dispositivo torna-se importante, pois tem um controle sobre a estrutura molecular fundamental, que permite o controle sobre as propriedades químicas e físicas macroscópicas (SAINI; SAINI; SHARMA, 2010).

A concepção da nanociência aconteceu em 1959 pelo físico Richard Feynman quando proferiu em uma palestra na American Physical Society “Há muito espaço no fundo - um convite para entrar em um novo campo da Física” e apresentou informações e benefícios de dispositivos e materiais produzidos em escalas muito pequenas. Ele apresentou muitas ideias que poderiam ser utilizadas na construção de circuitos integradores, sequenciamento de genes, leitura de moléculas de DNA e microscopia eletrônica para escrever enormes quantidades de informação em bits muito pequenos. Atualmente, grande parte de suas previsões são técnicas bem estabelecidas na nanotecnologia (FEYNMAN, 2012; ZAIB; IQBAL, 2019).

O termo “nanotecnologia” foi empregado por Norio Taniguchi em 1974 ao relatar a progressiva melhora da precisão dimensional no decorrer do tempo. Ao final da década de 80 ele previu precisões dimensionais menores que 100 nm e para tais desenvolvimentos futuros ele empregou o termo “nanotecnologia”. Os físicos e engenheiros foram os primeiros a entrar no campo da nanotecnologia, onde a desenvolveram utilizando-se dos conhecimentos estabelecidos por Feynman que previu as possibilidades de desenvolvimento de tecnologias que poderiam rearranjar um átomo para fazer um novo análogo químico. A partir daí a nanotecnologia permaneceu sendo estudada e aplicada em todos os campos, onde dimensões diminutas ganharam importantes funções na determinação de características fundamentais (ZAIB; IQBAL, 2019).

A área dos nanomateriais abrange uma grande variedade de materiais com excelentes propriedades físicas e químicas. Esses materiais incluem nanopartículas,

nanotubos, nanofios e nanofibras. Dentre estes, as nanofibras se destacam devido à sua alta relação área-volume e sua alta porosidade, tornando-as candidatas de alto potencial para muitas aplicações avançadas. A síntese de nanofibras pode ser realizada a partir de diversos materiais, como polímeros naturais e sintéticos, materiais à base de carbono e materiais semicondutores. Simultaneamente ao rápido progresso na síntese e caracterização de nanofibras ao longo dos últimos anos, grandes esforços têm sido instituídos na exploração de potenciais aplicações das nanofibras, como em geração de energia e armazenamento, tratamento de água e meio ambiente e engenharia biomédica (KENRY; TECKLIM, 2017). As NFCs, por exemplo, vêm sendo amplamente estudadas, devido às suas características que permitem inúmeras aplicações.

## 2.2 NANOFIBRAS DE CARBONO

Nanofibras de carbono são fibras de carbono com diâmetros compreendidos na escala nanométrica. Sua produção ocorre por meio da pirólise controlada da matéria-prima utilizada (GUIMARÃES, 2018), onde ocorre a remoção de nitrogênio, oxigênio e hidrogênio do precursor (NETO; PARDINI, 2006). As NFCs são materiais promissores para diversas aplicações, como reforço em compósitos leves e de alta resistência, catálise, biomedicina, capacitor eletroquímico para armazenamento de energia, baterias, células de combustível, células solares e vêm atraindo bastante atenção como eletrodo para supercapacitores de alto desempenho devido à sua estrutura porosa, boa condutividade elétrica e facilidade de produção (ROMAN et al., 2019; SINGH et al., 2021).

Dentre os precursores mais utilizados para a produção de NFCs, a PAN, um polímero produzido à base de combustível fóssil, se destaca pelo seu potencial de carbono e vem sendo bastante estudada para tal aplicação (SOUTO; CALADO; JR, 2015; ROMAN et al., 2019). No entanto, associados à ela também existem alguns fatores que podem inviabilizar sua utilização, como seu alto custo, sua insustentabilidade e a toxicidade do solvente utilizado na produção de NFCs à base de PAN (SOUTO; CALADO; JR, 2015). Devido à isso, precursores de recursos biológicos e renováveis oferecem uma rota preferível para NFCs de custo mais viável e mais verdes (ROMAN et al., 2019). A lignina, por exemplo, vem sendo bastante estudada para esse fim, em virtude de sua alta disponibilidade, possibilidade de extração e custo mais competitivo se comparada à PAN (SOUTO; CALADO; JR, 2015).

A produção de FCs a partir de lignina teve início em 1960, sendo registrada a primeira patente em 1969 em nome de Sugio Otani, Yoshihiko Fukuo, kaBunjiro Igarashi e Kesao Sasaki . O procedimento apresentado pela patente fundamenta-se na utilização de lignina alcalina, tiolignina e lignosulfanatos submetidos à processos de fiação por fusão, fiação seca e fiação úmida. Entre as ideias executadas encontra-se o desenvolvimento de FCs com alta ativação, por meio da utilização de produtos químicos, gases ou mesmo a junção de ambos (OTANI et al., 1969; SOUTO; CALADO; JR, 2015).

A partir disso surgiram várias outras pesquisas relacionadas à utilização de lignina para fabricação de FCs. No entanto, ao final de 1970, com o desenvolvimento de FCs de alto desempenho baseadas em PAN, a lignina perdeu um pouco de seu destaque. Por volta de 1992 foi publicado um novo estudo onde houve a modificação da lignina por meio de hidrogenação, sendo posteriormente extraída com  $CHCl_3$  e  $CS_2$  e tratada termicamente a 300–350°C por 30min. As FCs resultantes desse processo, após estabilização e carbonização, eram de aplicação geral, porém o rendimento de carbono estava em torno de 15-17% (FANG et al., 2017).

Posteriormente, com o aprofundamento da pesquisa e a adoção de novos métodos de modificação da lignina, chegaram-se a rendimentos mais elevados. Entretanto, melhorias na produção de FCs de lignina ainda são esperadas. Os estudos atuais focam principalmente na produção e caracterização mecânica das FCs de lignina. Dentre os pontos observados, encontra-se a otimização do tratamento térmico e, principalmente, dos parâmetros de fiação (FANG et al., 2017).

Devido à heterogeneidade da lignina, não é possível realizar a fiação de nanofibras sem adição de um polímero precursor. O PVA, um polímero sintético obtido a partir da hidrólise de acetato de polivinila, apresenta características que indicam alto potencial para produção de nanofibras a partir de lignina. A introdução do PVA na solução de lignina pode facilitar a fiação devido à sua viscosidade e ainda permite a utilização de solventes não tóxicos, como água e dimetilsulfóxido (DMSO). Além disso, o PVA é um polímero com capacidade de formação de ligações de hidrogênio com outras substâncias, o que contribui com a fiação (FANG et al., 2017; M.H.EL-NAAS et al., 2010; JONG-CHUL et al., 2010; NOUSHINI; SAMALI; VESSALAS, 2013; JAMIL et al., 2018; MOUSA; DONG, 2018).

A literatura apresenta alguns trabalhos com foco em produção de NFCs a base de lignina e PVA, entretanto, a maioria deles utilizam a eletrofiação como método precursor de fiação (ADAM et al., 2020). Singh et al (2021), por exemplo, sintetizou um tapete de NFCs de lignina/PVA eletrofiadas e carbonizadas com diferentes temperaturas, 600° C, 800° C e 1000° C. Os autores perceberam que o diâmetro das nanofibras diminuíram à medida que a temperatura aumentou e que as NFCs tratadas termicamente a 800° C apresentou capacitância maior e, portanto, foram selecionadas para serem aplicadas em dois tipos diferentes de supercapacitores simétricos e eletrodos de estado sólido (SINGH et al., 2021). Da mesma forma, Jayawickramage e Ferraris (2019) também produziram NFCs eletrofiadas a partir da mistura lignina/PVA que resultaram em NFCs com alta área superficial e altos graus de grafitação (JAYAWICKRAMAGE; FERRARIS, 2019). Assim como os autores citados, vários outros sintetizaram NFCs a partir de lignina e PVA pela técnica de eletrofiação, entre eles Siregar et al (2021) e Zhang et al (2019) (SIREGAR et al., 2021; ZHANG et al., 2019).

A eletrofiação é uma das técnicas mais utilizadas na produção de nanofibras unidimensionais. O equipamento de eletrofiação consiste em uma seringa com bico, uma fonte de campo elétrico, um contra eletrodo ou alvo aterrado e uma bomba. O funcionamento da eletrofiação é baseado no princípio da eletrostática, em que a solução a ser fiada é mantida em um bico de seringa e um alto campo elétrico é gerado entre o bocal e o contra eletrodo. Dessa forma, à medida que a solução é ejetada a gota de solução adota uma deformação em forma de cone devido à diferença de potencial entre o bocal e o alvo aterrado. Como o jato carregado acelera em direção ao contra eletrodo, o solvente na solução evapora, levando à formação de nanofibras contínuas sólidas no alvo aterrado. Entretanto, essa técnica apresenta vários inconvenientes, como necessidade de equipamentos especializados, alto potencial elétrico e alvos eletricamente condutivos (KENRY; TECKLIM, 2017). Além disso, caso a aplicação desejada para as nanofibras seja em dispositivos de armazenamento de energia, que é o caso das NFCs, é necessário que estas tenham uma alta área superficial, no entanto, a eletrofiação produz NFCs com área superficial limitada, o que tem gerado esforços pela busca de metodologias que resultem em NFCs com áreas superficiais maiores (WANG et al., 2018). Devido a esses inconvenientes, nos últimos anos outras técnicas têm sido estudadas como estratégia para a produção de nanofibras em escala maior e que apresentem mais vantagens

em relação a eletrofiação. Dentre as técnicas estudadas se destaca a fiação por sopro em solução, que foi desenvolvida para superar as várias restrições apresentadas pela eletrofiação (KENRY; TECKLIM, 2017).

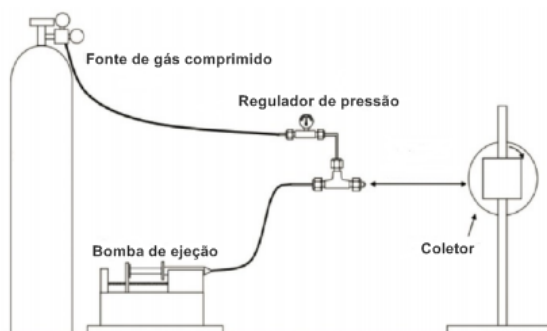
### **2.3 MÉTODO DE FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO**

O método de fiação por sopro em solução é uma técnica de fiação que requer duas correntes de fluido concêntricas paralelas: um polímero dissolvido em um solvente volátil e um gás pressurizado que flui em torno da solução de polímero, formando fibras que são depositadas na mesma direção que o fluxo de gás. O SBS não requer campo elétrico e, em geral, é composto por uma fonte de gás comprimido, uma bomba de ejeção, normalmente uma seringa onde a solução de polímero é armazenada e de onde é expelida, um regulador de pressão e um coletor (FIGURA 2.1). Durante o processo de fiação no SBS, o solvente evapora antes que as fibras sejam depositadas no coletor (DARISTOTLE et al., 2016).

A produção de fibras no SBS é uma técnica que depende da massa molar do polímero, da concentração e viscosidade da solução e dos parâmetros do processo, como pressão do gás, quociente de vazão, temperatura, etc. Essas variáveis influenciam diretamente nas características que viabilizam a formação de um jato gerador de fibras de solução de polímero (DARISTOTLE et al., 2016).

O SBS vem sendo amplamente utilizado para a produção de fibras em escalas nano e micro por meio de polímeros sintéticos, como poli(D, L-lactídeo), poli(óxido de etileno), poli(ácido láctico-co-glicólico), poli(álcool vinílico), poli(ácido láctico) e poliuretano (LIU et al., 2017). Para a dissolução do polímero, a seleção do solvente ideal é crucial, em razão de que cada solvente interage de maneira diferente com o polímero. Alguns deles dissolvem completamente um polímero, enquanto outros dissolvem parcialmente ou incham o mesmo.

Figura 2.1 – Esquema do dispositivo Solution Blow Spinning



Fonte: (DARISTOTLE et al., 2016)

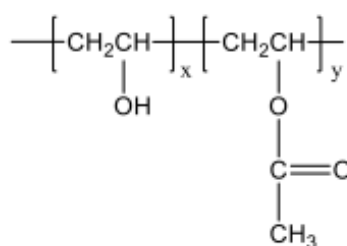
As reações entre as moléculas poliméricas em solução dependem de algumas variáveis, entre elas a concentração do polímero. As faixas de concentração do polímero encontram-se divididas em três regimes: diluído, semidiluído e concentrado. No regime diluído, as moléculas encontram-se separadas e apresentam comportamento independente. À medida que a concentração do polímero aumenta, a distância média entre as cadeias dos polímeros diminui e as interações intermoleculares aumentam, de forma a se contatarem formando entrelaçamentos entre elas. Quando ocorre o contato entre as macromoléculas, inicia-se o regime semidiluído. Neste regime há uma sobreposição das moléculas, momento em que a solução alcança a concentração crítica, formando uma rede polimérica transitória que pode ser notada pelo aumento da viscosidade da solução (REMPEL, 2018). O regime concentrado é caracterizado pela elevada concentração de polímero em solução, o que resulta no entrelaçamento das cadeias, no qual os segmentos das cadeias poliméricas têm maior restrição ao movimento. O processo de fiação por sopro em solução demanda uma elevada taxa de evaporação do solvente, e portanto, uma tensão superficial baixa para que as fibras atinjam o alvo no estado seco (REMPEL, 2018).

Portanto, o método SBS produz fibras na mesma faixa de tamanho que as fibras feitas por eletrofiação e com maior potencial para aumento de escala comercial. Em relação ao processo de eletrofiação, a fiação por sopro em solução pode ser realizada em taxas de injeção muito mais altas (uma ordem de magnitude maior). Além disso, o processo de fiação por sopro em solução não requer equipamento de alta tensão ou coletor eletricamente condutor e pode ser usado para revestir qualquer tipo de material com uma gama mais ampla de soluções (MEDEIROS et al., 2009).

## 2.4 POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)

O PVA é um polímero sintético, solúvel em água, obtido a partir da hidrólise de acetato de polivinila (FIGURA 2.2). Possui propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade, atoxidade, custo acessível e capacidade de formação de fibras, característica que se deve aos grupos hidroxila (OH) presentes em sua composição, que possuem potencial para formar ligações de hidrogênio entre as moléculas (M.H.EL-NAAS et al., 2010; JONG-CHUL et al., 2010; NOUSHINI; SAMALI; VESSALAS, 2013). Devido à essas características, o PVA é amplamente utilizado em diversos campos, como na produção de filme de biopolímero e fibras, na indústria de revestimento, na medicina, na engenharia de tecidos, na área farmacêutica, no desenvolvimento de biossensores, entre outros (JAMIL et al., 2018; MOUSA; DONG, 2018).

Figura 2.2 – Estrutura química do PVA



Fonte: (RASIA, 2014)

A solubilização do PVA em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente. Esse efeito da temperatura na solubilidade está associado à quebra das ligações de hidrogênio intra e inter-moleculares (ALFANNAKH; ARAFAT; IBRAHIM, 2019; ARANHA; LUCAS, 2001).

Por apresentar boas propriedades físicas e químicas, o PVA é bastante utilizado em soluções que exigem boa compatibilidade entre as substâncias. Grande (2001), por exemplo, estudou uma mistura composta por PVA e quitosana, confirmando a interação química entre as substâncias, que é resultado das ligações de hidrogênio formadas entre elas (GRANDE, 2001). Já Fernandes et al (2006) produziram filmes contendo PVA e lignina dissolvidos em DMSO e observaram um aumento na estabilidade térmica devido à incorporação da lignina ao PVA (FERNANDES et al., 2006). Portanto, as

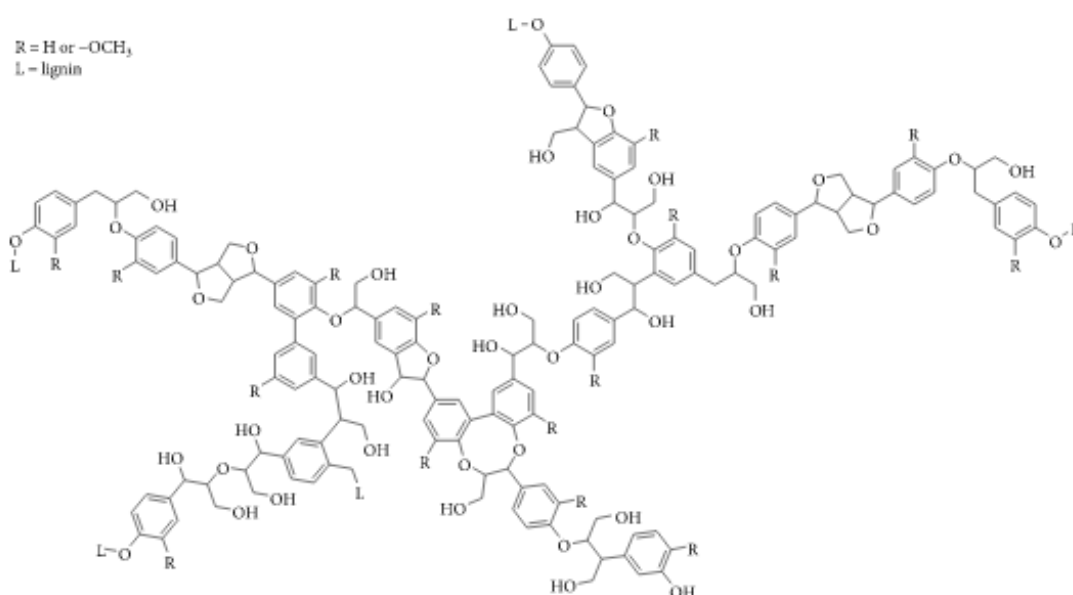
características apresentadas pelo PVA, principalmente sua capacidade de formar ligações de hidrogênio, permitem que o mesmo seja combinado com outras várias substâncias, tanto naturais quanto sintéticas, possibilitando sua aplicação em diversas áreas, inclusive na síntese de NFCs a partir de lignina.

## 2.5 LIGNINA

A lignina é uma macromolécula de estrutura amorfa e heterogênea que consiste em diferentes ligações cruzadas de p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) (FIGURA 2.3). É a segunda macromolécula mais abundante do planeta, ficando atrás apenas da celulose, e pode ser encontrada em todos os vegetais terrestres (SAHOO et al., 2011) e resíduos agroindustriais, por isso, é provável ser encontrada também em substratos pós-cultivo de cogumelos.

A lignina é uma substância que não se dissolve em água e atua como uma espécie de adesivo unindo a celulose e a hemicelulose. Na estrutura vegetal, é responsável pela estabilidade, pela resistência à degradação microbiana e pela impermeabilidade (AZADI et al., 2013).

Figura 2.3 – Estrutura química da lignina



Fonte: (LU et al., 2017)

Dentre as várias técnicas de extração da lignina, nenhuma resulta na mesma composição encontrada nos vegetais, ou seja, todas as técnicas de remoção causa alguma alteração em suas características físicas. Nesse sentido, a origem e o modo de extração interferem diretamente na lignina final (AZADI et al., 2013). A maneira mais empregada na separação industrial da celulose, da hemicelulose e da lignina é a polpação química<sup>1</sup>, onde a celulose é separada e transformada em polpa para aplicação na produção de papel e a lignina em forma solúvel para atuar como fonte de energia. Já parte da hemicelulose que não se perde é agregada à polpa.

A lignina tem ampla aplicação industrial, como na indústria de cimento e concretos, em pastilhas de ração animal, na fabricação de pesticidas e na produção de pigmentos e baterias de chumbo. A lignina também tem aplicabilidade no desenvolvimento de polímeros, onde sua integração a esses materiais pode aperfeiçoar as propriedades e o funcionamento dos mesmos (SANTOS, 2011). Além disso, vem sendo estudada para aplicação no desenvolvimento de FCs e NFCs (SOUTO; CALADO; JR, 2015).

## **2.6 SUBSTRATOS PÓS CULTIVO DE COGUMELOS COMESTÍVEIS**

Cogumelos comestíveis são macrofungos de espécies não patogênicas e comestíveis que apresentam altos valores nutricionais, como carboidratos, proteínas, minerais, vitaminas, e baixo teor de lipídios, o que tem resultado no crescimento de sua demanda e produção no último meio século (SUN et al., 2021; CHEUNG, 2010).

O cultivo dos cogumelos é feito por meio da utilização de diferentes formulações de resíduos orgânicos, como casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, serragem, entre outros, onde realizam o processo de biotransformação desses resíduos mediante a ação de enzimas (AMARAL; MARTOS, 2015). Esse processo de biotransformação realizado pelos fungos dá origem ao SMS, que é um resíduo formado pela matéria orgânica degradada envolvida pelas hifas dos fungos.

A parcela descartada de SMS durante a produção pode ser maior que a de cogumelos colhidos. De fato, em conformidade com a técnica de produção e a espécie de fungo utilizada, para cada tonelada de cogumelos produzidos, são geradas de 1 a 2 toneladas de SMS (FONSECA, 2017). Entretanto, por apresentar uma proporção de

---

<sup>1</sup> Polpação química é o processo de separação de fibras por meio de energia química.

nutrientes baixa em razão de mudanças físico-químicas, sua reutilização em um novo ciclo de cultivo não é viável (ABREU, 2019). Devido à ação enzimática e à fixação de nitrogênio nos resíduos utilizados na preparação do meio de cultura, ocorre um aumento na taxa de proteína bruta e de lipídios nessa biomassa, enquanto a proporção de celulose e lignina é reduzida. Dessa maneira, com o aumento da produção de cogumelos e, conseqüentemente o aumento na geração de SMS, a demanda por novas formas de descarte consciente e agregação de valor a esse material se torna mais emergente, o que abre espaço para o estudo dos compostos presentes em sua constituição, como a celulose, a hemicelulose e a lignina, que embora em menor proporção, ainda encontram-se presentes nessa biomassa e podem ser utilizadas para o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O SMS e os reagentes utilizados nessa pesquisa foram fornecidos pelo Laboratório de Microbiologia Agrícola da Universidade Federal de Lavras.

#### 3.1 Extração da lignina

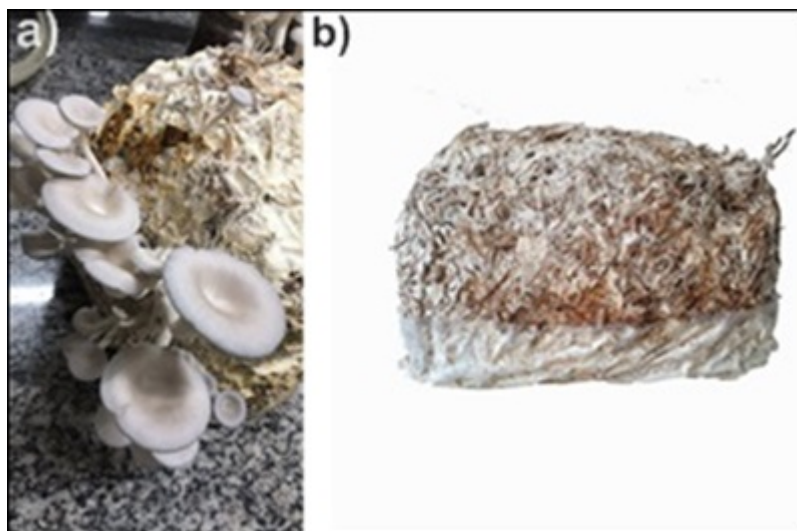
A extração da lignina do SMS foi realizada com base no trabalho de Brizz (2017) (BRIZZ, 2017).

##### 3.1.1 Pré-tratamento alcalino

O pré-tratamento alcalino tem como principal função promover a remoção da lignina mediante o fracionamento do material lignocelulósico. O hidróxido de sódio (NaOH) é utilizado para esse fim devido à sua alta alcalinidade. Muitos estudos têm convergido atenção aos pré-tratamentos alcalinos motivados pelas condições de reações de aplicações industriais desejáveis apresentadas por eles, como temperatura e pressão de reação mais baixas. Além disso, o fato dos reagentes alcalinos interagirem seletivamente com a lignina separando as ligações hidrolisáveis no complexo lignina-carboidrato e obstruindo as estruturas da lignina, também tem contribuído para o interesse nesse tipo de pré-tratamento (PHITSUWAN; SAKKA; RATANAKHANOKCHAI, 2016).

Nesta pesquisa, antes de iniciar o pré-tratamento com a solução alcalina, dois blocos de SMS do cultivo de *Pleurotus ostreatus* formulados a partir de bagaço de cana-de-açúcar (fonte de carbono), palha de feijão (fonte de nitrogênio) e calcário (regulador de pH), figura 3.1, foram fragmentados e moídos em um moinho de bolas. Cada porção de SMS foi submetida à moagem por cerca de 5 min.

Figura 3.1 – Bloco de SMS do cultivo de *Pleurotus ostreatus*



Legenda: Em a) observa-se o bloco de cultivo em fase de frutificação dos fungos e em b) observa-se o bloco de SMS.

Fonte: Da autora (2022)

Para início do pré-tratamento alcalino (FIGURA 3.2), foram pesadas em balança de precisão 15 g de SMS moído. Posteriormente, esse material foi submetido a 10 lavagens com água destilada para retirada de impurezas superficiais, como terra e/ou areia. Posteriormente foi adicionado em uma solução contendo 1,8 g de NaOH solubilizado em 450 mL de água destilada. A solução foi colocada em placa de aquecimento até atingir 60° C, permanecendo nessa temperatura por mais 30 min e sob agitação magnética constante. Completados os 30 min, a solução foi filtrada em peneira de 35 mesh<sup>1</sup> e o filtrado armazenado em garrafas. Os sólidos restantes foram submetidos ao mesmo processo pela segunda vez. O procedimento descrito foi realizado em bateladas de 15 g de SMS até completar o total de 210 g.

Ao final do processo, todo o volume de filtrado obtido foi armazenado em garrafas para posteriormente ser submetido ao pré-tratamento ácido.

<sup>1</sup> Mesh é a denominação para o número de abertura por polegada. Dessa forma, quanto maior for o mesh da peneira, maior será seu número de aberturas e mais fino será o grão a passar por ela.

Figura 3.2 – Pré-tratamento alcalino



Legenda: Em a) observa-se a lavagem do SMS, em b) a solução em aquecimento e em c) a Solução sendo filtrada.

Fonte: Da autora (2022)

### 3.1.2 Pré-tratamento ácido

A lignina é altamente solúvel em meio alcalino e sua solubilidade diminui drasticamente quando há redução do pH, evidenciando que em pH menor há maior precipitação de lignina (BES et al., 2019). Isso acontece porque a lignina em meio alcalino fica carregada negativamente, permanecendo em suspensão no meio por repulsão de cargas. À medida que o meio vai sendo acidificado, ocorre uma neutralização das cargas, protonação dos íons fenolatos da lignina, desinchamento e, consequentemente, coagulação e precipitação da mesma (SILVA, 2014). Sabendo disso, para que houvesse a precipitação da lignina e consequentemente a possibilidade de sua recuperação, a cada 900 mL do filtrado obtido no processo 3.1.1, adicionou-se 3,12 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

### 3.1.3 Centrifugação e secagem da lignina

A centrifugação é uma técnica usada para separar partículas suspensas em meio líquido por meio da influência de uma força centrífuga. Para que o processo aconteça, a solução é colocada em tubos e estes posicionados em um rotor. Ao ser

aplicados parâmetros de rotação, temperatura e tempo, partículas de tamanhos, formas e densidades diferentes, são separadas por apresentarem taxa de sedimentação diferentes. Dessa forma, se a densidade das partículas for maior que a densidade do meio líquido elas são direcionadas para o fundo dos tubos, caso contrário, ou seja, se a densidade do meio for maior, elas se acumulam no topo do tubo (BASTOS; AFONSO, 2015).

O precipitado de lignina obtido no processo 3.1.2 foi adicionado em tubos de 100 mL e centrifugado por 16 min à 5000 rpm e temperatura de 25° C (FIGURA 3.3). Logo depois, as amostras recuperadas de lignina foram colocadas no forno elétrico em temperatura de 60° C por 24 h para secagem.

Figura 3.3 – Centrifugação



Fonte: Da autora (2022)

## 3.2 Caracterização da lignina

A massa seca de lignina recuperada foi caracterizada para avaliação de suas propriedades físico-químicas por meio das seguintes análises: espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

### 3.2.1 Análise espectroscópica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) é uma técnica utilizada para análises quantitativas e qualitativas de amostras por meio de uma fonte de luz na

faixa de comprimento de onda ultravioleta (200-400 nm) até a faixa de comprimento de onda visível (400-700 nm). A interação entre a fonte de luz e a amostra pode ser analisada através da absorção, transmissão ou reflexão no espectro UV-Vis (MALLAKPOUR; AZIMI, 2020). A técnica UV-Vis é bastante empregada em razão de sua versatilidade, simplicidade de manuseio e elevada rotatividade de amostras. Entretanto, a baixa seletividade desta técnica torna a sua aplicação, sem pré-tratamento prévio, uma tarefa quase impossível (A.C.POWER et al., 2019).

Para realizar a análise UV-Vis, dissolveu-se 5 mg de lignina moída em 10 mL de solução 90% (v/v) de dioxano-água. Dessa solução, extraiu uma amostra de 1 mL e diluiu em 25 mL de solução 50% (v/v) de dioxano-água. A amostra controle foi preparada da mesma maneira sem a adição da lignina.

### 3.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que fornece o espectro infravermelho da amostra em análise. Esse espectro fornecido possibilita a identificação de grupos funcionais presentes na amostra, permitindo o reconhecimento de sua composição química a partir de informações como o comprimento de onda e a intensidade da adsorção (RANI; SHANKER, 2022; LIN et al., 2019). A leitura realizada pelo espectro, concentra-se entre 4000 e 400  $cm^{-1}$ . Para exibir as informações espectrais, a radiação infravermelha é guiada através de um interferômetro e, depois de passar pela amostra fornece um sinal, o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal, é gerado um gráfico de infravermelho da intensidade em relação ao número de onda (LIN et al., 2019; SINDHU; PANDEY, 2015).

A análise FTIR foi realizada utilizando-se 10 mg de lignina e pastilhas de KBr. A resolução utilizada foi de 4  $cm^{-1}$  e, ao todo, foram realizadas 128 varreduras na faixa espectral de 4000 - 400  $cm^{-1}$ .

### 3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada para caracterização de materiais, o que se deve à sua natureza de alto rendimento e, é ideal para avaliar materiais como a lignina, mas esse método é destrutivo e o aumento da temperatura pode causar alterações nos analitos da amostra (GOMES et al., 2018). Na análise

termogravimétrica há o acompanhamento da modificação das propriedades físicas e químicas da amostra em função da temperatura aplicada (SARFRAZ et al., 2022). O aquecimento ocorre mediante programação preestabelecida e essa técnica também permite o esboço matemático da derivada da variação da massa em relação ao tempo.

O equipamento TGA é composto por um forno, uma microbalança, um controlador de temperatura e um sistema de aquisição de dados. Durante seu funcionamento, a massa da amostra é medida na microbalança enquanto é aquecida ou resfriada no forno, de acordo programação pré-estabelecida. As análises realizadas no TGA podem ser de ordem quantitativa ou qualitativa (TOMODA et al., 2020).

Cerca de 10 mg de lignina foram submetidas à análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10° C/ min e faixa de temperatura de 30 – 900° C.

### **3.2.4 Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)**

A análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) é definida como uma técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A análise DSC é uma técnica importante para a descrição de biomateriais, pois permite a determinação de eventos térmicos, estabilidade oxidativa, degradação térmica e perda de água. Além disso, possibilita a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que é a temperatura onde o material passa do estado vítreo (rígido) para o estado borrachoso (TOMODA et al., 2020; DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Nas transições térmicas apresentadas pelos materiais, o calor é liberado (processos exotérmicos) ou absorvido (processos endotérmicos). Dessa forma, amostras endotérmicas necessitam de um maior fluxo de calor durante a análise para elevar a temperatura na mesma taxa que o material de referência. Por outro lado, amostras exotérmicas demandam menor fluxo de calor para aumentar a temperatura. A curva DSC apresenta picos exotérmicos para cima e picos endotérmicos para baixo. Dentre as vantagens apresentadas pelo DCS, encontram-se a possibilidade de análise de líquidos e sólidos e seu baixo custo, no entanto, assim como o TGA a análise DSC também é destrutiva (TOMODA et al., 2020).

Para realizar a análise DSC, utilizou-se cerca de 10 mg de lignina, atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10° C/ min e faixa de temperatura de 30–500° C.

### 3.3 Fiação

A produção das nanofibras de lignina/PVA desenvolvidas nesse estudo foi realizada pelo método SBS. Para isso, foram preparadas duas soluções, a primeira (solução A) contendo 0,4 g de lignina, 0,9g de PVA e 10 mL de água ultrapura e a segunda (solução B) contendo 0,3 g de lignina, 1g de PVA e 10 mL de água ultrapura. Inicialmente, o PVA e a água ultrapura foram colocados em becker de 50 mL e o becker vedado com papel alumínio e posicionado em placa de aquecimento, onde permaneceu sob agitação magnética constante em temperatura de 80°-90° C até a completa dissolução do PVA. Depois do PVA dissolvido, a lignina foi adicionada e a solução foi homogeneizada com um dispersor durante 8 min. Ao final do processo de homogeneização, as soluções foram depositadas em seringas (FIGURA 3.4) e fiadas separadamente no SBS ajustado com os parâmetros da tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados no SBS

| Parâmetro               | Medida |
|-------------------------|--------|
| Temperatura do ambiente | 37° C  |
| Temperatura da seringa  | 45° C  |
| Umidade do ar           | 45%    |
| Distância do coletor    | 45 cm  |
| Protusão da agulha      | 1,5 cm |
| Temperatura do ar       | 32° C  |
| Vazão                   | 4 mL/h |
| Pressão do ar           | 70 psi |
| Fonte: Da autora (2022) |        |

A fiação total de cada solução transcorreu por um período de 2h. Ao final da fiação, as nanofibras de lignina/PVA depositadas no coletor foram recolhidas e armazenadas em dessecador para posterior caracterização e termoestabilização.

Figura 3.4 – Soluções depositadas nas seringas para início das fiações



Fonte: Da autora (2022)

### 3.4 Caracterização das nanofibras de lignina/PVA

As nanofibras de lignina/PVA foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), TGA, FTIR e DSC.

#### 3.4.1 Análise microscópica eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura usa elétrons para a geração de imagens. O feixe de elétrons incidente é varrido na superfície da amostra e os elétrons retroespalhados ou secundários emitidos são detectados, resultando em imagens com aspecto tridimensional e alta resolução de superfície que permitirá a análise das características micro e nanoestruturais da amostra. Embora a preparação da amostra seja simples, o feixe de elétrons pode causar degradação do material biológico, portanto, é fator limitante para caracterização de certas amostras (VERMA; DAS, 2019).

### 3.5 Termoestabilização das nanofibras de lignina/PVA

O processo de termoestabilização foi fundamentado no trabalho de Fang (2017). As nanofibras obtidas no processo 3.3 foram pesadas, posicionadas em placa de papel alumínio e levadas ao forno (FIGURA 3.5). O processo ocorreu no forno elétrico em temperatura de 220° C durante um período de 2 h e rampa de aquecimento de 5° C/min.

Manteve-se o forno aberto durante todo o procedimento para que houvesse fluxo de ar (FANG et al., 2017).

Figura 3.5 – Nanofibras de lignina/PVA prontas para serem termoestabilizadas



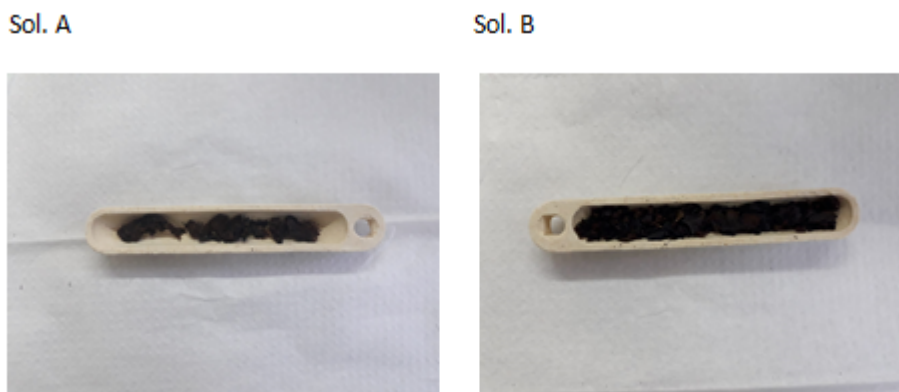
Fonte: Da autora (2022)

### 3.6 Carbonização das nanofibras de lignina/PVA

Essa etapa é responsável por eliminar as espécies não-carbônicas enriquecendo a amostra com carbono e conferindo propriedades mecânico-estruturais características de NFCs (GONZAGA et al., 2021).

Para a realização do processo de carbonização das nanofibras de lignina/PVA, baseou-se no trabalho de Gonzaga (2021). Duas amostras de nanofibras de lignina/PVA termoestabilizadas, uma referente a solução A e outra referente a solução B (FIGURA 3.6), de massas 0,1471 g e 0,1085 g, respectivamente, foram submetidas à carbonização em forno com atmosfera de nitrogênio, programado com rampa de aquecimento de 1° C/min até 600° C e 3° C/min até 900° C. Depois da temperatura estabilizada em 900° C, as amostras permaneceram no forno por 1 h.

Figura 3.6 – Nanofibras de lignina/PVA termoestabilizadas prontas para serem carbonizadas



Fonte: Da autora (2022)

### 3.7 Caracterização das nanofibras de carbono

As NFCs foram caracterizadas a partir da análise MEV e análise elementar. A análise MEV possibilitou a verificação de suas características micro e nanoestruturais, enquanto a análise elementar sua composição relativa como, por exemplo, seu teor de carbono.

#### 3.7.1 Análise elementar

A análise elementar é utilizada para determinar a composição química de determinado material. Ela é imprescindível na caracterização de um composto orgânico desconhecido, pois permite determinar sua fórmula básica. Além disso, possibilita a verificação do grau de pureza do composto analisado (BAGHERI et al., 2020).

Para determinação da composição elementar das NFCs produzidas nesta pesquisa, 2 mg de nanofibras referentes à cada solução foram maceradas e submetidas à análise elementar para determinação de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre (CNHS). A análise foi realizada em triplicata.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Recuperação da lignina

Após o tempo de aquecimento, a solução alcalina com SMS apresentou coloração marrom. Poucos minutos depois da acidificação com ácido sulfúrico, foi possível observar a precipitação da lignina e sua deposição no fundo dos recipientes (FIGURA 4.1).

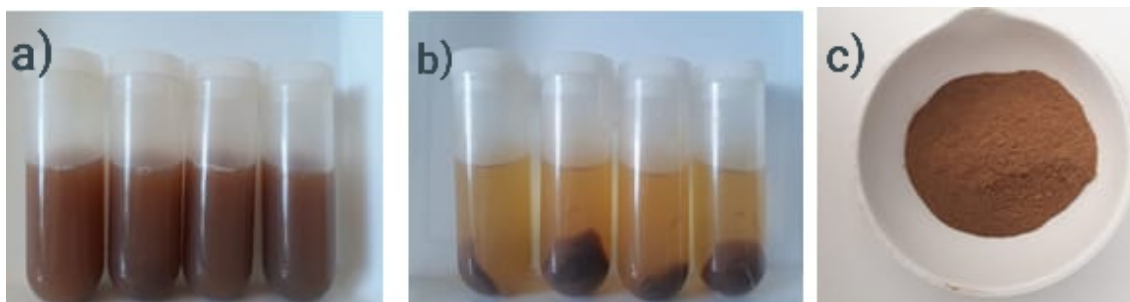
Figura 4.1 – Amostra de precipitado de lignina



Fonte: Da autora (2022)

Devido à capacidade volumétrica do equipamento utilizado, o processo de centrifugação tornou-se custoso, mas eficiente para a recuperação da lignina. Depois da centrifugação, as frações de lignina permaneceram presas à extremidade inferior do tubo utilizado, possibilitando o descarte do líquido restante e a recuperação da lignina. Ao final do processo de centrifugação e secagem, foi possível recuperar em torno de 4% de massa seca de lignina da massa seca inicial de SMS (FIGURA 4.2).

Figura 4.2 – Lignina recuperada



Legenda: Em a) observa-se a solução antes da centrifugação, em b) a solução após a centrifugação e em c) a lignina seca e moída.

Fonte: Da autora (2022)

## 4.2 Fiação

Foi possível realizar a fiação das soluções por meio do SBS, entretanto a fiação da solução A, que apresentava maior proporção de lignina em relação a solução B, foi mais trabalhosa, isto é, causou o entupimento da agulha do SBS algumas vezes e exigiu mais esforço para serem retiradas do coletor, o que gerou pequenas perdas e levou a solução A a apresentar menor rendimento em massa que a solução B (FIGURA 4.3). Para verificar a qualidade das nanofibras produzidas realizou-se as análises FTIR, TGA, DSC e MEV.

Figura 4.3 – Nanofibras de lignina/PVA



Fonte: Da autora (2022)

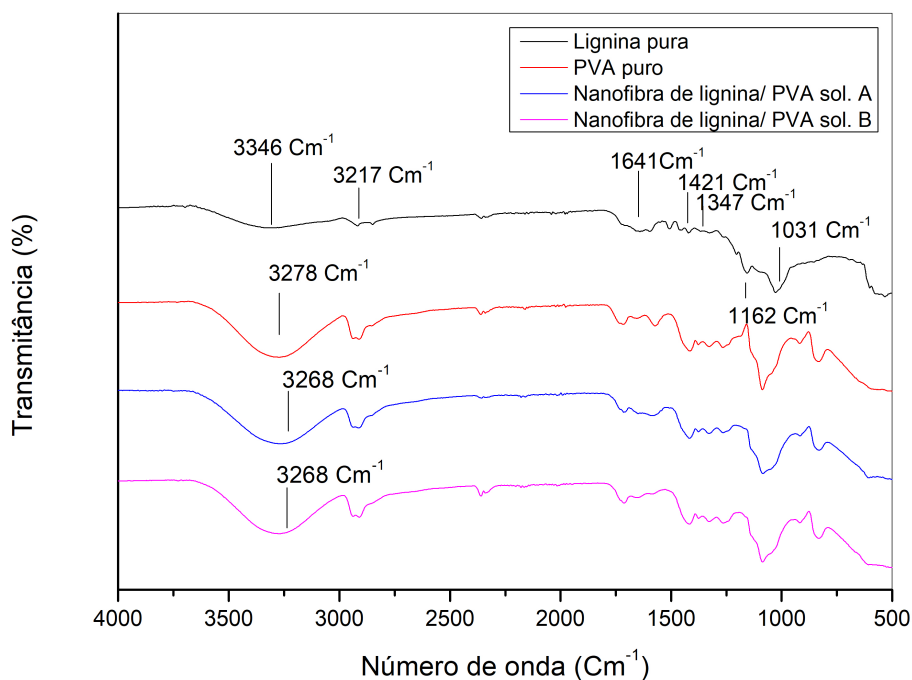
### 4.3 Caracterização da lignina e das nanofibras de lignina/PVA

#### 4.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

O espectro FTIR obtido para a amostra de lignina (FIGURA 4.4) revela sua estrutura química. Observa-se uma banda em  $3346\text{cm}^{-1}$  que é atribuída à vibração de alongamento OH, o que indica a presença de grupos hidroxila. A banda formada em  $2917\text{cm}^{-1}$  se refere ao estiramento CH, que caracteriza a presença de grupo metoxila aromático e grupos metileno. As bandas formadas entre  $1641\text{cm}^{-1}$  e  $1421\text{cm}^{-1}$ , são características das vibrações esqueléticas aromáticas da lignina. Outras bandas podem ser observadas em  $1347\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibração do anel siringil com estiramento C=O e, em  $1162\text{cm}^{-1}$  indicando uma deformação C-H no plano, característica de siringila. Já a banda observada em  $1031\text{cm}^{-1}$  é caracterizada pela deformação no plano C-H aromático, também pela deformação C-O em álcoois primários. Espectros com configurações semelhantes foram encontrados por outros autores, como Pinheiro et al (2017), Rodrigues et al (2020) e Korba e Saleh (2016) (PINHEIRO et al., 2017; RODRIGUES et al., 2020b; KORBAG; SALEH, 2016).

Os espectros obtidos para as nanofibras de lignina/PVA (FIGURA 4.4) revelaram que ambas as soluções apresentaram praticamente os mesmos eventos. Em  $3268\text{cm}^{-1}$ , observa-se uma banda referente a ligação OH. Comparando-se com as mesmas bandas presentes nas curvas apresentadas pela lignina pura e pelo PVA puro, localizadas em  $3346\text{cm}^{-1}$  e  $3278\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, é possível perceber que houve redução no número de onda, o que pode estar associado à formação de uma nova ligação hidroxila após a mistura de lignina com PVA, indicando que a lignina e o PVA são capazes de formar ligações intermoleculares entre si (SIREGAR et al., 2021).

Figura 4.4 – Espectro FTIR



Fonte: Da autora (2022)

#### 4.3.1.1 Análise termogravimétrica

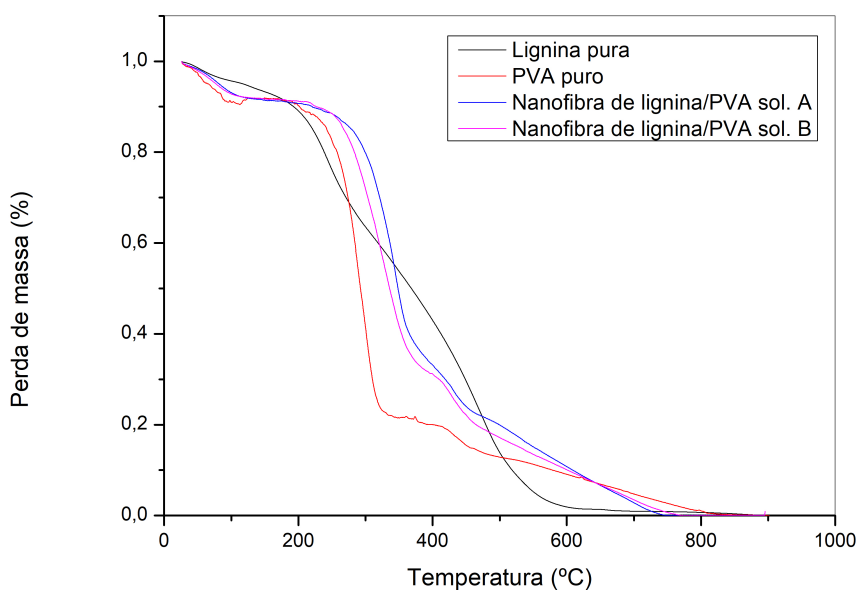
Quando a lignina é exposta a um sistema de variação de temperatura, ocorrem mudanças significativas em sua estrutura física e química relacionadas à desidratação, degradação e oxidação de seus compostos em função da temperatura e do tempo. O TGA obtido para a lignina extraída do SMS de cogumelos comestíveis apresenta três estágios de perda de massa (FIGURA 4.5). O primeiro estágio, que resultou na perda de 4% de massa, ocorreu no intervalo de 30-100° C. Esse primeiro estágio está ligado à evaporação da água da amostra e de substâncias de baixa massa molar. No segundo estágio, compreendido entre 190-270° C, houve 20% de perda de massa e pode ser atribuído ao início de pirólise da lignina ou à degradação de compostos de carboidratos presentes na amostra, os quais são convertidos em gases voláteis, como CO, CO<sub>2</sub>, entre outros. O terceiro estágio, que resultou na perda de 70% de massa, ocorreu de 270-580° C, podendo ser associado à degradação dos constituintes da lignina, como seus anéis aromáticos. A massa residual da lignina de 2 % foi obtida a partir de 600° C. Resultados

próximos foram encontrados por Nunes e Pardini (2019) e Rodrigues et al (2020), para lignina kraft, lignina de cana-de-açúcar e lignina de bagaço de cana-de-açúcar (NUNES; PARDINI, 2019; RODRIGUES et al., 2020a).

Assim como a lignina pura, o PVA apresentou três estágios de perda de massa (FIGURA 4.5). O primeiro estágio, que resultou na perda de 8% de massa, ocorreu de 30-115° C e está associado à desidratação. O segundo, com perda de massa de 70% foi observado de 200-350° C e se relaciona à fragmentação da cadeia do PVA e eliminação de moléculas menores. Já terceiro estágio, com perda de massa de 13%, ocorreu de 400-800° C e pode ser atribuído à degradação das demais moléculas presentes na amostra.

As nanofibras de lignina/PVA também apresentaram três estágios de perda de massa, não havendo diferença considerável entre as soluções (FIGURA 4.5). De 30-120° C observa-se uma perda de massa de 8% associada à desidratação das amostras. De 250-380° C houve perda de 52% de massa associada à degradação de grupos OH (SIREGAR et al., 2021). Por fim, o último estágio, que resultou na perda de 35% de massa ocorreu entre 380 e 730° C e deveu-se à decomposição da estrutura primária da lignina. As nanofibras de lignin/PVA não apresentaram massa residual.

Figura 4.5 – Curvas termogravimétricas



Fonte: Da autora (2022)

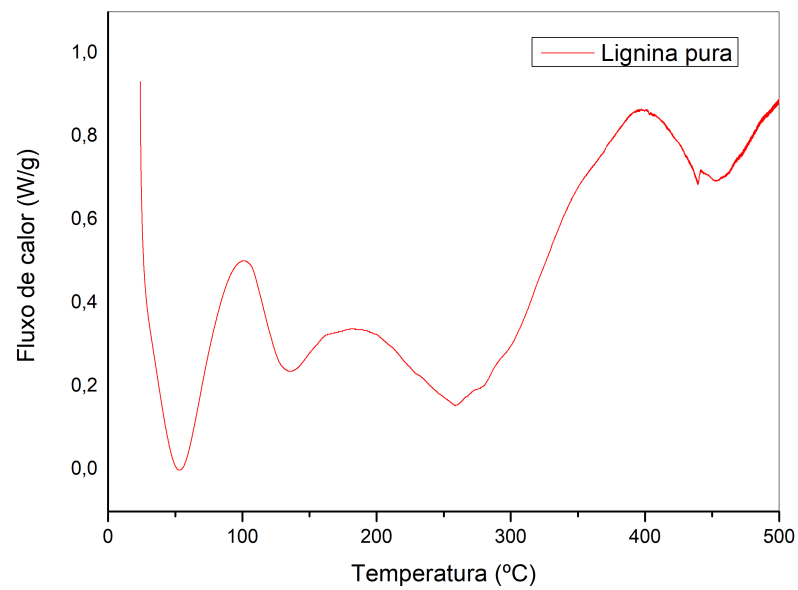
#### 4.3.1.2 Análise calorimétrica exploratória diferencial

A curva DSC da lignina pura (FIGURA 4.6) apresentou um pico endotérmico em torno de 130° C referente à desidratação da amostra, pois, embora a amostra tenha sido seca em forno antes de ser submetida à caracterização, não houve total eliminação da água durante o processo de secagem. O pico observado na faixa de 260° C pode estar associado ao início da degradação térmica da lignina ou de carboidratos residuais. Houve também a formação de um pico em torno de 450° C que pode ser atribuído à degradação das cadeias aromáticas da lignina.

A curva DSC do PVA puro (FIGURA 4.7) apresentou três picos. O primeiro em torno de 75° C, que está associado a desidratação da amostra, o segundo em torno de 205° C, que pode indicar sua fusão térmica e eliminação de moléculas menores, como mostrado na curva do TGA e, o terceiro pico, que localiza-se em 285° C, pode estar associado à ebulição do PVA (KO et al., 2018).

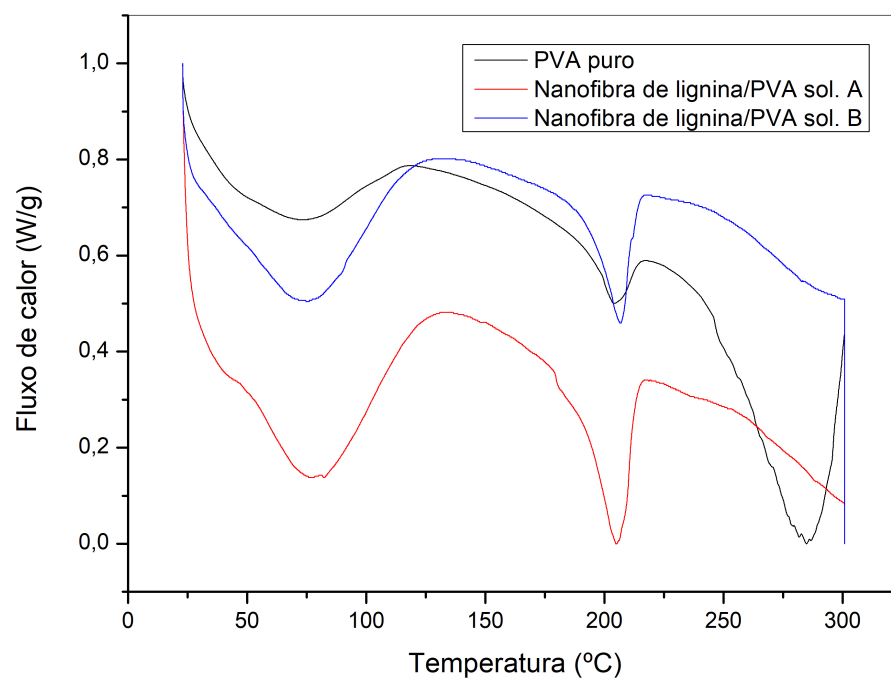
Para as nanofibras de lignina/PVA, foram observados dois picos idênticos aos primeiro picos apresentados pelo PVA puro, em 75° C e 205° C, que podem estar relacionados à desidratação e à fusão das amostras, respectivamente (KO et al., 2018). Não foi observado pico de ebulição para as nanofibras de lignina/PVA até 300° C, o que pode indicar que a temperatura de ebulição das amostras aumentou com a incorporação da lignina.

Figura 4.6 – DSC da lignina pura



Fonte: Da autora (2022)

Figura 4.7 – Curvas DSC

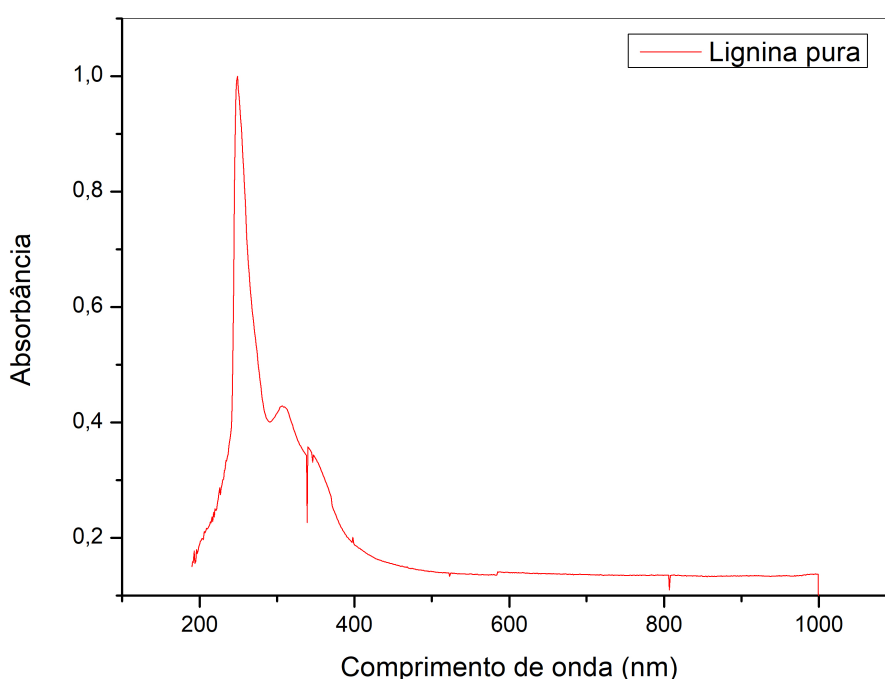


Fonte: Da autora (2022)

### 4.3.2 Espectroscopia UV-VIS da lignina

O espectrograma UV-VIS da lignina (FIGURA 4.8) mostra dois eventos característicos de lignina. O primeiro encontra-se na faixa de 250 nm onde há uma região de máximo característico de grupos fenólicos não condensados característicos de lignina. O segundo evento observado, encontra-se entre 280 e 320 nm e também pode ser atribuído à presença de grupos fenólicos ou ésteres de ácidos hidroxicinâmicos.

Figura 4.8 – Espectrograma UV-VIS da lignina



Fonte: Da autora (2022)

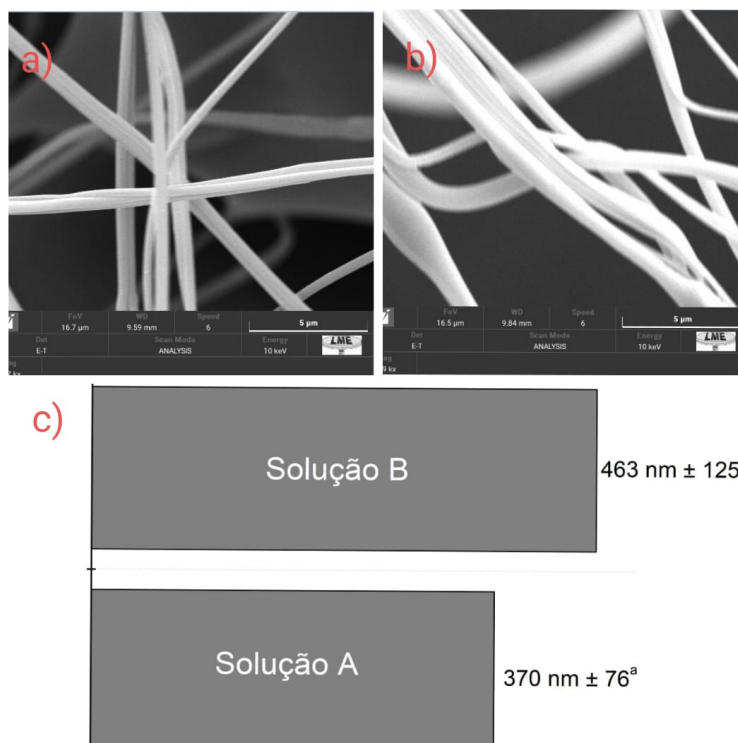
### 4.3.3 Micrografias das nanofibras de lignina/PVA

As micrografias das nanofibras de lignina/PVA (FIGURA 4.9) revelam nanofibras com partes uniformes e outras partes que apresentam grânulos. Autores, tais como Oroumei, Fox e Naebe (2015) e Roman (2019) atribuem a formação de grânulos à baixa viscosidade da solução. Assim, quanto maior a proporção de lignina em relação ao PVA menor a viscosidade da solução e maior a possibilidade de formação de grânulos (OROUMEI; FOX; NAEBE, 2015; ROMAN et al., 2019).

Utilizando o programa imageJ foi possível medir o diâmetro das nanofibras. Ao todo foram feitas 100 medições para cada tipo de nanofibra. As nanofibras referentes à solução A apresentaram diâmetro médio de 370 nm, enquanto as nanofibras referentes à solução B apresentaram 463 nm de diâmetro médio. Esse resultado indica que quanto maior a quantidade de lignina, menor o diâmetro das nanofibras.

A redução no diâmetro de nanofibras formuladas a partir de lignina e PVA devido ao aumento da proporção de lignina foi observada também por Zhang (2019) em seu estudo para produção de membranas compostas por nanofibras de lignina/PVA para purificação de água, também por Siregar (2021) durante a preparação de nanofibras de lignina/PVA precursoras de fibras de carbono biodegradáveis e de baixo custo. Ambos os estudos utilizaram a eletrofiação como método precursor para a fiação das nanofibras. Siregar (2021) atribui a redução do diâmetro das nanofibras ao aumento da condutividade proporcionado pelos sais presentes na lignina. De acordo com o autor, a alta condutividade aumenta a densidade de carga eletrostática da solução de polímero para produzir fibras mais espessas (ZHANG et al., 2019; SIREGAR et al., 2021). No entanto, como o método utilizado nessa pesquisa foi o SBS, acredita-se que a redução no diâmetro das nanofibras não esteja relacionada à alta condutividade, como declarado por Siregar (2021), mas sim à hidratação da lignina proporcionada pelo PVA. Para tentar confirmar tal suposição, foi realizado o teste disponível na seção 4.8.

Figura 4.9 – Micrografias das nanofibras de lignina/PVA



Legenda: Em a) observa-se a micrografia das nanofibras de lignina/PVA referentes à solução A, em b) a micrografia das nanofibras de lignina/PVA referentes à solução B e em C) os diâmetros médios e os desvios padrão das nanofibras de lignina/PVA.

Fonte: Da autora (2022)

#### 4.4 Termoestabilização das fibras de lignina/PVA

As nanofibras referentes à solução A, submetidas à termoestabilização apresentavam massa inicial de 0,2211 g, atingindo o valor de 0,1421 g após o processo. Já as nanofibras referentes à solução B, apresentavam massa inicial de 0,2915 g, chegando ao final do processo de termoestabilização com 0,2035 g de massa. Essa redução da massa das nanofibras está associada à desidratação das amostras, como mostrado nas análises TGA e DSC. Na figura 4.10, podem ser observadas as nanofibras após o processo de termoestabilização.

Figura 4.10 – Fibras de lignina/PVA termoestabilizadas

Sol. A



Sol. B



Fonte: Da autora (2022)

#### 4.5 Carbonização das fibras de lignina/ PVA

As nanofibras obtidas na etapa de carbonização apresentaram coloração diferente da coloração adquirida nos processos de fiação e termoestabilização. Enquanto a fiação proporcionou coloração levemente amarronzada e a termoestabilização coloração marrom escuro, a carbonização proporcionou uma coloração preta (FIGURA 4.11). Observou-se também uma redução nas massas das fibras para 0,0692 g (sol. A) e 0,0429 g (sol. B). Para observar as características nanoestruturais das NFCs obtidas, realizou-se análise no MEV.

Figura 4.11 – Nanofibras de lignina/PVA carbonizadas

Sol. A



Sol. B



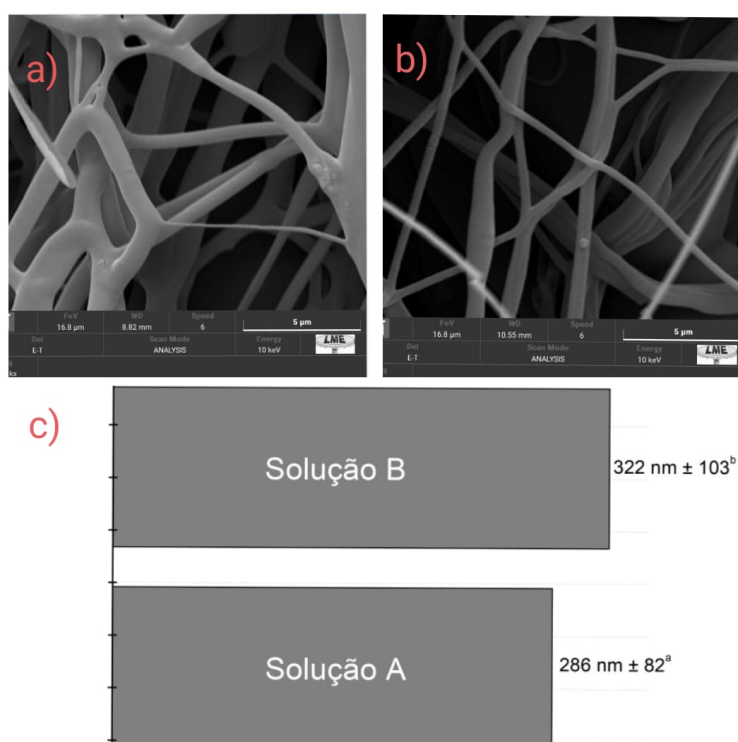
Fonte: Da autora (2022)

#### 4.6 Micrografias das nanofibras de carbono

As NFCs referentes às soluções A e B apresentaram diâmetros médios de 286 nm e 322 nm, respectivamente (FIGURA 4.12). Observa-se que houve redução no diâmetro das nanofibras após a carbonização, o que está associado à volatilização de componentes não carbônicos, tais como nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, dentre outros. Evento semelhante foi observado por Sing et al (2021) durante a produção de uma manta de nanofibras de carbono a base de lignina e PVA eletrofiadas e tratadas a 1000° C. O autor relata redução no diâmetro de 1700–2000 nm para 500–800 nm, a qual foi atribuída ao encolhimento volumétrico pela liberação de produto volátil. De acordo com o autor, quanto maior a temperatura de carbonização mais finas serão as nanofibras produzidas (SINGH et al., 2021).

Observou-se também, que durante o processo de carbonização algumas nanofibras romperam-se.

Figura 4.12 – Micrografias das nanofibras de carbono



Legenda: Em a) observa-se a micrografia das NFCs referentes à solução A, em b) a micrografia das NFCs referentes à solução B e em C) os diâmetros médios e os desvios padrão das NFCs.

Fonte: Da autora (2022)

#### 4.7 Análise elementar

Tabela 4.1 – Análise elementar das nanofibras de carbono

| Elemento   | Nanofibra de carbono sol. A | Nanofibra de carbono sol. B |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Carbono    | 75%                         | 70%                         |
| Nitrogênio | 0,34%                       | 0,30%                       |
| Hidrogênio | 0,60%                       | 0,50%                       |
| Enxofre    | 0,83%                       | 0,95%                       |

Fonte: Da autora (2022)

Pode-se observar que as NFCs referentes à solução A, que possui maior proporção de lignina, apresentou maior teor de carbono. Ambas as NFCs apresentaram pequenos percentuais de enxofre que pode ser atribuído ao ácido sulfúrico utilizado no processo de extração da lignina, indicado que as NFCs apresentam um pequeno grau de impureza. Entretanto, isso já era esperado, uma vez que a lignina não foi submetida à nenhuma técnica de purificação.

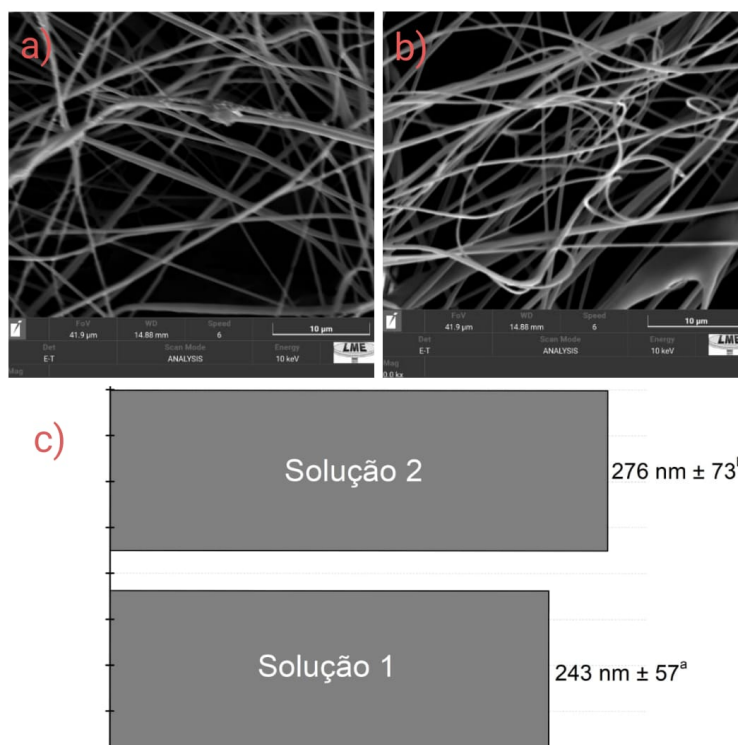
#### 4.8 Teste de hidratação da lignina

Para tentar confirmar a relação entre a redução no diâmetro das nanofibras de lignina/PVA e a hidratação da lignina proporcionada pelo PVA, formulou-se duas soluções idênticas, contendo 0,3g de lignina, 1g de PVA e 10 mL de água ultrapura, que foram denominadas solução 1 e solução 2. Inicialmente o PVA foi dissolvido juntamente com a água em placa aquecedora em temperatura de 80-90° C sob agitação magnética constante. Após a dissolução do PVA, foi adicionada a lignina que foi homogeneizada durante 8 min com um dispersor. A solução 1 foi fiada imediatamente após a homogeneização, já a solução 2 voltou para a agitação magnética, onde permaneceu por 4 h. Após esse período, a solução 2 também foi fiada. Ao final, ambas as soluções foram termoestabilizadas e carbonizadas seguindo os mesmos parâmetros disponíveis nas seções 3.5 e 3.6, respectivamente.

Foi realizada a análise MEV nas nanofibras de lignina/PVA e nas NFCs referentes às duas soluções. Para as nanofibras de lignina/ PVA referentes à solução 1 foi obtido um diâmetro médio de 243 nm, enquanto para as nanofibras de lignina/PVA referentes à solução 2 o diâmetro médio foi de 276 nm. Já os diâmetros médios das NFCs foram de 242 nm e 149 nm. Observa-se que as nanofibras com maior tempo de

hidratação apresentaram diâmetros médios maiores. Portanto, a redução do diâmetro das nanofibras, quando incorporada maior proporção de lignina, pode estar associada à hidratação proporcionada pelo PVA, ou seja, quanto maior a proporção de lignina, menor sua hidratação e distensão, resultando na redução dos diâmetros durante a fiação.

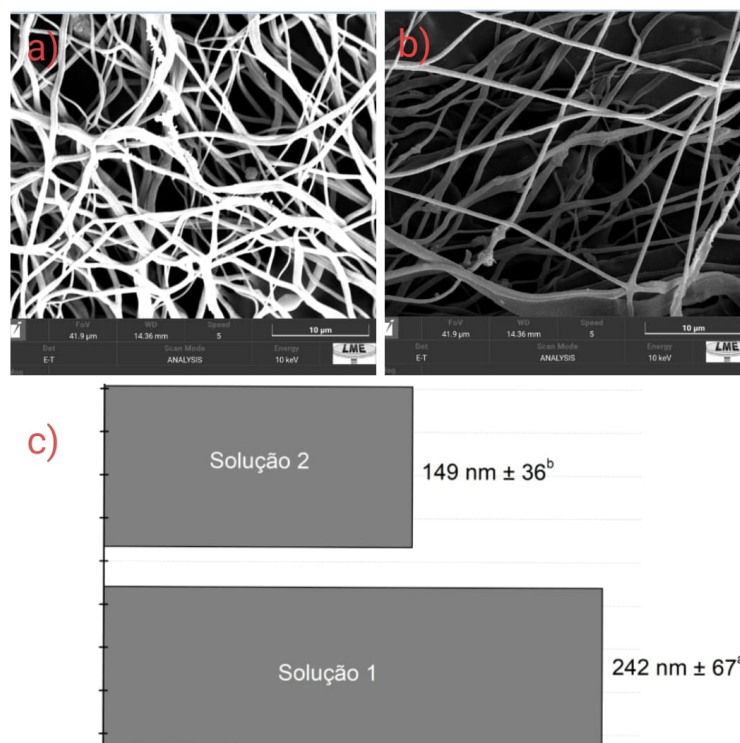
Figura 4.13 – Micrografias das nanofibras de lignina/PVA



Legenda: Em a) observa-se a micrografia das nanofibras de lignina/PVA referentes à solução 1, em b) a micrografia das nanofibras de lignina/PVA referentes à solução 2 e em c) os diâmetros médios e os desvios padrão das nanofibras de lignina/PVA.

Fonte: Da autora (2022)

Figura 4.14 – Micrografias das nanofibras de carbono



Legenda: Em a) observa-se a micrografia das NFCs referentes à solução 1, em b) a micrografia das NFCs referentes à solução 2 e em C) os diâmetros médios e os desvios padrão das NFCs.

Fonte: Da autora (2022)

## 5 CONCLUSÕES

O objetivo central dessa pesquisa foi realizar a síntese de nanofibras de carbono a partir de lignina extraída do SMS do cultivo de cogumelos comestíveis e PVA tendo o SBS como método de fiação. Os resultados obtidos na extração da lignina mostrou que mesmo após o processo de biotransformação realizado por fungos lignocelulolíticos nos blocos de cultivo, o SMS resultante ainda apresenta lignina que pode ser aproveitada para novas aplicações.

Foi possível realizar a fiação das soluções lignina/PVA no SBS, entretanto a fiação da solução A, com maior teor de lignina, foi mais dificultosa em relação à solução B, houve entupimento da agulha do SBS e a retirada das nanofibras do coletor foi mais trabalhosa. Os espectros FTIR da lignina e das nanofibras de lignina/PVA mostraram eventos característicos, como picos relativos às vibrações aromáticas da lignina e indicou que a lignina e o PVA formaram ligações intermoleculares entre si, o que possibilitou a formação das nanofibras. O espectro UV-VIS da lignina também apresentou picos referentes aos grupos fenólicos da lignina.

A termogravimetria da lignina apresentou três estágios de degradação, o primeiro referente à perda de água da amostra, o segundo relacionado ao início de pirólise da lignina ou à degradação de compostos de carboidratos residuais e o terceiro associado à degradação de constituintes da lignina, como seus anéis aromáticos. Assim como a lignina, as nanofibras de lignina/PVA também apresentaram três etapas de degradação, a primeira referente à desidratação das amostras, a segunda relacionada à degradação de grupos OH e a última associada à degradação da estrutura primária da lignina. Para a lignina, obteve-se 2% de massa residual e as nanofibras de lignina/PVA não apresentaram massa residual.

Em relação ao diâmetro das nanofibras de lignina/PVA, observou-se que com o aumento do teor de lignina os diâmetro das nanofibras diminuíram, o que pode estar associado à hidratação da lignina. O diâmetro das nanofibras também diminuíram após a carbonização, o que se deve à volatilização de compostos presentes na amostra, como nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, dentre outros. Além disso, a análise elementar mostrou que as NFCs referentes à solução A apresentaram 5% de carbono a mais que as NFCs referentes à solução B.

Portanto, a produção de NFCs se apresenta como uma alternativa viável para o reaproveitamento do SMS do cultivo de cogumelos comestíveis e a lignina extraída desse material como substituta da PAN, deixando o processo ambientalmente amigável. Além disso, os resultados mostraram que o SBS pode ser utilizado como método de fiação e o PVA como polímero precursor da solução.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho apresentou resultados que indicam que a lignina presente no SMS de cogumelos comestíveis pode ser aproveitada para aplicação em NFCs, conseqüentemente é a substituta ideal para a PAN, já que pode ser obtida até mesmo por meio de resíduos que já sofreram processo de biotransformação. Portanto, espera-se para o futuro estudar aplicações para as NFCs produzidas nesta pesquisa, como, por exemplo, em supercapacitores.

Supercapacitores são capacitores que apresentam alto potencial de armazenamento de energia devido à sua densidade de potência e estabilidade de ciclagem superior com rápida taxa de carga-descarga. Geralmente são classificados de duas maneiras: capacitores elétricos de dupla camada (EDLC) e pseudocapacitores, onde o primeiro é baseado no mecanismo de adsorção-dessorção de íons na superfície do eletrodo, enquanto o segundo usa reações redox reversíveis ou farádicas para alcançar a capacidade de armazenamento de energia desejável (SINGH et al., 2021). A estrutura dos EDLCs é formada basicamente por duplas camadas elétricas na superfície dos eletrodos, onde os eletrodos são basicamente feitos de materiais porosos. Diversos materiais carbonosos são citados na literatura para aplicação em eletrodos, como carvão ativado, aerogéis de carbono, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e folhas de grafeno (SINGH et al., 2021).

Atualmente, os supercapacitores flexíveis tornaram-se uma grande promessa para a eletrônica futura e materiais constituídos por nanofibras são bastante empregados em sua produção. Nanofibras de carbono, por exemplo, por apresentar uma estrutura porosa, boa condutividade elétrica e fabricação fácil, vêm ganhando destaque como eletrodo de supercapacitores de alto desempenho (SINGH et al., 2021). Portanto, apresentar NFCs produzidas a partir de lignina, material de origem renovável, para aplicação em eletrodos de supercapacitores, pode agregar ainda mais para a eletrônica futura.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, C. G. de. **Utilização do substrato pós-cultivo (SMS) de *Agaricus subrufescens* e *Pleurotus ostreatus* na produção de alface e rúcula**. 15-32 p. Dissertação (Mestrado), Lavras-MG, 2019. Disponível em: <repositorio.ufla.br>.
- A.C.POWER et al. Ultraviolet-visible spectroscopy for food quality analysis. **Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition**, p. 91–104, 2019.
- ADAM, A. A. et al. Estado da arte e novos rumos em electrospun nanofibras de lignina/celulose para supercapacitor aplicação: Uma revisão sistemática da literatura. **polímeros**, v. 12, p. 1–36, 2020.
- ALFANNAKH, H.; ARAFAT, S. S.; IBRAHIM, S. S. Synthesis, electrical properties, and kinetic thermal analysis of polyaniline/polyvinyl alcohol - magnetite nanocomposites film. **Sci Eng Compos Mater**, v. 26, p. 347–359, 2019.
- AMARAL, G. M. S.; MARTOS, M. Y. H. G. Utilização de hiratake (*pleurotus spp*) na merenda escolar em cidade da região brasileira do estado da bahia-brasil. **UNISO**, p. 32–37, 03 2015.
- ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(Álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: Avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 174–181, 2001.
- AZADI, P. et al. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506–523, 5 2013.
- BAGHERI, H. et al. (Ed.). **Solid-Phase Extraction**. [S.l.]: Handbooks in Separation Science, 2020.
- BASTOS, A. R.; AFONSO, J. C. Separação sólido-líquido: centrífugas e papéis de filtro. **Química Nova**, v. 38, p. 753, 06 2015.
- BES, K. et al. Extraction and characterization of lignin from the pre-treatment of biomass for 2 generation ethanol production. **Eng Sanit Ambient**, v. 24, p. 55–60, 01 2019.
- BRIZZ, P. da S. (Ed.). **Extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar e seu emprego na melhoria da resistência a compressão do cimento odontológico**. <http://riut.utfpr.edu.br>: [s.n.], 2017.
- CABRERA, L. et al. Caracterização da produção de cogumelos comestíveis: estudo de caso na região de londrina, paraná. **Research, Society and Development**, v. 9, p. 612974416, 05 2020.
- CHEUNG, P. K. The nutritiona l and health benefits of mus hrooms. **Nutrition Bulletin**, v. 35, p. 292–299, 11 2010.
- DARISTOTLE, J. L. et al. A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. **Applied Materials e interfaces**, v. 8, p. 34951–4963, 2016.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO Éder T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. 2012. Disponível em: <repositorio.usp.br>. Acesso em: 18 de janeiro de 2021.

DHANABALAN, M.; RAJAKUMAR, S.; AYYASAMY, P. Spent mushroom substrate: a crucial biosorbent for the removal of ferrous iron from groundwater. **SN Applied Sciences**, v. 3, 01 2021.

FANG, W. et al. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (lcfs) and lignin-based carbon nanofibers (lcnfs). **Green Chem.**, v. 19, 01 2017.

FERNANDES, D. et al. Thermal and photochemical stability of poly(vinyl alcohol)/modified lignin blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1192–1201, 2006.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics. **Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology**, p. 3–12, 2012.

FONSECA, L. S. Fenóis totais e atividade antioxidante de cogumelos destoxicantes e seus resíduos pós cultivo. **UnB**, p. 1–64, 2017.

GADE, R.; SUBHASH, K. **Assessment of growth promotion and disease suppressing ability of spent mushroom substrate**. 2012. 5 p.

GHOSH, T. et al. Bio-cleaning improves the mechanical properties of lignin-based carbon fibers. **RSC Advances**, v. 10, p. 22983–22995, 06 2020.

GOMES, J. et al. Monitoring and control of bioethanol production from lignocellulosic biomass. **Waste Biorefinery**, p. 727–749, 2018.

GONZAGA, L. A. C. de et al. Production of carbon nanofibers from pan and lignin by solution blow spinning. **Journal of Polymer Research**, p. 1–12, 05 2021.

GRANDE, R. **Estudo e desenvolvimento de blendas tenárias biodegradáveis a partir de poli(ácido láctico), poli(álcool vinílico) e quitosana**. 8-64 p. Dissertação (Mestrado), São Carlos/SP, 2001. Disponível em: <repositorio.ufscar.br>.

GUIMARÃES, B. S. S. Modo do tratamento superficial de fibras de carbono para aplicação no setor aeronáutico. **UTFPR**, p. 1–59, 03 2018.

JAMIL, N. et al. Characterization and preparation of polyvinyl alcohol (pva) as inhibitorin formation of hydrate. **International Journal of Current Science, Engineering Technology**, p. 2581–4311, 03 2018.

JAYAWICKRAMAGE, R. A. P.; FERRARIS, J. P. High performance supercapacitors using lignin based electrospun carbon nanofiber electrodes in ionic liquid electrolytes. **Nanotechnology**, v. 12, 2019.

JONG-CHUL, P. et al. Electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers: effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability. **Polymer Journal**, v. 42, p. 273–276, 01 2010.

KENRY; TECKLIM, C. Nanofiber technology: current status and emerging developments. **Progress in Polymer Science**, v. 70, p. 1–17, 2017.

KO, H.-U. et al. Poly(vinyl alcohol)–lignin blended resin for cellulose-based composites. **Journal of applied polymer science**, v. 135, p. 1463 – 1470, 2018.

KORBAG, I.; SALEH, S. M. Studies on the formation of intermolecular interactions and structural characterization of polyvinyl alcohol/lignin film. **International Journal of Environmental Studies**, v. 12, p. 6, 02 2016.

LIN, H. et al. Biochemical detection of fatal hypothermia and hyperthermia in affected rat hypothalamus tissues by fourier transform infrared spectroscopy. **Bioscience Report**, v. 39, 03 2019.

LIU, F. et al. Solution blow spinning of food-grade gelatin nanofibers. **Food Engineering, Materials Science, Nanotechnology**, v. 82, p. 1402–1411, 5 2017.

LU, Y. et al. Structural characterization of lignin and its degradation products with spectroscopic methods. **Journal of Spectroscopy**, p. 2, 11 2017.

MALLAKPOUR, S.; AZIMI, F. Spectroscopic characterization techniques for layered double hydroxide polymer nanocomposites. **Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites**, p. 231–280, 2020.

MEDEIROS, E. S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Applied Polymer Science**, v. 113, p. 2322–2330, 4 2009.

M.H.EL-NAAS et al. Characterization of polyvinyl alcohol (pva) gel as support for microbial immobilization. **Journal of Biotechnology**, v. 150, p. 286, 11 2010.

MICHELIN, M. et al. Cellulose from lignocellulosic waste. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2014. p. 1–11. ISBN 978-3-319-03751-6.

MOUSA, M.; DONG, Y. Elastic behavior of nanophases in polyvinyl alcohol (pva)/bamboo charcoal (bc) nanocomposite films. **Frontiers in Materials**, 08 2018.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. (Ed.). **Compositos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: [s.n.], 2006.

NOUSHINI, A.; SAMALI, B.; VESSALAS, K. Effect of polyvinyl alcohol (pva) fibre on dynamic and material properties of fibre reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 374–383, 12 2013.

NUNES, K. S. D.; PARDINI, L. C. Purification and characterization methods for lignin biomass as a potential precursor for carbon materials. **Cellulose Chemistry And Technology**, v. 53, p. 227–242, 2019.

OROUMEI, A.; FOX, B.; NAEBE, M. Thermal and rheological characteristics of biobased carbon fiber precursor derived from low molecular weight organosolv lignin. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, v. 3, p. 758769, 3 2015.

OTANI, S. et al. (Ed.). **Method for producing carbonized lignin fiber**. US 3461082, 12 Agosto 1969: [s.n.], 1969.

PHITSUWAN, P.; SAKKA, K.; RATANAKHANOKCHAI, K. Structural changes and enzymatic response of napier grass (*pennisetum purpureum*) stem induced by alkaline pretreatment. **Tecnologia Bioresource**, v. 218, p. 247–256, 10 2016.

- PINHEIRO, F. G. C. et al. Optimization of the acetosolv extraction of lignin from sugarcane bagasse for phenolic resin production. **Industrial Crops and Products**, p. 80–90, 2017.
- RANI, M.; SHANKER, K. Green nanomaterials: An overview. **Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications**, p. 43–80, 2022.
- RASIA, G. M. **Síntese e funcionalização de hidrólise de poli(alcool vinílico)**. 117 p. Dissertação (Mestrado), 2014.
- REMPEL, S. P. **Obtenção de micro/nanofibras poliméricas por fiação por sopro: parâmetros e aplicação no controle de pragas agrícolas**. 17-18 p. Dissertação (Mestrado), Caxias do Sul, 2018. Disponível em: <repositorio.ucs.br>.
- RODRIGUES, J. S. et al. Isolamento e caracterização de lignina acetossolve extraída do bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Virtual de Química**, v. 12, p. 867–877, 06 2020.
- RODRIGUES, J. S. et al. Isolamento e caracterização de lignina acetossolve extraída do bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Virtual de Química**, v. 12, p. 6, 06 2020.
- ROMAN, J. et al. Electrospun lignin-based twisted carbon nanofibers for potential microelectrodes applications. **Carbon**, v. 145, p. 556–564, 2019.
- SAHOO, S. et al. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 10, p. 4230–4237, 2011.
- SAINI, R.; SAINI, S.; SHARMA, S. Nanotechnology: The future medicine. **Journal Cutaneous and Aesthetic Surgery**, v. 3, p. 32–33, 2010.
- SANTOS, M. F. R. F. dos. **Elaboração do technology roadmap para biorrefinaria de produtos da lignina no brasil**. 1-307 p. Tese (Doutorado), Rio de Janeiro, 2011.
- SARFRAZ, A. et al. Electrode materials for fuel cells. **Encyclopedia of Smart Materials**, v. 2, p. 341–356, 2022.
- SILVA, F. S. da. **Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar**. 1-112 p. Dissertação (Mestrado), Rio de Janeiro, 2014.
- SINDHU, R.; PANDEY, P. B. Microbial poly-3-hydroxybutyrate and related copolymers. **Industrial Biorefineries White Biotechnology**, p. 575–605, 2015.
- SINGH, M. et al. Kraft lignin-derived free-standing carbon nanofibers mat for high-performance all-solid-state supercapacitor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 264, p. 1–11, 05 2021.
- SIREGAR, A. H. et al. Preparation of biodegradable and low-cost lignin-based pvoh carbon fibers prepared by electrospinning. **Indones. J. Chem.**, v. 21, p. 1463 – 1470, 2021.
- SOUTO, F.; CALADO, V.; JR, N. P. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, p. 100–114, 03 2015.
- SUN, X. et al. Collembola associated with edible mushrooms in china. **Zoological Systematics**, v. 46, p. 1–15, 02 2021.

TOMODA, B. T. et al. Characterization of biopolymer membranes and films: Physicochemical, mechanical, barrier, and biological properties. **Biopolymer Membranes and Films**, p. 67–95, 2020.

VERMA, D.; DIDWANA, V.; MAURYA, B. Spent mushroom substrate: a potential sustainable substrate for agriculture. **International Journal of Grid and Distributed Computing**, v. 13, p. 104–109, 06 2020.

VERMA, S. K.; DAS, A. K. (Ed.). **Engineered Nanomaterials and Phytonanotechnology: Challenges for Plant Sustainability**. [S.l.]: Comprehensive Analytical Chemistry, 2019.

WANG, W. et al. Electrospinning preparation of a large surface area, hierarchically porous, and interconnected carbon nanofibrous network using polysulfone as a sacrificial polymer for high performance supercapacitors. **RSC Advances**, v. 8, p. 28480–28486, 2018.

ZAIB, S.; IQBAL, J. (Ed.). **Nanotechnology: Applications, techniques, approaches, the advancement in toxicology and environmental impact of engineered nanomaterials**. [S.l.]: MedDocs Publishers LLC, 2019.

ZHANG, W. et al. Electrospun lignin-based composite nanofiber membrane as high-performance absorbent for water purification. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, p. 747–755, 2019.