



Aproveitamento da Lignina para Obtenção de Fibra de Carbono

**Felipe Souto da Silva
Fernanda Gonçalves Serrenho**

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Profa. Verônica Maria de A. Calado, D.Sc.

Prof. Nei Pereira Jr., Ph.D.

Setembro de 2011

APROVEITAMENTO DA LIGNINA PARA OBTENÇÃO DE FIBRA DE CARBONO

Felipe Souto da Silva

Fernanda Gonçalves Serrenho

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Rodrigo Bernardes Tiosso, D.Sc.

Daniel W. Barreto, D.Sc.

Roberto N. Maeda, D.Sc.

Orientado por:

Profa. Verônica Maria de A. Calado, D.Sc.

Prof. Nei Pereira Jr., Ph.D.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2011

Silva, Felipe Souto da; Serrenho, Fernanda Gonçalves.

Aproveitamento da Lignina para Obtenção de Fibra de Carbono/ Felipe Souto da Silva e Fernanda Gonçalves Serrenho. Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2011

ix,93 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Verônica Maria de A. Calado e Nei Pereira Jr.

1. Fibra de Carbono. 2. Lignina. 3. Álcali de lignina. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/ EQ). 5. Verônica Maria de A. Calado e Nei Pereira Jr. I. Título.

A Deus pela vida que Ele nos concebeu.

*“Quando todos os seus esforços
forem vistos com indiferença,
não fique triste,
pois mesmo o sol ao nascer
dá um belo espetáculo,
e no entanto
a maioria da sua plateia
permanece dormindo.”*

Autor desconhecido

AGRADECIMENTOS

Agradecemos, primeiramente, a Deus e a nossa família que amamos e amaremos sempre.

Ao apoio dos amigos rendemos igualmente nossa gratidão.

Não podemos olvidar de todos os professores que nos acrescentaram um valioso conteúdo acadêmico e profissional. Dentre os quais destacamos: a professora Verônica Calado, orientadora atenciosa, amiga imprescindível e educadora notável e o professor Nei Pereira Jr. renomado conhecedor e entusiasta da área de bioprocessamento e desenvolvimento de tecnologia ecologicamente sustentáveis.

Deixamos registrado todo nosso agradecimento aos técnicos de laboratório João Vilaça e Rosana Gouvea, sem os quais o nosso trabalho não poderia ter se desenvolvido. A vocês, pelo carinho, dedicação e solicitude a nós prestados, o nosso muito obrigado.

Gostaríamos igualmente de agradecer a Gabriel Vargas. Gabriel pela atenção, sugestões, opiniões, orientações e observações atentas, muito obrigado. Temos certeza que, em uma área ainda relativamente pouco pesquisada seu auxílio foi fundamental no desenvolvimento do trabalho.

Agradecemos também, a todos os funcionários da UFRJ. Agradecemos-los pelo respeito e colaboração a nós sempre dispensados.

Enfim, agradecemos a todos aqueles que, pela sua presença física ou não, colaboraram para o nosso desenvolvimento profissional e pessoal durante esses anos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

APROVEITAMENTO DA LIGNINA PARA OBTENÇÃO DE FIBRA DE CARBONO

Felipe Souto da Silva

Fernanda Gonçalves Serrenho

Setembro, 2011

Orientadores: Profa. Verônica Maria de A. Calado, D.Sc.

Prof. Nei Pereira Jr., Ph.D.

A lignina é rejeito de muitos processos, dentre eles os da indústria sucroalcooleira, comumente utilizada como aproveitamento energético. Esse trabalho pesquisou uma alternativa de emprego mais nobre da lignina oriunda do bagaço de cana. O bagaço passou por um pré-tratamento ácido, sendo recuperada a fração sólida por filtração sob pressão. O material sólido, chamado celulignina ácida, foi então tratado com solução de hidróxido de sódio. Desse processo retirou-se o sobrenadante, denominado álcali de lignina. Esse licor é rico em lignina, que para ser coagulada, avaliou-se o uso de dois ácidos: sulfúrico e clorídrico. Com a definição do pH ótimo, separou-se a lignina do meio por métodos diferentes de extração: por filtração, conforme realizado em outros estudos, e por fornecimento de calor. De posse das ligninas, procedeu-se a caracterização das mesmas. As curvas termogravimétricas de lignina apresentaram três etapas de degradação, nos limiares de 100 °C, de 200 a 300 °C e acima de 300 °C. A varredura na faixa do UV apresentou máximo de absorbância no comprimento de onda de 212 nm, A espectroscopia na região do IV sugeriu a presença predominante de grupos siringílicos. A lignina foi extrudada na temperatura de 300 °C e a uma pressão de 7 kgf/cm² em atmosfera inerte, originando assim a fibra verde. Para a termoestabilização da mesma, empregou-se um aquecimento até 230 °C a uma taxa de 1 °C/min, mantendo-se a temperatura máxima por 1 hora em ar. Conforme esperado, durante a extrusão houve enriquecimento do teor de carbono das fibras, oriundas de lignina precipitada com ácido clorídrico e sulfúrico, enquanto que decréscimo de hidrogênio foi observado durante a estabilização térmica. A fibra obtida por precipitação usando ácido clorídrico apresentou maior teor de carbono e resistência tátil, embora a microscopia eletrônica de varredura (MEV) tenha apresentado caráter estrutural irregular.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	1
I.1 - Cana-de-açúcar.....	1
I.2 - Bagaço de cana-de-açúcar	3
I.3 – Álcali de lignina e licor negro	6
I.3.1 – Caracterização do álcali de lignina e do licor negro	6
I.3.2 – Obtenção do álcali de lignina e do licor negro	7
I.3.3 – Aproveitamento do álcali de lignina e do licor negro.....	7
I.4 – Lignina	8
I.4.1 – Estrutura da lignina	9
I.4.2 – Nomenclatura da lignina	11
I.4.3 – Classificação da lignina.....	13
I.4.4 – Métodos de extração	14
I.4.5 – Recuperação da Lignina	16
I.4.6 – Utilidade da lignina.....	17
I.5 – Fibras de carbono.....	19
I.5.1 – Classificação das fibras de carbono	23
I.5.2 – Fibras de carbono a partir de lignina.....	26
I.6 – Métodos analíticos de caracterização de lignina	27
I.6.1 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	27
I.6.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	28
I.6.3 – Espectroscopia no infravermelho (IV).....	30
I.6.4 – Espectroscopia no Ultravioleta (UV).....	31
I.6.5 – Análise Elementar (CHNS).....	32

I.6.6 – Análise do Potencial Zeta.....	33
Capítulo II – Objetivos	35
II.1 – Objetivos Específicos	35
Capítulo III – Revisão Bibliográfica	36
III.1 – Processo de deslignificação	36
III.2 – Processo de extrusão (fiação)	46
III.3 – Processo de tratamento térmico da fibra verde.....	47
III.4 – Processo de carbonização	49
Capítulo IV – Metodologia e caracterização.....	51
IV.1 – Pré-tratamento ácido	51
IV.2 – Pré-tratamento alcalino	52
IV.3 – Ajuste de pH do álcali de lignina.....	52
IV.4 – Recuperação da lignina	54
IV.5 – Potencial Zeta	56
IV.6 – A análise espectroscópica das ligninas no Ultravioleta (UV)	56
IV.7 – A análise espectroscópica das ligninas no Infravermelho (IV)	57
IV.8 – A análise termogravimétrica da lignina (TGA)	57
IV.9 – A calorimetria exploratória diferencial (DSC) da lignina.....	57
IV.10 – Fiação – Obtenção da Fibra Verde.....	58
IV.11 – Termoestabilização	58
IV.12 – Carbonização	59
IV.13 – Análise elementar (CHNS).....	59
IV.14 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
Capítulo V – Resultados e discussões	60
V.1 – Escolha do ácido	60
V.2 – Obtenção do precipitado de lignina.....	63

V.3 – Rendimentos dos métodos de remoção testados.....	64
V.4 – Análise do potencial zeta.....	65
V.5 – Análise espectroscópica da lignina no UV	66
V.6 – Análise espectroscópica da lignina no IV	67
V.7 – Estudo termogravimétrico da lignina	69
V.8 – Estudo da temperatura de transição vítrea no DSC.....	70
V.9 – Considerações a respeito da lignina	72
V.10 – Obtenção da fibra verde.....	73
V.11 – Termoestabilização da fibra verde	74
V.12 – Carbonização da fibra termoestabilizada.....	75
V.13 – Análise elementar das fibras	75
V.14 – Análise de microscopia eletrônica de varredura das fibras	76
Capítulo VI – Estudo Complementar	78
VI.1 – Motivação.....	78
VI.2 – Análise de cinzas	78
VI.3 – Avaliação do potencial zeta.....	79
VI.4 – Avaliação do UV	80
VI.5 – Avaliação do IV	81
VI.6 – Avaliação termogravimétrica	82
VI.7 – Avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g).....	83
VI.8 – Considerações sobre a nova fibra verde.....	84
VI.9 – Comparação da análise elementar.....	85
VI.10 – Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da nova fibra.....	86
Capítulo VII – Conclusões.....	88
BIBLIOGRAFIA.....	90

Capítulo I – Introdução

I.1 - Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta pertencente ao gênero *Saccharum* da família Poaceae, também conhecida popularmente como gramíneas. Dentre os representantes da família Poaceae, estão outras plantas detentoras de grande significado econômico, tais como: milho, trigo, centeio, aveia e arroz.

Existem incertezas acerca do centro de origem do gênero *Saccharum*. Acredita-se, entretanto, que o gênero seja nativo do sudeste da Ásia (MUKHERJEE, 1957).

A cultura da cana-de-açúcar se adapta bem às localidades que apresentam as características listadas a seguir: temperatura ambiente variante entre 19 e 32 ° C; ocorrência de chuvas bem distribuídas e precipitação pluviométrica anual acima de 1000 milímetros (MARIN, 2007).

No século das Grandes Navegações, o açúcar tinha tanto valor quanto o ouro na Europa, uma vez que as limitações decorrentes dos fatores climáticos não supriam a exigência da demanda de mercado. A descoberta de novas terras, América e Índia, com regiões de clima tropical quente e úmido, mais adequadas ao desenvolvimento da cana, induziu a transferência do plantio. Nesse contexto, tem-se o primeiro ciclo econômico brasileiro, gerado em torno do cultivo de cana-de-açúcar, com o interesse de suprir a demanda açucareira.

Após períodos de declínio e retomada, a vulnerabilidade econômica devido à dependência em relação ao petróleo e seus derivados foi detectada nas crises da década de 70. Assim, as crises de petróleo descortinaram uma nova possibilidade de utilização da cana: a produção de etanol, combustível oriundo do processo fermentativo da gramínea.

Nos dias atuais, cerca de 55% da utilização da cana são destinados à produção de bioetanol (SOUZA, 2006). Além dos fatores econômicos, um elemento essencial para a construção da realidade é o interesse mundial em encontrar alternativas para energias não renováveis, já que a preocupação com problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis tem sido alvo de atenção. Conferências e documentos, como o Protocolo de Kyoto, assinalam o reconhecimento pela maior parte das nações do globo, de que os poluentes atmosféricos abrangem raios de impacto ao meio ambiente e saúde humana que vão muito além da sua região emissora, constituindo-se um problema global.

Nesse panorama, a cana-de-açúcar se apresenta como uma alternativa que é capaz de produzir energia natural, limpa e renovável, com um grande potencial energético. Estima-se que 1 tonelada de cana equivale energeticamente a, aproximadamente, 1,2 barril de petróleo (SOUZA, 2006).

O Brasil ocupa a posição de maior produtor de cana do mundo, seguido pela Índia e Austrália, sendo também responsável por cerca de 35% da produção mundial de etanol combustível (MARABEZI, 2009). Na safra de 2009/10, foram produzidas 603 056 367 toneladas de cana e 25 738 675 toneladas de etanol no país (MINISTÉRIO DE AGRICULTURA, 2010).

A exploração de cana-de-açúcar está localizada no Centro-sul e no Norte-nordeste do país em dois períodos distintos de safra. Ocupando, na atualidade, cerca de 2% de toda a terra arável do Brasil, o gênero *Saccharum* é um dos principais produtos agrícolas do país (PIEBALGS, 2009).

Atualmente, a versatilidade desse vegetal tem sido estudada não apenas como fonte de álcool combustível, como também de energia elétrica, produção de papel, plásticos e produtos químicos.

No contexto em que as aplicações da cana-de-açúcar são cada vez maiores, a questão dos resíduos gerados desde o plantio até a obtenção do produto final tem ganhado destaque. Amplos estudos buscando a otimização dos processos produtivos envolvendo a cana têm sido realizados. Um dos focos da questão é a utilização eficiente de resíduos, tais como o bagaço, como matéria-prima para aplicações industriais.

I.2 - Bagaço de cana-de-açúcar

Teixeira, Pires e Nascimento (2007, p. 2) destacam que: “O bagaço da cana-de-açúcar, resultado da extração do caldo após esmagamento nas moendas e é o maior resíduo da agroindústria brasileira.”. Uma tonelada de cana-de-açúcar produz em média 320 kg de bagaço (NEVES; CONEJERO, 2007). Sendo assim, na safra de 2009/10 foram geradas em média 193 milhões de toneladas do resíduo em base úmida.

Quase todo bagaço de cana é usado como combustível nas caldeiras das próprias indústrias, substituindo a lenha. Há 15 anos, as caldeiras eram projetadas para queimar o máximo possível de bagaço, pois o acúmulo desse resíduo representava um grande problema. Todavia, devido ao avanço tecnológico e investimento na otimização de caldeiras e turbinas por parte de muitas empresas do setor, hoje se estima que o excedente de bagaço atinja 20% do gerado (TEIXEIRA; PIRES; NASCIMENTO, 2007). Referenciando, novamente, a safra 2009/10, tal montante equivaleria uma sobra anual de mais de 38 milhões de toneladas de bagaço.

O excedente desse resíduo que não é utilizado e vem causando sérios problemas de estocagem e de poluição ambiental. Em tal conjuntura, uma preocupação do setor sucroalcooleiro tem sido encontrar alternativas de utilização ou destinação final técnica e economicamente viáveis e ambientalmente aceitáveis para o bagaço de cana-de-açúcar.

O bagaço de cana é um material lignocelulósico fibroso, de estrutura complexa (Figura 1). Do ponto de vista físico, o bagaço é constituído por cerca de 50% de umidade, 45% de estruturas fibrilares e 5% de extrativos inorgânicos. Do ponto de vista químico há variações decorrentes da variedade das espécies de canas e localização geográfica de cultivo, mas cuja composição elementar é constituída de fibras de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e polioses (hemicelulose), cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica (SILVA et al., 2009).

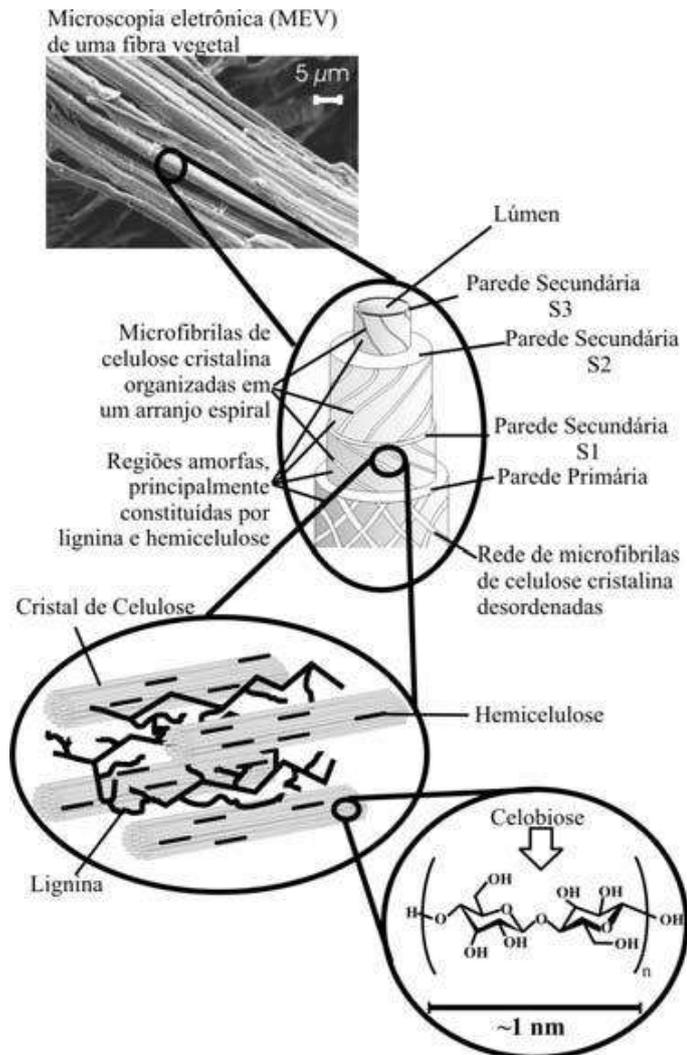


Figura 1 - Estrutura lignocelulósica de fibra vegetal (SILVA et al., 2009).

Aproximadamente, 40-50% do bagaço (base seca) é formado de celulose. A parcela de hemicelulose contempla 20-30%. A lignina engloba um percentual aproximado de 22 a 32% e o restante é composto de substâncias em teores menores (Figura 2) (SOUZA, 2006).

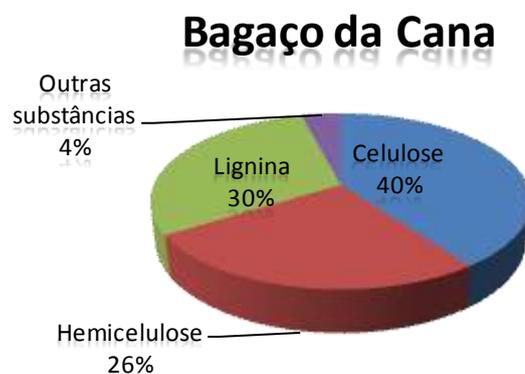


Figura 2 - Distribuição de macromoléculas no bagaço de cana.

Baseadas na composição e propriedades físico-químicas do bagaço, novas alternativas de utilização do resíduo têm sido empregadas: indústria de papel e papelão, na fabricação de aglomerados, na indústria química, como material alternativo na construção civil, na produção de biomassa microbiana e principalmente na ração animal.

Ainda, pesquisas que buscam agregar maior valor ao bagaço têm sido desenvolvidas. Dentre as alternativas em estudo, destaca-se a que propõe o aproveitamento dessa biomassa para obtenção de álcool, denominado de etanol de 2ª geração.

Essa abordagem é especialmente interessante devido aos seguintes fatores: a biomassa é uma fonte de energia renovável, potencialmente sustentável e pouco impactante ambientalmente. O aumento da utilização de biomassa poderia estender a vida útil das reservas de petróleo; combustíveis produzidos a partir de biomassa têm teor de enxofre insignificante e, portanto, não contribuem para emissões de dióxido de enxofre, que causa chuva ácida; a combustão de biomassa produz menos cinzas do que a combustão de carvão mineral, por exemplo, e as cinzas produzidas podem ser usadas como um aditivo do solo; a alternativa envolve utilização eficaz dos resíduos e redução do problema da sua eliminação; essa utilização de biomassa pode ser uma forma de evitar a produção de mais dióxido de carbono na atmosfera, uma vez que o dióxido de carbono liberado seria próximo ao fixado pelo vegetal na sua etapa de crescimento, mitigando os problemas do aquecimento global (MOTHÉ; MIRANDA, 2009).

Mothé e Miranda (2009) destacam ainda que dentre todas as fontes renováveis de energia, a biomassa é singular, pois, além de armazenar efetivamente energia solar é a única fonte renovável de carbono que pode ser convertida conveniente em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, através de processos diferentes de conversão.

As alternativas atualmente disponíveis de utilização do bagaço, incluindo a produção de álcool de segunda geração, focam na utilização da fração de celulose e, em menor escala, de hemicelulose. Assim, para que essa biomassa possa ser utilizada como fonte de matéria-prima para os processos químicos e biológicos de produção, usualmente é necessária a realização de pré-tratamentos com a finalidade de desestruturar o complexo lignocelulósico.

No caso da obtenção do álcool de segunda geração, os pré-tratamentos ganham importância e a remoção seletiva e quantitativa da lignina figuram como principal desafio no processo. Isso, porque a lignina inibe o processo de fermentação dos açúcares impactando diretamente no processo produtivo.

Os métodos atualmente empregados para promover a deslignificação foram desenvolvidos para madeiras e não necessariamente conferem os melhores resultados para aplicação em bagaço de cana, em que novas metodologias de extração mais específicas são necessárias.

Dos pré-tratamentos para desorganização do complexo lignocelulósico, é gerado um resíduo de coloração escura e rico em lignina. As viabilidades técnica e econômica da utilização do bagaço como fonte de biomassa estão relacionadas ao desenvolvimento de alternativas para tratamento ou utilização desse resíduo.

I.3 – Álcali de lignina e licor negro

I.3.1 – Caracterização do álcali de lignina e do licor negro

O álcali de lignina, ou lixiviado alcalino, e o licor negro são resíduos oriundos da digestão do material vegetal, no caso o bagaço de cana-de-açúcar. Cardoso, Oliveira e Passos (2008) explicam que a composição química do resíduo depende do tipo da matéria-prima processada - resinosa (isto é, como o pinheiro), folhosa (como eucalipto) ou de plantas fibrosas (tais como o bambu) - , bem como, das condições operacionais da polpação .

Segundo os mesmo pesquisadores, embora existam grandes variações de composição, para todas as matérias-primas e condições operacionais de polpação, esse licor pode ser considerado como uma solução complexa aquosa. Essa solução engloba: a) materiais orgânicos provenientes da madeira ou planta fibrosa, principalmente lignina, b) em menor escala polissacarídeos e compostos resinosos de baixa massa molar; e c) compostos inorgânicos, principalmente íons em solução derivados dos reagentes utilizados no processo de cozimento.

1.3.2 – Obtenção do álcali de lignina e do licor negro

Os dois principais métodos empregados industrialmente para obtenção de polpas químicas são o Processo Kraft e o Processo Soda. O primeiro é mais empregado em matérias-primas arbóreas, como o eucalipto, enquanto que o último é mais indicado para a polpação de plantas fibrosas, como o bambu e o bagaço de cana-de-açúcar (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2008).

Em ambos os processos, os pedaços de madeira ou fibras são aquecidos sob pressão e cozidos com o licor de cozimento, composto basicamente de hidróxido de sódio (NaOH). Especificamente no Processo Kraft, o sulfeto de sódio (Na₂S) é adicionado para melhorar a dissociação da lignina, acelerando a operação de cozimento da madeira. Nesses processos de cozimento são gerados, material sólido rico em celulose e lixiviado alcalino ou licor negro.

O Processo Soda é um processo de extração mais brando, por isso mais indicado quando se deseja a remoção da lignina mantendo sua maior integridade estrutural. Devido a essa diferença, opta-se por chamar o licor gerado de álcali de lignina ou lixiviado alcalino de lignina, em vez de licor negro, empregando o último termo apenas para designação do licor oriundo do Processo Kraft (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2008).

1.3.3 – Aproveitamento do álcali de lignina e do licor negro

Visando minimizar o impacto ambiental e maior economia, muitas indústrias reutilizam o licor negro. A reutilização desse resíduo costuma ser realizada em duas etapas: evaporação e queima. No caso de emprego do Processo Kraft para polpação, ainda se tem a caustificação.

Os evaporadores são empregados para concentrar o licor negro a uma maneira tal que, quando injetado na caldeira, ignifique e continue a queimar tendo como força-motriz a matéria orgânica que contém. Nos processos industriais, a concentração de licor negro usualmente incrementa de cerca de 15 para 68 – 75% de sólidos suspensos (ANDREUCETTI, 2010).

A caldeira permite a geração de vapor, por meio da queima dos compostos orgânicos presentes no licor negro, além de reduzir os gastos e problemas que se teria com o descarte do licor negro. Contudo, no Processo Kraft, o principal papel da caldeira é a recuperação do sulfeto de sódio (Na_2S), reagente ativo no processo de cozimento da matéria-prima, e carbonato de sódio (Na_2CO_3), que posteriormente é convertido em hidróxido de sódio (NaOH) na etapa de caustificação.

Em princípio, também se pode empregar o mesmo procedimento para reutilização do álcali de lignina e recuperação do NaOH demandado no Processo Soda. Entretanto, segundo Cardoso, Oliveira e Passos (2008), a concentração nos evaporadores é facilitada quando se promove a deslignificação da matéria-prima por meio do Processo Kraft. Quando do emprego do Processo Soda, o álcali tende a apresentar viscosidades maiores, o que limita a possibilidade de concentração de sólidos na evaporação a aproximadamente 50%, dificultando sua recuperação.

De acordo com outro pesquisador, ainda que se opte por empregar o Processo Kraft, “a combustão do licor negro, só é possível se sódio, magnésio ou amônia forem usados como bases” (MARABEZI, 2009, p. 19).

Devido às limitações supracitadas para utilização do licor negro e do álcali de lignina como fonte de energia, os compostos contidos nesses resíduos, principalmente a lignina, têm encontrado nova aplicação (MARABEZI, 2009).

I.4 – Lignina

A origem da palavra lignina vem do latim *lignum* que significa madeira. É uma estrutura amorfa tridimensional, muito complexa, hidrofóbica, de natureza aromática, ramificada (MOUSAVIOUN; DOHERTY, 2009).

A estrutura, presente na parede celular de muitos vegetais, desempenha variadas funções: tem importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos; é responsável pela resistência mecânica dos vegetais, gerando rigidez; protege os tecidos contra ação de microrganismo; entre outras.

A lignina é o segundo material orgânico mais abundante na natureza, sendo precedido somente pela celulose e ocupa cerca de 30% dos carbonos da biosfera (SOUZA, 2006, p. 5).

Abundante na natureza, industrialmente pode ser obtida como produto secundário da polpação celulósica. Entretanto, menos de 2% do licor gerado são recuperados para utilização como produto de mercado (MARABEZI, 2009).

Além disso, ainda que muitos estudos acerca da lignina já tenham sido elaborados, muitos pontos, principalmente relacionados à sua estrutura, requerem maiores esclarecimentos. Isso se deve a uma diversidade de tipos de ligninas provenientes de diferentes vegetais ou ainda de diferentes partes de um mesmo espécime, e das regiões distintas de cultivo para uma mesma espécie (MOUSAVIOUN; DOHERTY, 2009).

1.4.1 – Estrutura da lignina

Em 1838, Anselme Payen relacionou a lignina com o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira com ácido nítrico (HNO_3) concentrado. Em 1917, Peter Klason propôs que a lignina poderia ser classificada como uma macromolécula constituída de unidades do álcool coniferílico mantidas juntas pelas ligações do tipo éter. Em 1940, as reações clássicas da química orgânica levaram a concluir que a lignina era formada por unidades fenilpropanóides unidas por ligações éter e carbono-carbono (Figura 3), embora houvesse contestação de alguns cientistas quanto a sua natureza aromática em seu estado nativo. Em 1954, Lange mostrou que os espectrogramas de ultravioleta de seções finas de madeira eram característicos de compostos aromático (SOUZA, 2006).

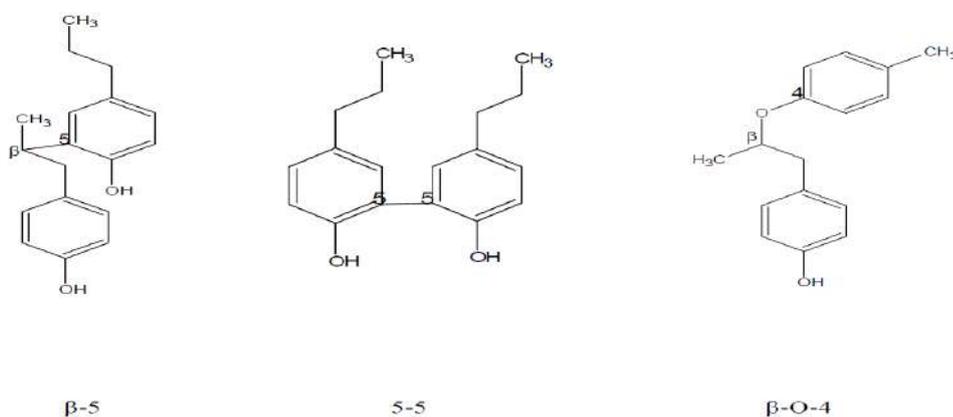


Figura 3 - Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides (SOUZA, 2006).

Sabe-se que a lignina é uma macromolécula que apresenta um grande número de interligações derivadas de unidades fenilpropânicas (unidades C₆C₃ ou simplesmente C₉ irregulares). Entretanto, existe uma grande dificuldade na elucidação da estrutura química exata do composto, não apenas pela sua complexidade, mas igualmente porque sofre modificações estruturais apreciáveis em seu isolamento das paredes celulares.

Além dos entraves existentes, atualmente se tem ciência de que sua polimerização se dá na desidrogenação dos álcoois cumárico, coniferílico e sinapílico (Figura 4) que formam, respectivamente, as principais unidades aromáticas da lignina, classificadas como, p-hidroxifenila, guaiacila e siringila (Figura 5) (MARABEZI, 2009).

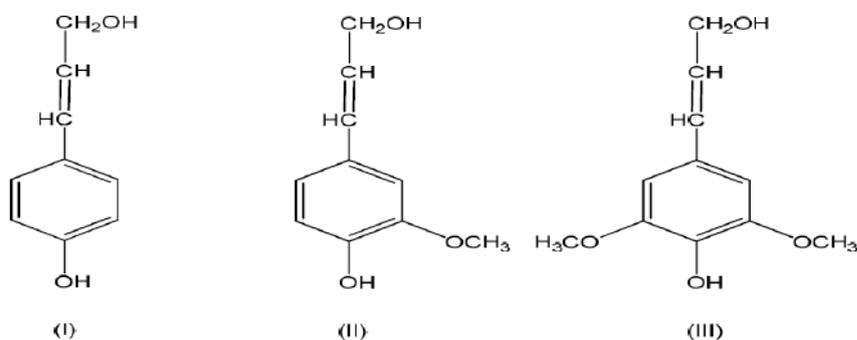


Figura 4 - Precursores primários da lignina: álcool p-cumarílico (I), Álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III) (MARABEZI,2009).

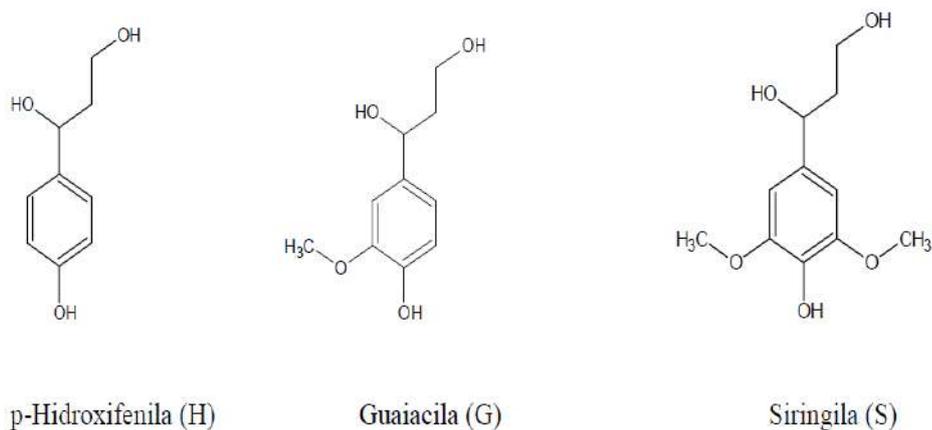


Figura 5 - Principais unidades aromáticas presentes na lignina (SOUZA, 2006).

Em geral, os monômeros de guaiacila (G) e siringila (S) estão presentes em maiores quantidades. Apesar de a diferença entre eles estar só na metilação - enquanto a guaiacila está metilada unicamente no grupo 3-hidroxil, a siringila é metilada tanto no grupo 3- quanto no 5-hidroxil -, quanto maior for a proporção de guaiacila, mais condensado é o composto. Por outro lado, quanto maior for a proporção de siringila, mais maleável será o composto e mais fácil é sua polpação (PÓVOA, 2005).

Baseado nas análises dos tipos de ligações e grupos funcionais presentes, foi possível construir modelos estruturais para a lignina. A primeira fórmula estrutural foi proposta por Freudenberg em 1968, para lignina de madeira (Figura 6), e confirmada por pesquisadores a posteriori. Atualmente, sabe-se que a lignina apresenta variedades estruturais apreciáveis de acordo com os diferentes vegetais e regiões de cultivo dos mesmos (SOUZA, 2006).

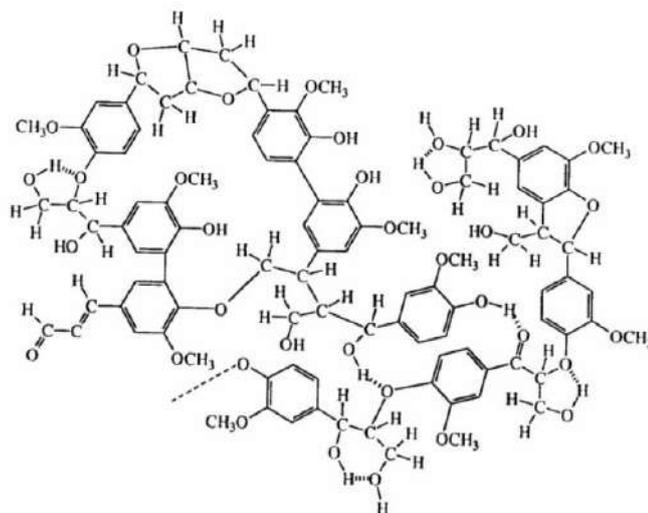


Figura 6 - Estrutura da lignina de madeira (SOUZA, 2006).

1.4.2 – Nomenclatura da lignina

Quanto à nomenclatura, o sistema mais comumente utilizado é o que se fundamenta na unidade fenilpropanóide C₆C₃, designando os carbonos da cadeia alifática C₃, como α , no caso do carbono benzílico, e β e γ , sequencialmente para os demais átomos. O anel é numerado sequencialmente a partir da cadeia alifática, C₃, Figura 7 (SALIBA et al., 2001).

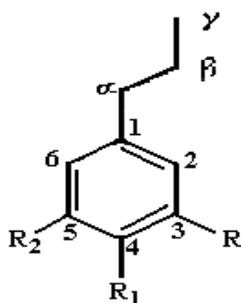


Figura 7 - Unidades básicas, arilpropanóides, presentes na lignina (SALIBA et al., 2001).

O anel aromático é denominado de acordo com seus substituintes, como:

- Guaiacila (G) $\rightarrow R_1 = OH, R_2 = H$ e $R_3 = OCH_3$
- Siringila (S) $\rightarrow R_1 = OH, R_2 = R_3 = OCH_3$
- p-Hidróxifenila (H) $\rightarrow R_1 = OH, R_2 = R_3 = H$

As ligações entre os monômeros para formar dilignóis e trilignóis podem ser identificadas baseando-se na numeração dos monômeros, utilizando-se números marcados para distingui-los. Como por exemplo, o dilignol da Figura 8 apresenta ligações β -5' e α -O-4'.

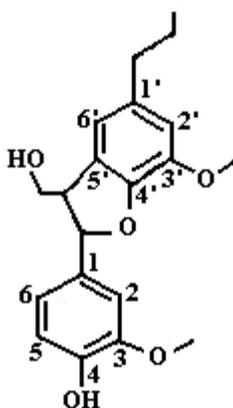


Figura 8 - Dilignol com ligações β -5' e α -O-4' (SALIBA et al., 2001).

I.4.3 – Classificação da lignina

Devido à grande diversidade de tratamentos possíveis para o isolamento da lignina, uma maneira de classificá-la se baseia na sua susceptibilidade relativa à hidrólise.

- a) Ligninas *não-core* são aquelas provenientes de compostos fenólicos de baixa massa molar, liberados da parede celular por hidrólise, essas ligninas são formadas por ácidos p-hidroxicinâmicos éster-ligados;
- b) Ligninas *core* são aquelas provenientes de fenilpropanóides da parede celular, altamente condensados e muito resistentes à degradação, essas ligninas são compostas pelas unidades guaiacila, siringila, e p-hidroxifenila.

Outra classificação está alicerçada nas frações mais comuns da estrutura. Ligninas compostas primariamente por álcool coniferílico são denominadas guaiacílicas e aquelas formadas predominantemente com álcool sinapil são denominadas siringílicas.

Uma terceira classificação empregada conjuga os dois parâmetros alvos nas classificações apresentadas à priori, sendo estabelecida em função das espécies vegetais e dos padrões aromáticos de substituição. Assim, as ligninas de coníferas são mais homogêneas, contendo quase que exclusivamente unidades guaiacila. As ligninas de folhosas têm quantidades equivalentes de grupos guaiacila e siringila, e pequenas unidades p-hidroxifenila. As ligninas de gramíneas se destacam pela maior presença de unidades p-hidroxifenila que a encontrada em madeiras (coníferas ou folhosas), mas sempre em quantidade menor que as outras unidades.

A lignina presente no bagaço de cana, uma gramínea, pode ser classificada como uma lignina *core*, em que além de conter as unidades guaiacila (G) e siringila (S), há também resíduos das subunidades p-hidroxifenila (H) em uma proporção aproximada de G:S:H de 1:2:0,8 (SOUZA, 2006).

I.4.4 – Métodos de extração

Existem diferentes tipos de preparação de ligninas. Nenhum deles permite obtê-las em sua forma nativa, encontrada no vegetal, pois há interferências entre o procedimento de isolamento químico e a estrutura das ligninas *in situ* (protoligninas) (PILÓ-VELOSO, 1993).

Basicamente, são três os procedimentos de extração da lignina: como resíduo, como derivado, e como extrativo.

A Tabela 1 resume os principais tipos de preparação de ligninas descritos na literatura.

Tabela 1- Lignina e principais métodos de preparação (PILÓ-VELOSO, 1993)

Tratamento	Tipo de lignina	Observações
Extração sem reação (por dissolução)	Lignina nativa (LN) ou de Brauns (LB)	EtOH
	Lignina de madeira moída (MWL)	Moagem e Dioxano: Água (9:1)
Digestão enzimática (dissolução)	Lignina obtida enzimaticamente	Fungos Glicosidase
Extração com reação (como derivado)	Lignina alcoólica	Álcool/catalisador
	Lignina acetossolve	AcOH/catalisador
	Lignina dioxano	Dioxano/HCl
	Lignina de ácido tioglicólico	HSC ₂ H ₄ CO ₂ H
	Lignina fenólica	Fenol/HCl
	Lignina por solventes supercríticos	Condições supercríticas
Hidrogenação (como derivado)	Lignina de Hidrogenólise	H ₂
Reação com reagentes inorgânicos (derivado)	Lignina Sulfítica	SO ₂ , HSO ₃
	Álcali-lignina	NaOH
	Tiolignina	Na ₂ S/NaHS
	Lignina Kraft	NaOH/Na ₂ S
Hidrólise de polissacarídeos (como resíduo)	Lignina Klason	H ₂ SO ₄
	Lignina Runkel	H ₂ SO ₄ /HBr
	Lignina Willstätter	HCl
	Lignina fluorídrica	HF
	Lignina trifluoroacética	CF ₃ CO ₂ H
	Lignina cuoxan	NaOH/H ₂ SO ₄ /Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂
Oxidação de polissacarídeos (como resíduo)	Lignina Purves	Na ₃ H ₂ IO ₆

Mousavioun e Doherty (2009) alertam que além da fonte da lignina, a capacidade do solvente de diluir lignina ou celulose, ou ambas, as propriedades do solvente para inibir as ligações C-C, o pH da solução e o método de extração influenciam a composição química e grupos funcionais da lignina.

Os pesquisadores supracitados remetem ainda a vários estudos sobre a heterogeneidade estrutural da lignina. Segundo esses pesquisadores, os variados processos de fracionamento separaram a lignina em massas molares distintas, havendo diferenças nos respectivos ácidos carboxílicos e no conteúdo de grupos hidroxila, fenólicos e metoxila. Por consequência, as propriedades dos materiais produzidos a partir da lignina eram dependentes dessas propriedades estruturais.

Os derivados de lignina são obtidos por tratamento químico do bagaço, utilizando-se certos reagentes, de modo que o material contendo a estrutura complexa pode ser liberado com os produtos. No caso deste trabalho, trabalhou-se com o álcali-lignina, isolada do lixiviado alcalino de lignina, um rejeito do processo de produção do álcool de segunda geração.

No processo gerador desse tipo de lignina, os hidrogênios das hidroxilas alifáticas e fenólicas são afastados do oxigênio pelos íons hidroxilas da base, gerando o nucleófilo (—O^-). Com esse enfraquecimento das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, há maior separação dos agregados macromoleculares da estrutura, que fica intumescida. Os íons de sódio (Na^+) são então incorporados às macromoléculas de lignina, formando o que se determina de álcali de lignina (hidroxilatos) (SOUZA, 2006).

Segundo Souza (2006), é incorreto dizer que a lignina se encontra dissolvida. O autor defende que como o agente usado é o NaOH, pouco volumoso, as macromoléculas são submetidas a pequeno grau de afastamento umas das outras e nisso não ocorre dissolução da lignina. Sugere-se que o álcali de lignina, mais volumoso e polar do que a lignina inicial, encontra-se em suspensão no ambiente aquoso.

A Figura 9 representa a reação ácido/base envolvida nesse processo.

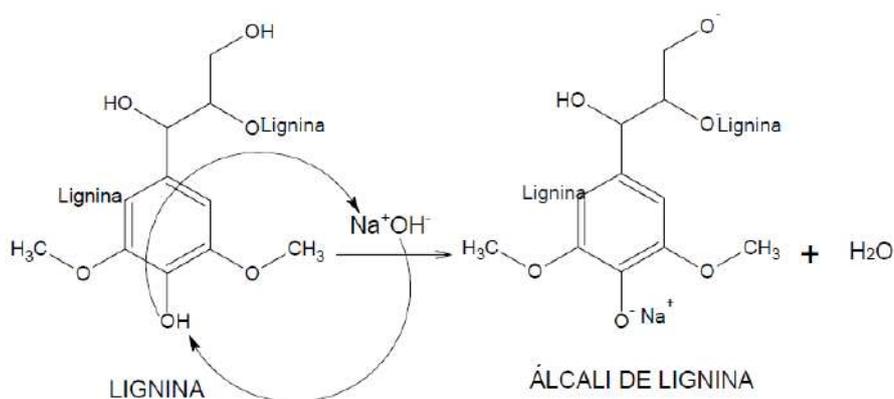


Figura 9 - Reação de formação do álcali de lignina (SOUZA, 2006).

1.4.5 – Recuperação da Lignina

Muitos compostos fenólicos, presentes no licor negro e no lixiviado alcalino de lignina, são tóxicos e precisam ser removidos antes que sejam liberados no meio ambiente. Para se diminuir o impacto ambiental causado, o artifício encontrado é a incineração do licor. Durante o processo, há um aproveitamento energético proveniente da queima. No entanto, devido ao seu caráter ácido, a lignina pode ser separada por precipitação e utilizada como matéria-prima, em substituição ao petróleo, para obtenção de compostos orgânicos (SUDO; SHIMIZU, 1992).

Como visto no item anterior, em solução básica, a lignina fica intumescida. Seu caráter negativo forma uma suspensão coloidal uma vez que as macromoléculas carregadas repelem-se mutuamente. À medida que acidificamos o meio, as cargas neutralizam-se, o inchamento vai cedendo, procedendo-se a precipitação da lignina.

Logo, uma maneira simples de se recuperar a lignina existente no lixiviado básico é a acidificação lenta do meio. Com isso, obtém-se, como precipitado, a lignina extraída do material lignocelulósico, no nosso caso, bagaço.

A recuperação da lignina contida no lixiviado alcalino ou no licor negro pode ser constatada visualmente, dada sua coloração negra. À medida que o ajuste do pH vai favorecendo a neutralização de cargas e reações de condensação, os grupos cromóforos (quinonas, ácidos carboxílicos, entre outros) presentes na solução vão sendo removidos e a solução assume um aspecto coloidal marrom mais claro, indicativo de precipitação da lignina do meio.

Para que o processo seja realizado de forma eficiente, é necessário traçar um perfil de precipitação de lignina, a partir do ajuste de pH, a fim de se obter um ótimo de obtenção de precipitado.

I.4.6 – Utilidade da lignina

Uma das principais razões para a lignina ser utilizada, em sua maior parte, como fonte de energia está associada a sua estrutura química complexa. Mas estudos recentes têm promovido aplicabilidades de maior valor agregado, entre as quais se podem citar o aproveitamento em propriedades dispersantes e adesivas, aplicação como dispersantes para pigmentos, produtos cerâmicos, pesticidas, emulsificantes de óleos e látex, aditivo em concreto e cimento, componentes de resinas, fibras de carbono, entre outras.

O esquema abaixo (Figura 10) faz uma síntese do processo de obtenção da lignina e suas aplicações.



Figura 10 – Fluxograma de origem e emprego da lignina.

Uma das propriedades importantes da lignina a ser definida para sua utilização é a temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g deve ser definida como a passagem do estado vítreo de um material amorfo, para o estado elastomérico (borrachoso). Em outras palavras, nessa transição, de um estado desordenado rígido (vítreo), o material assume um estado desordenado de maior mobilidade. Essa mobilidade pode dar origem a um comportamento de elasticidade característico da borracha.

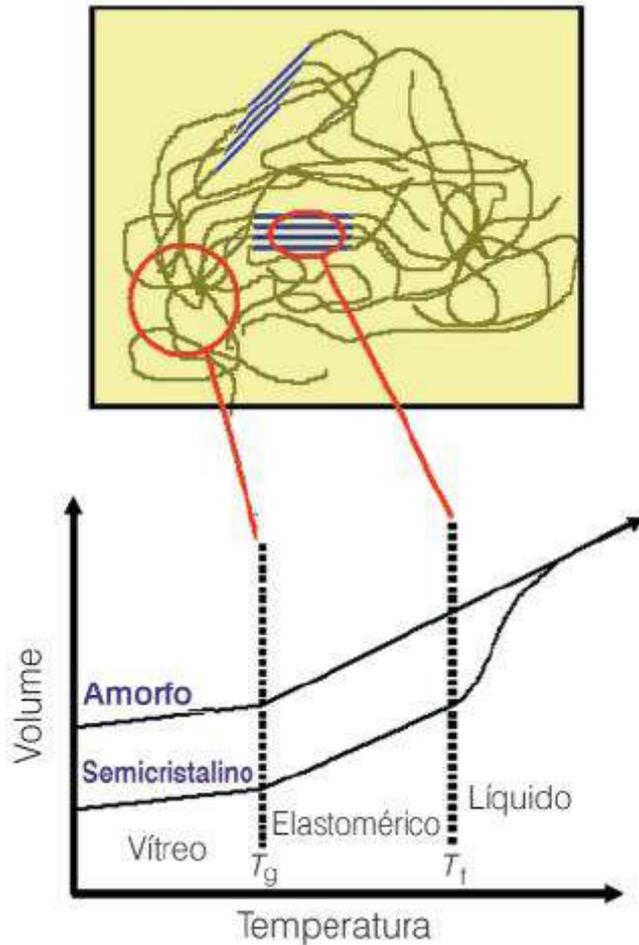


Figura 11 - Volume em função da temperatura para um material amorfo e para um material semicristalino (SOUZA; SILVA; AMARAL, 2004).

A Figura 11 esquematiza a diferença entre uma fase cristalina e vítrea, respectivamente associadas à T_f e T_g . Enquanto a primeira tem um comportamento de cadeias mais organizado, a segunda é representada por cadeias enoveladas difusas. Na fusão, a transição rompe a estrutura repetitiva da fase cristalina, e na transição vítrea há um ganho de mobilidade da fase amorfa (SOUZA; SILVA; AMARAL, 2004).

I.5 – Fibras de carbono

A expressão “fibra de carbono” geralmente se refere a uma variedade de produtos filamentosos, em regra entre 5 e 15 μm de diâmetro (CHRYSTILE INSTITUTE, 1993), compostos por mais de 90% de carbono. Entre suas propriedades figuram: baixa massa específica; rigidez; elevado módulo de elasticidade; resistência à fadiga; alta resistência mecânica; baixo coeficiente de expansão térmica; características de amortecimento de vibrações; estabilidade dimensional; caráter inerte a reações químicas (exceto à oxidação); resistência elétrica; blindagem às interferências eletromagnéticas, provendo proteção contra efeitos radiativos; entre outras (HEGDE, DAHIYA, KAMATH, 2004).

Essas fibras foram os primeiros reforços utilizados para aumentar rigidez e resistência de materiais compósitos avançados leves. São utilizadas predominantemente em aplicações críticas envolvendo redução de massa, dentre as quais: setor aeroespacial e militar, equipamentos de recreação, artefatos esportivos e diversas aplicações industriais.

As fibras são manufaturadas basicamente pela oxidação ou estabilização térmica e carbonização ou grafitação de precursores orgânicos. Tais precursores sofrem, durante a conversão, um processo de pirólise que remove oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (BRAUN HOLTMAN, KADLA, 2004), .

Seu desenvolvimento teve início em 1950, quando as indústrias de aeronaves iniciaram pesquisas com novos materiais que contivessem propriedades superiores as do metal. Em 1959, as fibras de carbono em base de rayon foram industrialmente produzidas pela primeira vez, pela Union Carbide Corp., USA. Em 1961, Shindo obteve fibra de carbono a partir da poliacrilonitrila (PAN). Comparativamente, a fibra obtida a partir de PAN apresentou melhores propriedades, por isso, desde então tem sido o precursor prioritário para produção das fibras de carbono, correspondendo a 90% da produção comercial utilizada (CALLISTER, 1997).

Na produção de fibra empregando o PAN como precursor, a poliacrilonitrila tem que formar uma estrutura cíclica. Essa transformação se dá durante um processo denominado estabilização térmica, no qual ocorrem "ciclização" e "desidrogenação" da estrutura do polímero (Figura 12) (LUO, 2010).

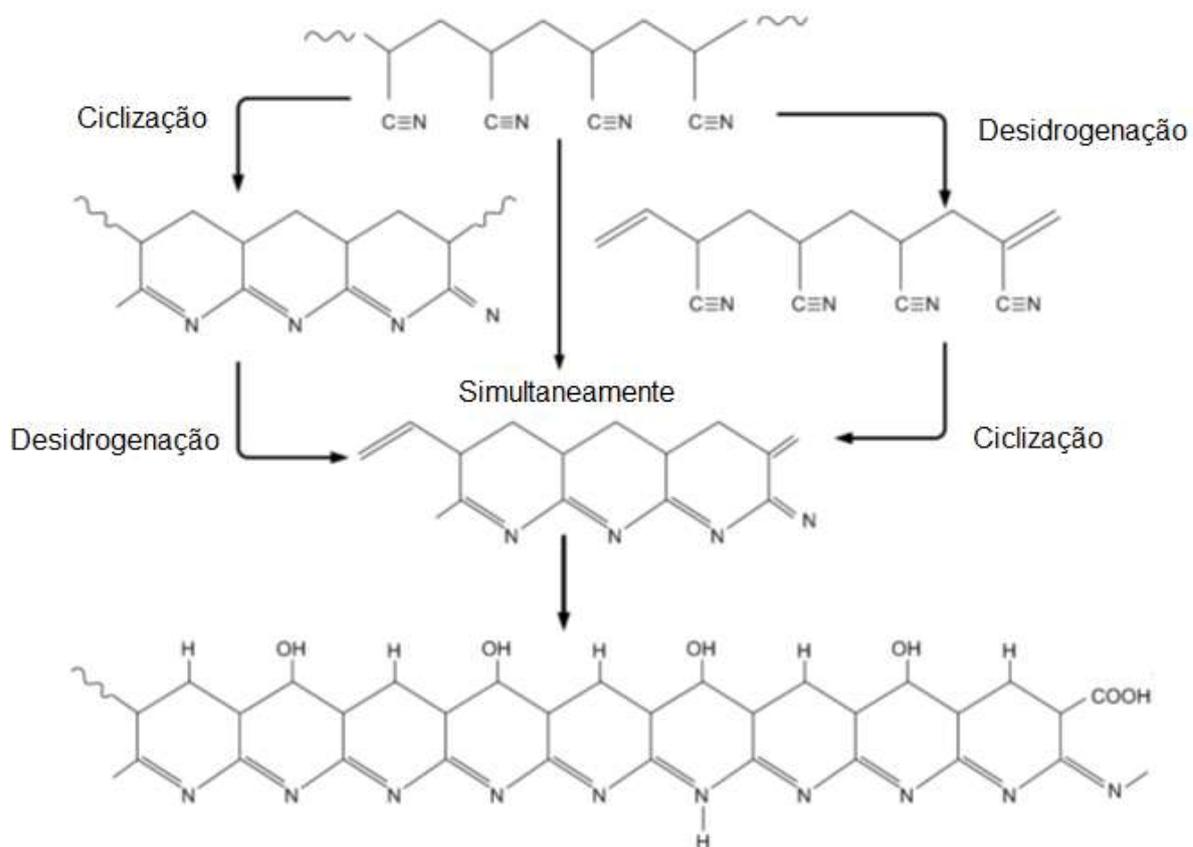


Figura 12 - Representação da sequência reacional mostrando a estabilização térmica do PAN (CHUNG, 1994).

Após a estabilização térmica, a fibra passa por um processo de carbonização. No decorrer dessa etapa, ocorre a formação de ligações cruzadas intermoleculares com a liberação de vapor de água, desidrogenação e liberação de cianeto de hidrogênio (HCN) para formar uma multiplicidade de anéis (Figura 13 e Figura 14). A estrutura final é concebida pela formação de ligações cruzadas entre as sequências cíclicas formadas (Figura 15). No término, o produto apresenta estrutura similar ao grafite na lateral ou na direção x, Figura 15 (LUO, 2010).

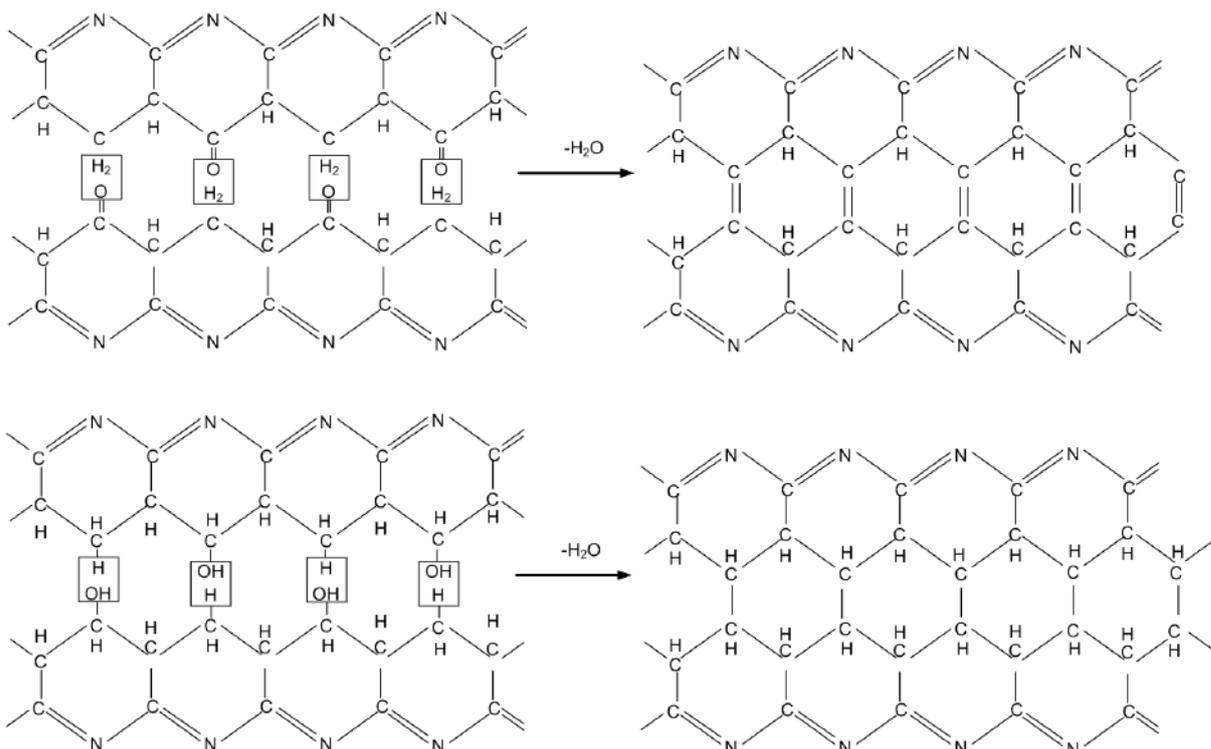


Figura 13 - Formação de ligações intermoleculares cruzadas por meio dos grupos contendo oxigênio das fibras de PAN, estabilizadas durante processo de carbonização (CHUNG, 1994).

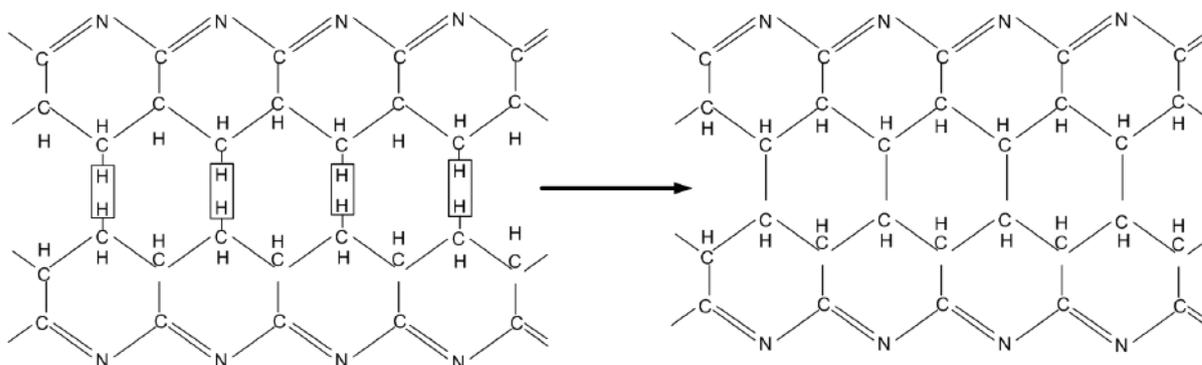


Figura 14 - Desidrogenação das fibras de PAN, estabilizadas durante processo de carbonização, levando à formação de ligações intermoleculares cruzadas (CHUNG, 1994).

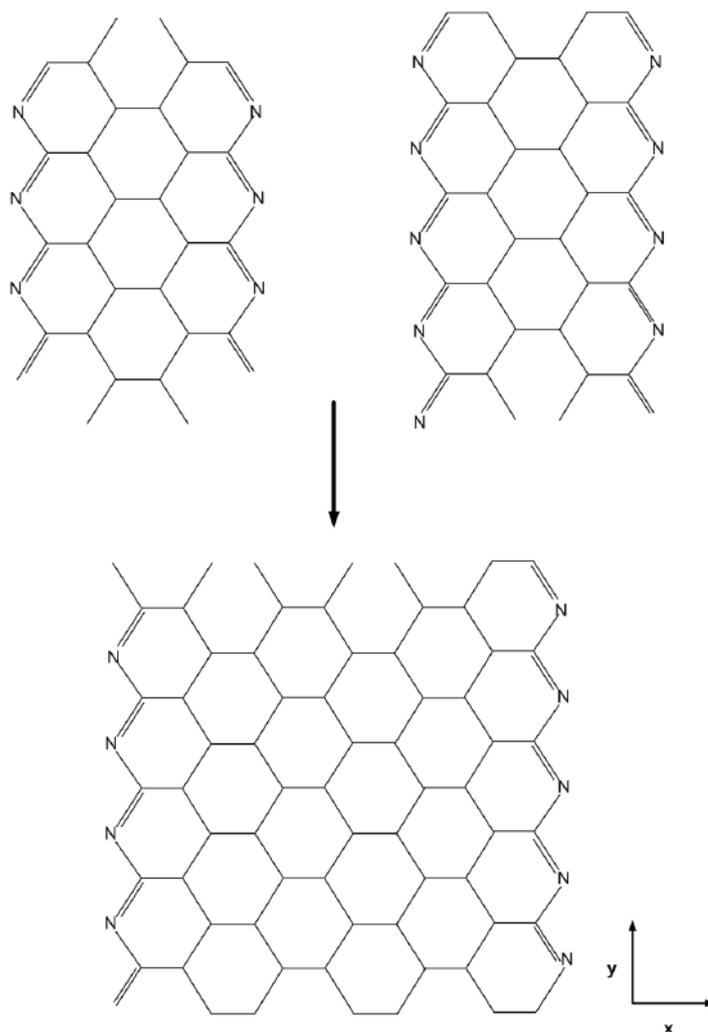


Figura 15 - Ligações entre as seqüências cíclicas nas fibras de PAN, formadas durante o processo de carbonização (CHUNG, 1994).

As pesquisas direcionadas à obtenção da fibra de carbono estabelecem que as propriedades mecânicas são melhoradas com o aumento da cristalinidade e orientação e redução dos defeitos da fibra.

Embora seja precursor de fibras de excelente qualidade, principalmente aplicadas nos setores aeroespacial, militar e de esporte de alto nível, o PAN demanda no seu preparo, o uso de solventes tóxicos e caros que necessitam ser recuperados. O encarecimento provocado pelo uso de tais solventes deu origem ao surgimento de duas linhas de pesquisas com a finalidade de barateamento do produto. Uma área trata do estudo de novos solventes e processos para produção do PAN. Outra vertente aborda a pesquisa de novos precursores para as fibras de carbono.

Ainda na década de 70, os esforços para redução de custos de produção da fibra, conduziram ao desenvolvimento do processo com um novo precursor, o piche. A Union Carbide comercializou dois tipos de fibras derivadas de piche: as de baixo módulo, usando piche isotrópico como precursor; e o de alto módulo, usando cristal líquido nemático do piche ou piche mesomórfico (Figura 16). Não obstante, deficiências na resistência à compressão das fibras e o alto custo na purificação do líquido cristalino de piche têm limitado a aceitação das fibras oriundas desse processo.

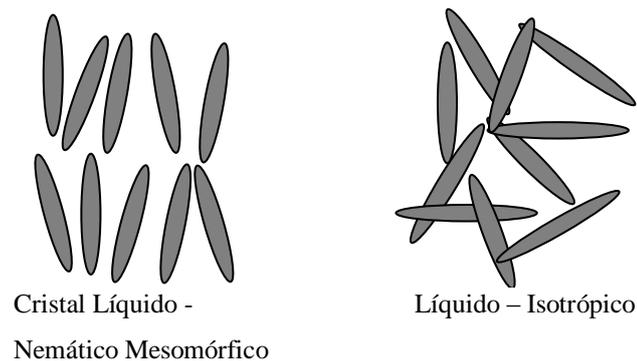


Figura 16 - Esquema da forma isotrópica e mesomórfica do material amorfo.

Há outros estudos recentes que tem apregoado o uso de outros precursores gasosos, como o monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e benzeno (C₆H₆), pela deposição do carbono do gás sobre um metal catalisador e a partir de substâncias orgânicas disponíveis na natureza, como a lignina.

1.5.1 – Classificação das fibras de carbono

As três metodologias classificatórias mais comumente empregadas para as fibras de carbono estão listadas a seguir (HEDGE; DAHIYA; KAMATH, 2004).

a) Elaborada a partir das propriedades mecânicas variantes mais importantes: módulo de elasticidade ou módulo de Young (calculado dividindo-se a tração a que a fibra é submetida pela deformação observada) e resistência à tração:

- Fibras de ultra alto módulo (módulo > 450 GPa);
- Fibras de alto módulo (módulo entre 350-450 GPa, resistência à tração entre 2 e 5 GPa);
- Fibras de módulo intermediário (módulo entre 200-350 GPa, resistência à tração entre 2 e 7 GPa);
- Fibras de baixo módulo (módulo < 200 GPa);
- Fibras de baixo módulo e alta resistência à tração (módulo < 100 GPa, e resistência à tração > 3,0 GPa);
- Fibras de altíssima resistência à tração (resistência a tração > 4,5 GPa).

Essa primeira classificação é a mais utilizada, segundo Carvalho, Kubota e Rohwedder (1999). “Ela se baseia no grau de orientação preferencial das camadas de grafeno¹ na direção axial das fibras”, parâmetro esse que está intensamente relacionado à aplicabilidade das fibras e do material a partir do qual são obtidas. A Figura 17 apresenta a relação entre módulo, resistência de tração e aplicabilidade para os usos mais comuns das fibras.

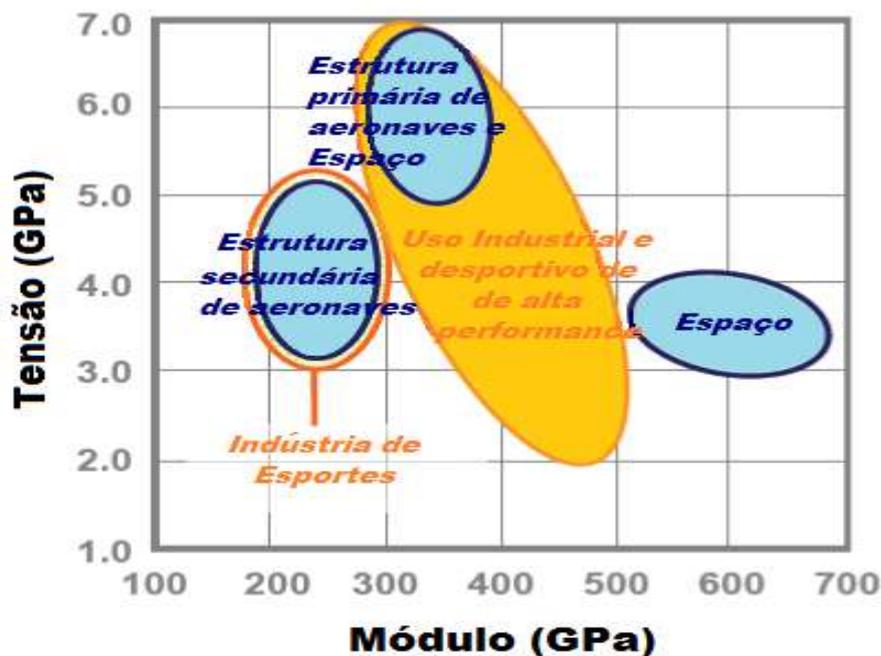


Figura 17 - Aplicabilidade das fibras de carbono (KAMIURA, 2008).

¹ Grafeno são camadas hexagonais reticulares presentes no grafite natural. Quando os planos de camadas hexagonais estão empilhados com ordem tridimensional, o material é definido como grafite (CARVALHO; KUBOTA; ROHWEDDER, 1999).

b) Baseado no tipo de precursor,

- Fibras de carbono a partir do precursor poliacrilonitrila (PAN);
- Fibras de carbono a partir do precursor piche;
- Fibras de carbono a partir do precursor piche mesofásico;
- Fibras de carbono a partir do precursor piche isotrópico;
- Fibras de carbono a partir do precursor rayon;
- Fibras de carbono crescidas a partir da fase gasosa – VGCF (*vapour grown carbon fiber*).

Os precursores rayon e o piche isotrópico são usados para a produção de fibras de carbono de baixo módulo. Promissoras, as fibras de carbono obtidas a partir desses precursores podem apresentar melhores propriedades mecânicas, se tensionadas (estiradas) a altas temperaturas. No entanto, esse processo ainda é economicamente inviável.

Fibras de alto módulo são obtidas a partir do precursor PAN ou do piche mesofásico, piche líquido cristalino.

c) Baseado na Temperatura de Tratamento Térmico (TTT), ou seja, temperatura utilizada na etapa de carbonização:

- Tipo I, fibras de carbono com alta TTT, geralmente acima de 2000 °C e podem ser associadas às fibras de alto módulo;
- Tipo II, fibras de carbono com TTT intermediário, temperaturas ao redor de 1500 °C e, normalmente, apresentam alta resistência à tração.
- Tipo III, fibras de carbono com baixa TTT, a temperatura não é maior do que 1000 °C. Essas fibras normalmente apresentam baixo módulo e baixa resistência à tração.

1.5.2 – Fibras de carbono a partir de lignina

O Brasil utiliza fibras de carbono para usos variados, tanto nas plataformas de petróleo e nas indústrias, como em para-choques de veículos automotivos. Entretanto, todo esse montante consumido no país é importado. Dessa forma, o domínio da tecnologia de síntese das fibras de média qualidade a baixo custo representa potencialmente não só ganho para o agronegócio, como conquista de autonomia no setor para o país.

A alta disponibilidade de resíduos contendo elevado teor de lignina, somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo, atuem na fixação de carbono na natureza.

Além disso, a produção de fibras a partir de lignina poderá ainda ser encarada como ferramenta de aumento do potencial econômico do agronegócio em virtude da possibilidade de comércio de créditos de carbono para a cadeia produtiva, uma vez que a fixação do carbono implica auxiliar na redução da emissão de gás carbônico na atmosfera durante o ciclo de produção, processamento e utilização de produtos do setor.

Já existem alguns estudos que abordam a obtenção de fibras de carbono a partir de licores extraídos de diferentes matérias-primas por diversos processos de deslignificação. Sudo e Shimizu (1992), por exemplo, obtiveram fibras de carbono, a partir de madeira de bétula, com diâmetro na faixa de 7,6 a 2,7 μm , força de tensão média de 0,66 GPa e módulo de elasticidade de 40,7 GPa.

As fibras de carbono, que têm a lignina como precursor, apresentaram características tais que as categorizam como fibras de baixo módulo. Inapropriadas para usos críticos como setor aeroespacial, essas fibras são aplicáveis a usos gerais, como reforço de peças de automóveis comerciais, processos industriais, setor esportivo, entre outros.

Embora exista um número significativo de pesquisas já realizadas e em andamento abarcando o tema, é essencial o desenvolvimento de metodologias nacionais, apropriadas às espécies de vegetais e processos de interesse à realidade brasileira.

I.6 – Métodos analíticos de caracterização de lignina

I.6.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica na qual a perda de massa de uma substância em função da temperatura é acompanhada. O aquecimento se dá em uma programação preestabelecida e em atmosfera controlada. A derivada da curva obtida no TGA (analisador termogravimétrico), DTG, também pode ser delineada pelo método.

Essa metodologia possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra apresenta massa constante e a temperatura em que se decompõe. Com isso, é possível aferir sobre características importantes do composto como: estabilidade térmica e oxidativa; taxa de decomposição térmica; composição; cinética de decomposição; tempo estimado de vida útil; e percentual de voláteis (RODRIGUES, MARCHETTO, [20--?]).

Normalmente, no eixo da abscissa é expressa a temperatura e no eixo da ordenada a massa da amostra, geralmente representada em percentual, em vez da massa, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. Esse gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo ou temperatura é chamado termograma ou curva de decomposição térmica. É possível também exibir a massa e a temperatura em função do tempo. Isso permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas.

As curvas DTG aperfeiçoam a resolução; entretanto, a diferenciação é um grande amplificador de ruídos; sendo, muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada que seja mais suave. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. O balanço de massa, todavia, é mais legível na TGA (RODRIGUES, MARCHETTO, [20--?]).

As análises térmicas são técnicas de grande importância para caracterização de propriedades físicas e químicas de materiais poliméricos (MARABEZI, 2009), uma vez que faz um estudo da pirólise dos constituintes do composto analisado.

Ainda segundo Marabezi (2009), a decomposição térmica da lignina é decorrente de complexas reações em que há algumas hipóteses para explicar a perda de massa do composto, nas suas diferentes etapas de decomposição.

1.6.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Tal técnica permite avaliar a diferença de energia (taxa de calor) fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura e assim apontar possíveis alterações no material. Na Tabela 2, são apresentados os processos que podem estar envolvidos nas transições observadas durante o aquecimento (RODRIGUES, MARCHETTO, [20--?]).

Tabela 2 - Transições relacionadas aos processos químicos e físicos durante o aquecimento (RODRIGUES, MARCHETTO, [20--?])

	Processo	Transição	
		Endotérmica	Exotérmica
Físico	Absorção		X
	Adsorção	X	
	Cristalização		X
	Dessorção	X	
	Fusão	X	
	Subimação	X	
	Transição cristalina	X	X
	Transição líquido-cristalina	X	
	Transição de ponto Curie	X	
	Transição de capacidade calorífica	Alteração da Linha de Base	
	Transição Vítreas	Alteração da Linha de Base	
	Vaporização	X	
	Químico	Combustão	
Decomposição		X	X
Degradação oxidativa			X
Desidratação		X	
Oxidação em atmosfera gasosa			X
Polimerização			X
Reação catalítica			X
Reação no estado sólido		X	X
Reação Redox		X	X
Redução em atmosfera gasosa			X
Sorção química			X

Na curva extraída do calorímetro tem-se a temperatura ou o tempo na abscissa e taxa de energia em mW/mg (miliwatts por miligramas), na ordenada.

I.6.3 – Espectroscopia no infravermelho (IV)

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Na Figura 18, o espectro eletromagnético é exposto. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (DURRANT, [2011?]).



Figura 18 – Espectro eletromagnético parcial.

Assim, espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia por absorção na região de 780 até 1 000 000 nm. Se a molécula receber radiação eletromagnética com a mesma energia (frequência) de uma de suas vibrações de ligações químicas, a radiação emitida pela fonte é absorvida.

As vibrações moleculares, esquematizadas na Figura 19, podem ser classificadas em deformação axial e em estiramento - simétrico e assimétrico. Ainda, as vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano (DURRANT, [2011?]).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para adquirir o espectro infravermelho em menor tempo. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a radiação IV é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal, obtém-se um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (DURRANT, [2011?]).

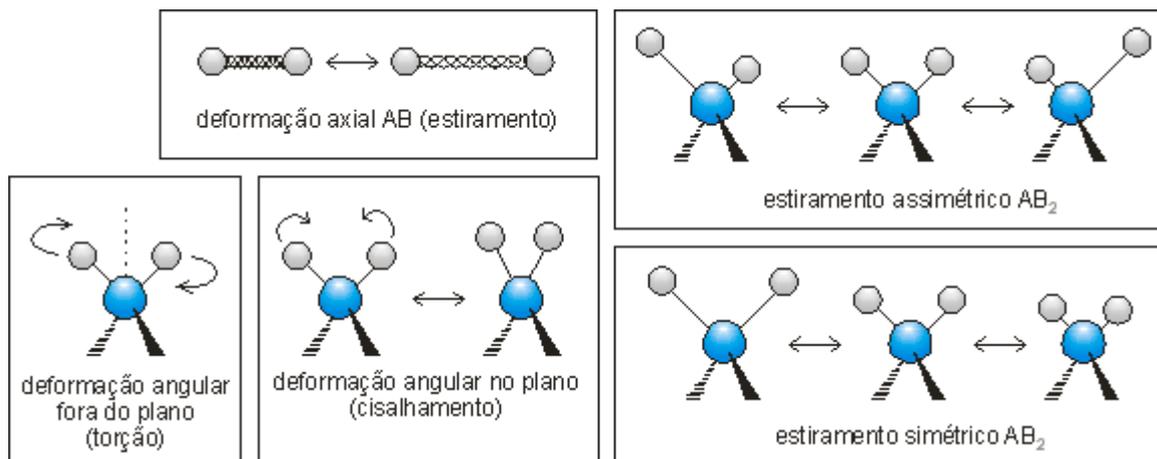


Figura 19 – Modalidades de vibrações possíveis em uma molécula.

1.6.4 – Espectroscopia no Ultravioleta (UV)

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível é uma técnica muito utilizada para caracterização de mudanças na estrutura e suas propriedades (PERES, [20--?]).

A faixa de comprimento de onda do UV se estende de 100 a 400 nm. Como exposto anteriormente, a absorção de radiação nessa faixa provoca normalmente transições eletrônicas. Os elétrons de orbitais de baixa energia são excitados, movendo para orbitais de energia mais elevada. Um diagrama, apresentando os diferentes tipos de transição é apresentado na Figura 20 (MSU, [2011?]).

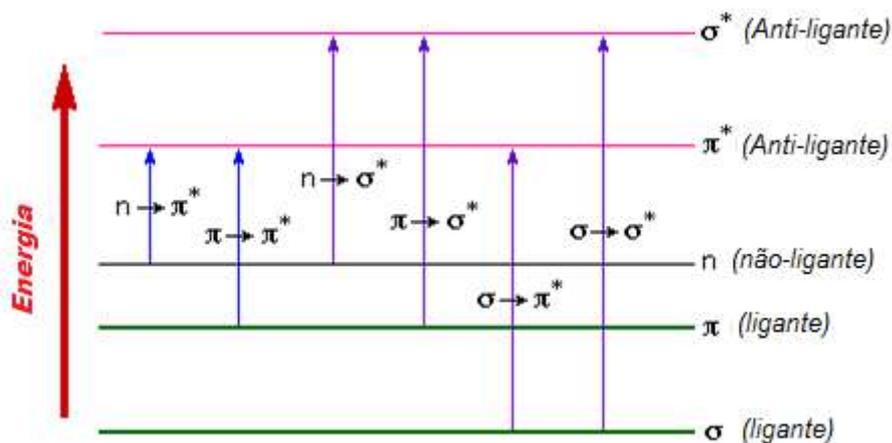


Figura 20 - Transições eletrônicas possíveis (MSU, [2011?]).

Das seis transições apresentadas, somente as duas primeiras (da esquerda) implicam em variações energéticas correspondentes ao comprimento de onda em torno de 200 - 800 nm no espectro eletromagnético (MSU, [2011?]).

A quantidade de radiação absorvida depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto. Em todos os compostos, com exceção aos alcanos, pode haver mais de um tipo de transição (PERES, [20--?]).

No caso da lignina, há forte absorção na região do ultravioleta devido ao seu caráter aromático. A espectroscopia UV é empregada tanto para análises quantitativas quanto qualitativas de ligninas em solução. De acordo com Marabezi (2009), “A localização e intensidade do máximo de absorção dependem do tipo de lignina, das modificações químicas ocorridas durante os processos de isolamento e do solvente utilizado nas medidas fotométricas.”

Embora existam algumas diferenças nos espectrogramas de UV de diferentes ligninas, um espectrograma típico de lignina apresenta geralmente um máximo de absorção em torno de 280 nm. Um ombro é esperado na região de 230 nm, característico de grupos fenólicos não condensados presentes na estrutura do composto, e um segundo máximo na faixa entre 200 e 208 nm (MARABEZI, 2009).

1.6.5 – Análise Elementar (CHNS)

A microanálise, análise elementar ou análise centesimal é um procedimento químico para se aferir quais são os elementos constituintes de uma determinada molécula e sua proporção.

Esse tipo de análise é importante para a caracterização de um composto orgânico desconhecido, uma vez que por meio dela se determina a fórmula bruta do composto. Além disso, a análise pode ser um parâmetro de avaliação da pureza de um composto conhecido. Isso, pois, sua pureza pode ser usualmente correlacionada à sua aproximação ou distanciamento dos teores de elementos obtidos na análise em relação aos teores esperados pela sua fórmula conhecida ou por dados bibliográficos (MIKROANALYTISCHES LABORATORIUM, [20--?]).

Normalmente, a análise procede transformando-se os compostos orgânicos com ligações basicamente covalentes em compostos iônicos ou em derivados que possam ser analisados por análises quantitativas de rotina. Os elementos normalmente presentes nos compostos orgânicos, além de carbono, hidrogênio e oxigênio, são o enxofre, o nitrogênio e halogênios (MIKROANALYTISCHES LABORATORIUM, [20--?]).

1.6.6 – Análise do Potencial Zeta

Majoritariamente, os materiais particulados em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície. Essa carga pode aparecer de várias maneiras, desde a dissociação de grupamentos inorgânicos na superfície da partícula até a adsorção diferencial de íons da solução. Além disso, a carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido (Figura 21).

A distribuição dos íons na região exterior dessa camada é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimento térmico. Dessa forma, o potencial nessa região decai com o aumento da distância da superfície até atingir o potencial da solução. Esse potencial é igual a zero, por convenção (MEIO FILTRANTE, 2003).

Em um campo elétrico, cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante denomina-se potencial zeta (Figura 21).

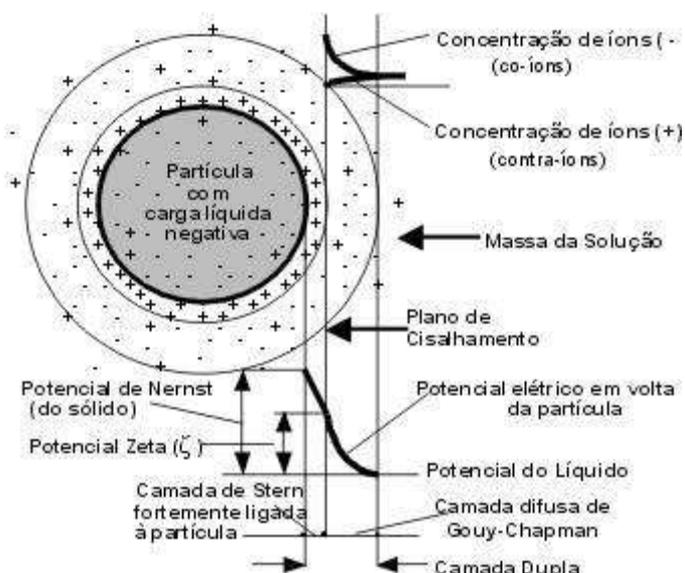


Figura 21 – Esquema de dupla camada na interface do líquido com a partícula e do plano de cisalhamento (MEIO FILTRANTE, 2003).

O potencial zeta é função da carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circunda. Como ele reflete a carga efetiva nas partículas, ele se correlaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão (Tabela 3), sendo possível identificar se opera na condição ótima de precipitação (MEIO FILTRANTE, 2003).

O ponto isoelétrico corresponde ao conjunto de condições em que o potencial zeta é zero.

Tabela 3 - Correlação entre potencial zeta e estabilidade de emulsões (SILVA, 1999)

Relação entre a estabilidade de colóides e potencial zeta	
Características de Estabilidade	Potencial zeta (milivolts)
Máxima aglomeração e precipitação	+ 3 a zero
Excelente aglomeração e precipitação	-1 a -4
Fraca aglomeração e precipitação	-5 a -10
Fronteira de aglomeração (Aglomeração de 2 a 10 colóides)	-11 a -20
Patamar de pequena estabilidade (Poucos aglomerados)	-21 a -30
Estabilidade moderada (Sem aglomerados)	-31 a -40
Boa estabilidade	-41 a -50
Estabilidade muito boa	-51 a -60
Estabilidade exelente	-61 a -80
Máxima estabilidade	-81 a -100

Capítulo II – Objetivos

O objetivo deste trabalho foi propor uma aplicação tecnicamente viável para o álcali de lignina gerado, como resíduo da produção de etanol de 2ª geração, pelo Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos da EQ/ UFRJ.

II.1 – Objetivos Específicos

- Avaliar os métodos de extração da lignina do lixiviado alcalino pelas propriedades do material obtido;
- Extrusar a lignina;
- Realizar o tratamento térmico da “fibra verde” obtida;
- Avaliar os parâmetros da “fibra verde” e da fibra tratada termicamente, correlacionando com as propriedades da lignina.

Capítulo III – Revisão Bibliográfica

III.1 – Processo de deslignificação

Cardoso, Oliveira e Passos (2008) caracterizam em seu trabalho as propriedades químicas e físicas do licor negro de matrizes arbóreas (o eucalipto e pinho) obtido pelo Processo Kraft, e do lixiviado alcalino de lignina de uma gramínea, o bambu, auferido pelo Processo Soda, ambos gerados em algumas fábricas brasileiras. Os pesquisadores compararam, entre outras propriedades, a relação entre orgânicos e inorgânicos (O/I) e os teores e massa molecular média da lignina contida nos licores.

Segundo os pesquisadores, o lixiviado alcalino de lignina, proveniente do bambu, matéria-prima não-arbórea tal qual o bagaço de cana, apresenta características interessantes. Esse licor contém não só maior teor de lignina e relação O/I, como lignina de maior massa molecular, conforme pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados apresentados por Cardoso, Oliveira e Passos (2008)

Matéria-prima	Amostra e Processo	O/I	C _{lig} (%) (massa por massa sólida)*	MM _{lig} (Da)
<i>Eucalyptus grandis</i> (Eucalipto)	Fábrica A (Processo Kraft)	1,81	42,3	820
<i>Eucalyptus grandis</i> (Eucalipto)	Fábrica B (Processo Kraft)	2,2	40,2	1641
<i>Eucalyptus grandis</i> (Eucalipto)	Fábrica C (Processo Kraft)	1,94	41,8	1401
<i>Eucalyptus grandis</i> (Eucalipto)	Fábrica D (Processo Kraft)	2,1	42,3	1050
<i>Eucalyptus grandis</i> (Eucalipto)	Fábrica E (Processo Kraft)	1,86 ±0,09	39,7 ±2,2	1871 ±221
<i>Bambosa vulgaris</i> (Bambu)	Fábrica F (Processo Soda)	2,30	45,3	3282

* Concentração de lignina (C_{lig}) calculada usando métodos de precipitação de lignina, desenvolvidos pelos pesquisadores. Massa molar (MM_{lig}), por HPLC com colunas de permeação de gel, usando tetrahidrofurano como fase móvel. Relação O/I obtida pela combustão do licor seguido da análise das cinzas.

Cardoso, Oliveira e Passos (2008) explicam que há uma tendência dos licores de soda a ter uma elevada massa molar de lignina, devido a um menor grau de dissociação da lignina nesses licores. Isso, pois, como mencionado anteriormente, o Processo Soda é mais brando, já que o íon hidróxido é o único produto químico responsável pela extração da lignina. Por outro lado, na Polpação Kraft de madeira, os íons de hidróxido e hidrosulfato agem em conjunto para acelerar a degradação e dissociação da lignina, reduzindo significativamente a sua massa molar.

Ibrahim, Chua e Rosli (2004) testaram e analisaram a recuperação da lignina, extraída do licor de casca do fruto de palma gerado no Processo Soda de polpação, pela utilização de diferentes ácidos minerais. Para tal, os pesquisadores seguiram um procedimento de polpação que consistiu em tratar a fibra com uma solução aquosa de NaOH 25%, em uma relação solução alcalina/sólidos de 10:1 por 3 horas a uma temperatura máxima de cozimento de 170 °C. Após resfriamento, acidificou-se o lixiviado alcalino a pH 2 para recuperação da lignina, utilizando ácidos minerais diversos em três níveis de concentração, 20%, 60% e concentrada. Os ácidos empregados no estudo em questão foram ácido sulfúrico, clorídrico, fosfórico e nítrico. A lignina precipitada foi filtrada e lavada com água acidificada a pH 2; o ácido empregado para redução do pH da água foi o mesmo utilizado na etapa de precipitação. Para finalizar, a lignina foi seca em estufa de vácuo a 55 °C por 24 horas antes de se prosseguir com a análise de suas propriedades.

Os pesquisadores expõem que:

[...] o rendimento é dependente do número de íons de hidrogênio no ácido. O ácido fosfórico, que tem três íons de hidrogênio, propiciou maior rendimento, seguido pelo ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico, respectivamente; portanto, o ácido preferível para precipitar a lignina é o fosfórico. Também é interessante notar que o uso de baixa concentração de ácido (20% v/v), levou a um maior rendimento da lignina, independentemente do ácido usado, que é provavelmente devido ao efeito localizado da acidificação ou a não uniformidade, quando soluções ácidas com alta concentração foram usadas. (IBRAHIM; CHUA; ROSLI, 2004, p.60).

Em outro artigo, Ibrahim e Azian (2005) expõem o espectrograma na região do infravermelho tipicamente apresentado para a lignina de casca de fruto de palma (Figura 22). Nesse trabalho, a lignina foi extraída submetendo o material lignocelulósico a 3 horas de cozimento em temperatura máxima de 170 °C com uma proporção de solução alcalina (NaOH 25%) : sólidos de 10:1. O álcali foi posteriormente acidificado até pH 2 com ácido sulfúrico (20% v/v). A lignina precipitada foi então filtrada, lavada com água acidificada e seca a 55 °C por 24 h.

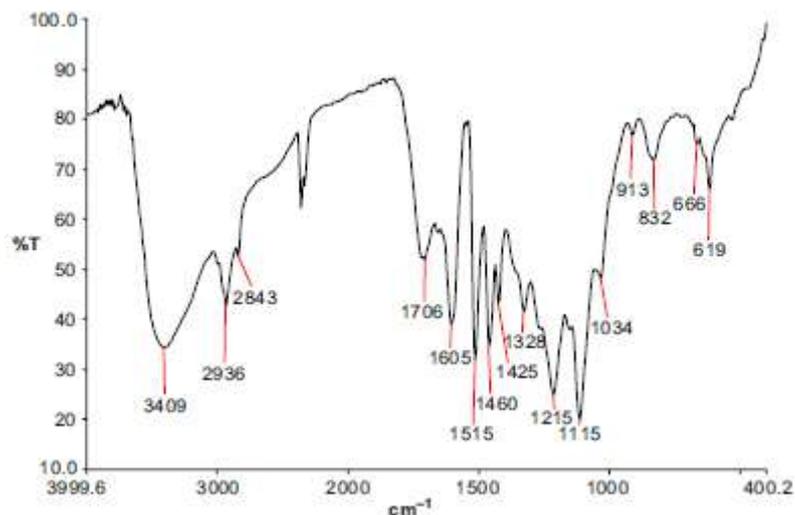


Figura 22 - Espectrograma IV típico para a lignina de casca do fruto de óleo de palma (IBRAHIM; AZIAN, 2005).

Segundo os pesquisadores, a banda forte e larga a 3409 cm^{-1} seria característica do grupo OH ou de compostos fenólicos. A banda em 1328 cm^{-1} representaria a flexão de vibração do grupo OH fenólicos. O pico em $2940\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$ e a banda em 1461 cm^{-1} seriam atribuídos ao alongamento CH de grupos metila ou metileno, enquanto que a banda larga em torno de 1705 cm^{-1} seria devido ao alongamento da carbonila conjugada. Já as duas bandas, em 1515 cm^{-1} e 1609 cm^{-1} , seriam peculiares aos anéis aromáticos, devido às vibrações do esqueleto aromático, enquanto o pico em 1115 cm^{-1} representaria o alongamento do éter; o pico em 1032 cm^{-1} seria característico de alcóois primários. Os autores citam ainda que uma banda de $833\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ indicaria a deformação CH e vibração do anel. A banda forte e nítida a 619 cm^{-1} , atribuída ao alongamento da ligação entre carbono e enxofre, demonstraria que a lignina foi precipitada com utilização de ácido sulfúrico.

Para obtenção da lignina de bétula (vidoeiro), Sudo et al. (1993) propuseram dois métodos diferentes. O primeiro método consiste na exposição de lascas de madeira a vapor a 203 °C (pressão de vapor: 15,49 atm) por 10 min e posterior extração da lignina com metanol. O material é, então, lavado com água para remover a porção da hemicelulose. Segundo os pesquisadores, o rendimento dos extratos foi de 35,8%, com base no teor de lignina na madeira de bétula original. No outro método proposto, ocorre a extração com solução 1% de NaOH, 1,96 MPa (19,34 atm) e 215 °C, por 6 minutos. A suspensão foi acidificada a pH 4 e o precipitado formado foi recuperado em filtro prensa e seco em estufa a 50 °C. Nesse caso, foi reportado um rendimento de 33,3%. Apesar de empregar um reagente menos agressivo que Ibrahim, Chua e Rosli (2004), nesse procedimento as condições de polpação foram mais severas.

Já Luo (2010), trabalhou com lignina de madeira dura. O autor propôs um novo método de recuperação: extração da lignina com sulfato e carbonato de sódio. O licor formado foi acidificado com ácido sulfúrico (72%) até pH 1, mantido a temperatura ambiente durante a noite e posteriormente hidrolisado a 121 °C por 2 horas. Houve separação em duas fases: uma líquida e outra sólida. A amostra foi, então, filtrada para retenção do sólido (lignina). A lignina foi ainda lavada com água deionizada e seca ao ar.

Para obtenção da lignina de bagaço de cana-de-açúcar, Mousavioun e Doherty (2009) cozinham 1 kg de bagaço com cerca de 10,5 L de NaOH 0,7-1 mol.L⁻¹ (2,8 a 4,0% p/p) em um reator de 20 L, na temperatura de 170 °C por 1,5 h. Após o resfriamento, o líquido (lixiviado alcalino de lignina) foi retirado do fundo do reator e peneirado para remoção do material fibroso. Foi adicionado, então, ácido sulfúrico diluído lentamente com agitação até pH 5,5. Os autores observaram alteração no aspecto da solução, de preto ao marrom escuro. Mudança que se deve, segundo os mesmos, aos estágios iniciais da precipitação da lignina. A mistura foi agitada por 10-15 min, após a acidificação é continuada até o pH 3. O material foi, então, transferido para banho-maria a 65 °C e agitados por 30-45 min. Filtrou-se a mistura a vácuo para recuperar a lignina, que foi repetidamente lavada com água quente e deixada secar ao ar e, posteriormente, seca em estufa a vácuo a 45 °C durante a noite.

Os dois estudiosos relatam que o procedimento de lavagem aumenta a pureza da lignina, reduzindo a inclusão de compostos inorgânicos e compostos orgânicos de baixa massa molar.

O trabalho é interessante, pois, comprova a possibilidade de polpação em condições mais brandas do que as utilizadas por Sudo et al. (1993) e com reagente menos agressivo do que o empregado por Ibrahim, Chua e Rosli (2004).

Outro ponto relevante do artigo é que, diversamente de outros procedimentos relatados na literatura, neste, a precipitação ácida é feita em duas fases. Segundo os pesquisadores, no processo inicial de precipitação, em pH 5,5, produzir-se-ão partículas de lignina de alta pureza, que poderiam crescer até um tamanho maior antes de prosseguir para a segunda etapa de precipitação, em que a proporção de impurezas é maior.

Os autores analisaram a lignina extraída por CHNS, TGA, DSC e teor de cinzas. A lignina apresentou na análise elementar: 63,25% de carbono, 26,40% de oxigênio, 5,95% de hidrogênio e 0,29% de nitrogênio. Os termogramas do TGA e do DSC estão expostos nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

A primeira perda de massa no TGA, a partir de 100 °C foi associada com a evaporação de água. A segunda perda, ou seja, o primeiro estágio de decomposição, com um pico de temperatura próximo aos 300 °C, foi atribuída à degradação de carboidratos presentes e uma segunda etapa de decomposição, que apresenta pico de temperatura maior, em 367 °C, foi atribuída à decomposição de celulose e da lignina.

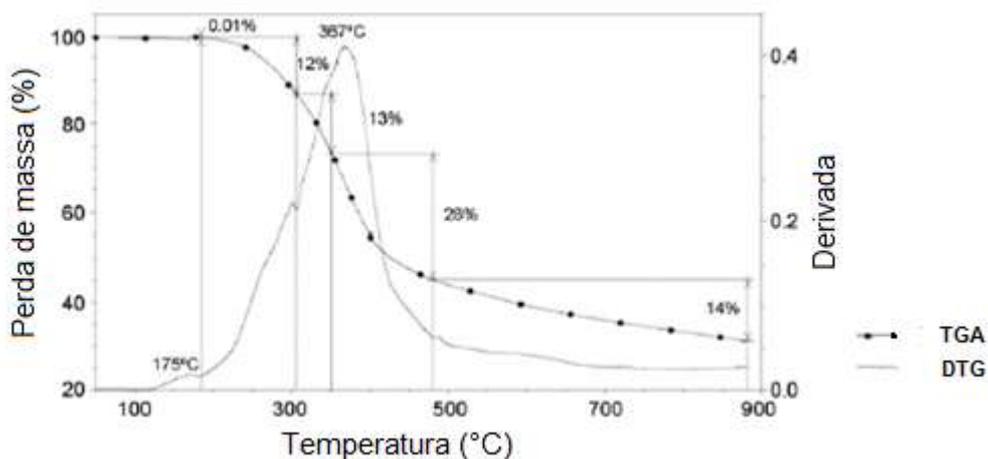


Figura 23 - Curva do TGA/DTG em atmosfera de nitrogênio e uma taxa aquecimento de 10 °C min⁻¹ (MOUSAVIOUN; DOHERTY, 2009).

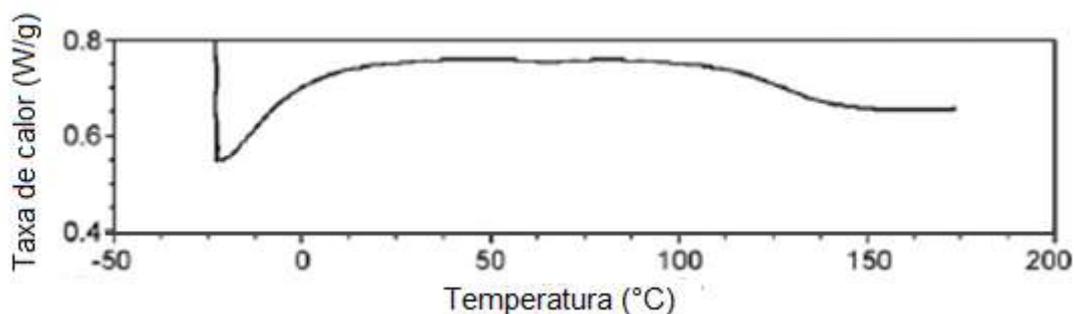


Figura 24 – Termograma de DSC da lignina (Processo Soda) (MOUSAVIOUN; DOHERTY 2009).

De acordo com a Figura 24, pode se inferir sobre uma importante propriedade da lignina: a temperatura de transição vítrea, já citada anteriormente. No caso do trabalho em questão a T_g da lignina foi de 130 °C.

Mousavioun e Doherty (2009) utilizaram cadinhos pré-secos a peso constante em mufla a 575 °C para o teste de cinzas. Então, amostras de lignina (0,5-2 g) foram pesadas nos cadinhos e aquecidas a 105 °C para remover a umidade. Após o aquecimento inicial, o conjunto foi mantido a 575 °C até apresentar peso constante. A massa de cinzas restante foi calculada como uma porcentagem da massa original da amostra seca. Os pesquisadores relataram que 2% de cinzas estavam presentes na lignina. Segundo Kadla e demais pesquisadores (2002), para que possa haver a liquefação adequada da lignina, a concentração de sais presentes na lignina, ou seja de materiais inorgânicos, não deve exceder 1000 ppm.

Rohella et al. (1996) reportaram que a lignina de madeira leve suspensa no licor negro pode ser precipitada em pH 3 pela utilização de um ácido mineral adequado.

No seu trabalho, Zhang et al. (2010) propõem o fracionamento da matriz lignocelulósica do sabugo de milho por ácido fórmico com posterior caracterização dos seus principais componentes. Os autores comparam ainda seus resultados com dados existentes na bibliografia acerca de fracionamento utilizando o ácido ou derivados.

O processo seguido pelos autores é representado na Figura 25. Segundo eles, durante o cozimento em ácido fórmico, a lignina é dissolvida, devido à clivagem das ligações β -O-4, enquanto a hemicelulose degrada em mono e oligossacarídeos, deixando a celulose no resíduo sólido. Quando a água é adicionada ao licor, a lignina precipita. Segundo Zhang et al. (2010) é possível obter uma deslignificação de 70% por esse processo.

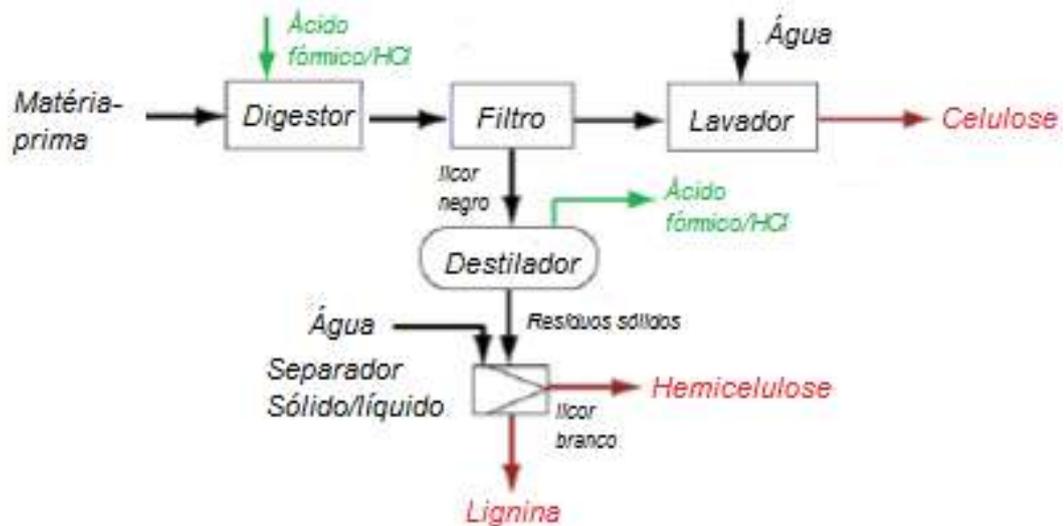


Figura 25 - Processo de deslignificação e recuperação da lignina proposto por Zhang et al. (2010).

O artigo apresenta o espectrograma do infravermelho da lignina (Figura 26). O coeficiente de absorção forte em 1604 cm^{-1} , 1514 cm^{-1} , 1424 cm^{-1} e 834 cm^{-1} corresponderiam às vibrações do esqueleto aromático que são típicas de lignina. A absorvância próximo a 1328 cm^{-1} e 834 cm^{-1} seriam indicativos da presença de unidades siringila. A banda em 1269 cm^{-1} foi atribuída às bandas guaiacil. Esses picos mostraram que lignina em questão era composta principalmente de unidades S e G e apenas traços de unidades do tipo de p-H.

Apesar de também se tratar de uma gramínea, foram percebidas alterações no espectro segundo a matéria-prima, o processo de polpação e as transformações posteriores na estrutura. Atentos a esses fatos, os pesquisadores ressaltam que, em comparação com os espectrogramas de lignina obtida com peróxido alcalino, esse apresentou duas bandas de éster intenso em 1718 cm^{-1} (C=O trecho em cetona não conjugada, carbonil) e 1604 cm^{-1} (alongamento de C=O), indicativo que o fenol e álcool da cadeia de propano foram esterificados durante o tratamento com ácido fórmico.

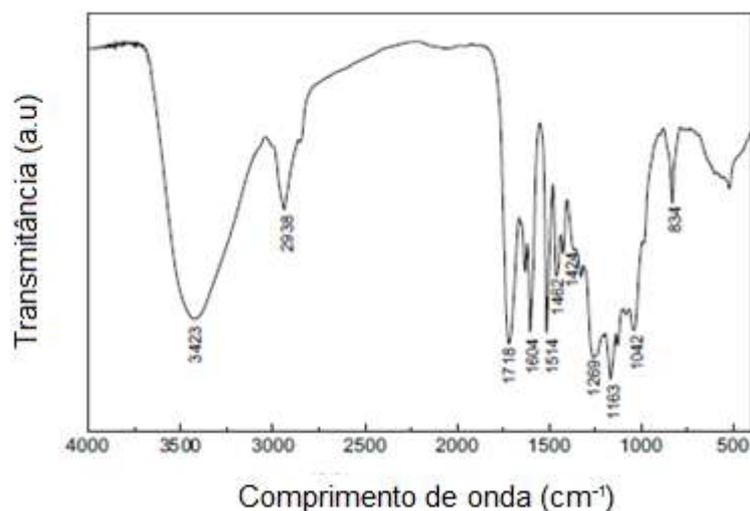


Figura 26 – Espectrograma IV da lignina extraída com ácido fórmico por 30 minutos. (ZHANG et al.,2010).

Pela análise da Figura 27, nota-se que o material rico em lignina obtido por Zhang et al. (2010) também apresenta dois picos de degradação relativamente próximos às aferidas por Mousavioun e Doherty (2009).

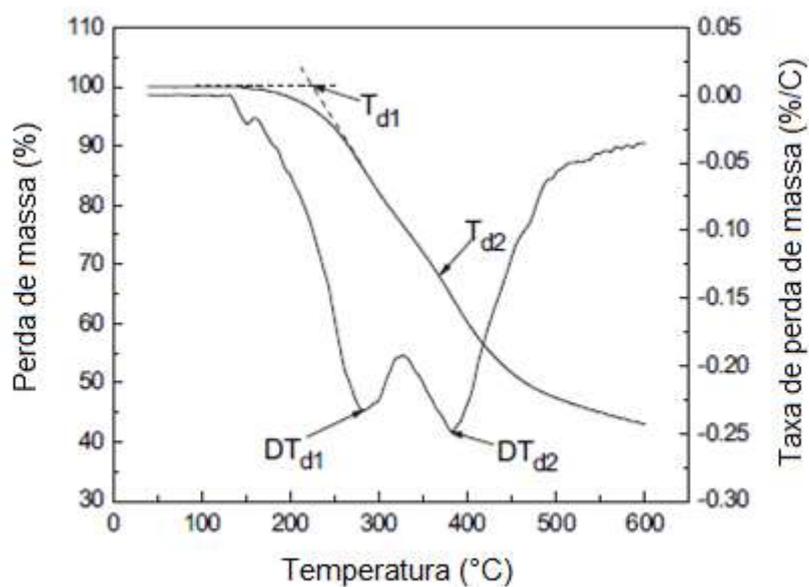


Figura 27 - TGA/DTG da lignina com uma taxa aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio (ZHANG et al.,2010).

Marabezi (2009) em seu trabalho usa como matéria-prima o bagaço de cana-de-açúcar. Para obtenção da lignina, ela usou o método Pepper. No método, o bagaço sofreu uma pré-extração com cicloexano/etanol em soxhlet, primeiramente passou por um processo de moagem; em seguida foi tratado com dioxano/HCl aquoso 2N (9:1) com uma razão bagaço-solvente de 1:10 (m/v) à temperatura de ebulição (89-90 °C) por um tempo de 4 horas. Após a extração, o bagaço residual foi filtrado e submetido a um processo de lavagem que consistia em: transferir o bagaço para um bécher, adicionar solução de dioxano/água (9:1), sob agitação mecânica, e novamente filtrar. Repetiu-se o procedimento de lavagem por 3 vezes. Os filtrados foram neutralizados com bicarbonato de sódio, reunidos e concentrados até 150 mL. O concentrado foi então adicionado em 2000 mL de água destilada sob agitação. A lignina precipitada foi centrifugada e o sólido foi transferido para dessecador até massa constante.

A lignina Pepper de Marabezi (2009) apresentou os seguintes teores: C de 61,66%, H de 5,89% e O de 32,21%. A espectroscopia no ultravioleta apresentou uma peculiaridade, como previsto: os máximos de absorção foram próximos a 280 nm (entre 275 e 277 nm), mas não foi observada a banda em 200-208 nm; nesse caso, notou-se apenas a presença de um ombro nessa região. A curva do TGA auferida com uma razão de aquecimento de 20 °C/min sob fluxo de N₂ de 10 mL/min e o espectrograma de IV descritos no trabalho são explicitados nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

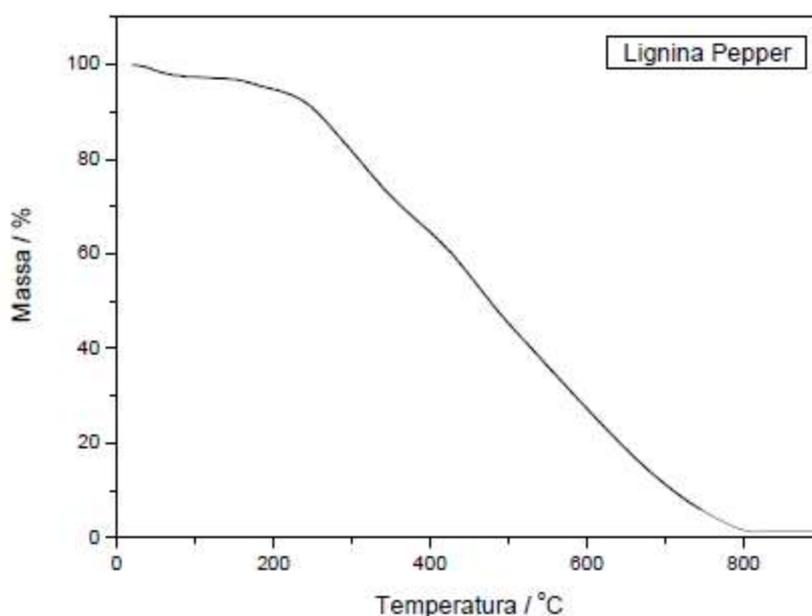


Figura 28 - Curva TGA da lignina Pepper em atmosfera de N₂ (MARABEZI, 2009).

A primeira etapa de degradação, que vai até aproximadamente 150 °C, Marabezi (2009) atribui à perda de umidade da amostra; a segunda, iniciada por volta de 200 °C até cerca de 400 °C, está relacionada à pirólise da lignina e a terceira etapa ocorre devido à degradação dos anéis aromáticos. Com isso, percebe-se que há uma discordância entre os pesquisadores a respeito da primeira região em que se observa a degradação; uns atribuem-na às impurezas, carboidratos e proteínas presentes, e outros à própria lignina.

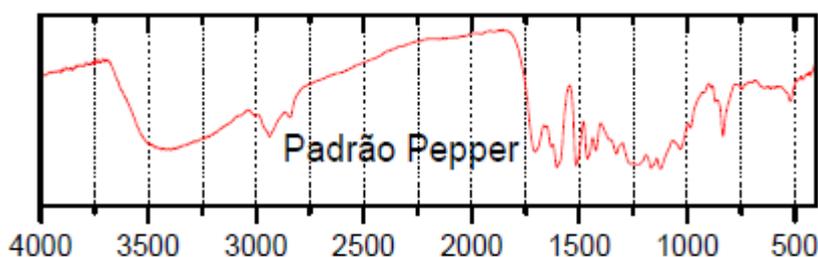


Figura 29 - Adaptação da Curva de Infravermelho da lignina Pepper apresentada por Marabezi (2009).

Em relação ao espectrograma do infravermelho (Figura 29) Marabezi (2009) expõe que: a banda forte e larga a 3410 cm^{-1} seria característica do estiramento do grupo OH; os picos em $2933\text{-}2842\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos ao estiramento C-H de grupos metila ou metileno; a banda em 1461 cm^{-1} é conferida à deformação assimétrica em C-H, $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$. Já a absorção em 1706 cm^{-1} seria devido ao estiramento C=O de cetonas e grupos éster, enquanto àquela em 1639 cm^{-1} foi atribuída alongamento da carbonila conjugada, as duas bandas, em 1514 cm^{-1} e 1602 cm^{-1} , seriam peculiares aos anéis aromáticos. A autora cita ainda uma banda em 1421 cm^{-1} , originária da combinação de dois efeitos: a vibração do anel aromático e a deformação no plano de C-H; o pico em 1326 ocorreu devido à deformação C-O anel siringila e/ou anel guaiacila condensado. Por fim, a pesquisadora atribui o pico em 1124 cm^{-1} à deformação C-H do anel aromático no plano (típico de unidades siringila), e em $833\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ à deformação CH e vibração do anel fora do plano.

Percebe-se que os picos encontrados por Marabezi (2009) e Ibrahim e Azian (2005) foram muito similares apesar do uso de métodos de extração diversos.

III.2 – Processo de extrusão (fiação)

A lignina é inerentemente uma macromolécula amorfa e termoplástica (SUDO; SHIMIZU,1991), em que uma vez alcançada a T_g , tem o volume livre aumentado e ocorre um favorecimento da mobilidade estrutural, fundindo o material e modificando das propriedades reológicas, atribuindo-lhe a qualidade de um fluido viscoelástico. A desordem da fase isotrópica do piche de lignina torna-se cada vez mais ordenada pela remoção dos voláteis durante o tratamento térmico (WAZIR.; KAKAKHEL, 2009). Sob a ação de uma tensão cisalhante (compressão), esse fluido ou piche de lignina é orientado a extrudar extensionalmente por um orifício de pequeno diâmetro. O material fibroso supracitado solidifica-se em contato com o ar devido ao seu resfriamento, originando a chamada fibra verde de carbono.

Alguns autores têm acrescentado aditivos ou efetuado modificações estruturais na lignina, a fim de obterem a fibra. Segundo Eckert e Abdullah (2008), isso se deve ao fato da lignina possuir muitas ligações cruzadas, dificultando a sua mudança de fase. Sudo e Shimizu (1991) justificam o fato afirmando que a lignina não possui fusibilidade por ser formada basicamente por ligações desordenadas de carbono-carbono e alquil-aril éter que impedem a rotação das moléculas.

Não obstante, fundamentalmente, para que se dê extrusão, é necessário que o material seja exposto a uma temperatura maior que sua T_g em atmosfera com ausência de oxigênio ou vácuo.

Para que o processo ocorra, Sudo e Shimizu (1992) submeteram uma lignina modificada a um tratamento térmico, variante entre 180 e 280 °C por 10 a 300 min, procedendo, então, a fiação.

Em seu trabalho com lignina de madeira dura, recuperada pela acidificação do licor negro a pH 2 com uso de ácido clorídrico diluído, Kubo e Kadla (2005) tratam a lignina a 160 °C sob vácuo por 30 min. Os pesquisadores justificam o procedimento dizendo que o mesmo remove os contaminantes voláteis. Na sequência, várias proporções de lignina, juntamente com polímero sintético foram mecanicamente misturadas e depois termicamente extrudadas em pelotas. Os pellets foram então re-extrudados e temperaturas variadas foram empregadas na faixa 130 a 240 °C, dependendo da mistura de fibras. Os pesquisadores relatam ainda que o menor diâmetro obtido foi maior de 30 µm.

Já Luo (2010) utilizou, em seu trabalho, temperaturas na faixa de 140 a 250 °C para extrusão da lignina, sem prévias modificações. Um ponto importante é que o pesquisador aplica temperaturas diversas no corpo do equipamento (maior na parte inferior) de forma a facilitar a fiação.

III.3 – Processo de tratamento térmico da fibra verde

A fibra verde, obtida após fiação, precisa ser submetida a um tratamento térmico para diminuir a fusibilidade da mesma, preparando-a para o procedimento subsequente, a carbonização.

Sudo e Shimizu (1992) explicam que a termoestabilização de fibras verdes é uma reação de oxidação. O processo geralmente ocorre pela formação de ligações cruzadas durante o aquecimento exposto ao ar. Os pesquisadores sugerem, ainda, que no caso das fibras verdes de lignina o processo se dá em duas etapas. A primeira, em que as fibras verdes incorporam o oxigênio do ar, acompanhada pelo aumento de massa das fibras. A segunda, em que tanto o oxigênio oriundo do ar e da molécula parecem contribuir para alterações estruturais, as quais podem incluir a ciclização e desidrogenação (LUO, 2010).

Segundo Braun, Holtman e Kadla (2005), o aumento da T_g está intimamente relacionado com a incorporação de grupos oxidados e pela formação de ligações cruzadas, embora a oxidação térmica seja complexa e pouco caracterizada. De acordo com sua pesquisa, a decomposição térmica rompe a ligação mais fraca (β -O-4) e ocorre um favorecimento da auto-oxidação em decorrência da baixa taxa de aquecimento em presença de ar. A auto-oxidação lidera uma série de outros radicais oxigenados de alta reatividade, que oxidam a estrutura da lignina, aumentando o índice de oxigênio e incorporando funcionalidades a sua molécula. Os pesquisadores puderam observar ainda que a T_g variava inversamente com a fração de hidrogênio da estrutura.

Kubo e Kadla (2005) realçam que a taxa de aquecimento durante termoestabilização deve ser lenta o suficiente para permitir que a T_g aumente mais rapidamente do que a temperatura de fusão. Ainda destacam que temperaturas mais elevadas e taxas de aquecimento mais lentas melhoram esse processo.

Nessa etapa, Sudo e Shimizu (1992) empregaram o aquecimento de 60 °C até 210 °C a uma taxa de 1-2 °C/min, em ar. Sudo et al. (1993) empregaram dois procedimentos distintos. Foi efetuado um aquecimento de 60 °C até 300 °C a uma taxa de 60 °C/h e de 60 °C até 210 °C a uma taxa de 15 °C/h em ar.

Visando alcançar a estabilidade térmica das fibras, Kubo e Kadla (2005) aplicaram várias taxas de aquecimento (12 a 180 °C/h) e mantiveram a temperatura em 250 °C por uma hora em ar atmosférico.

Para estabilização térmica de suas fibras, Luo (2010) usou aquecimento em ar a uma taxa de 0,25 °C/min até 200 °C, mantendo as fibras nessa temperatura por 24 h.

Braun, Holtman e Kadla (2005) inferiram que a taxa ótima de aquecimento, para garantir que houvesse incorporação ideal de oxigênio para manter a T_g elevada, foi de 0,06 °C/min ou mais baixa.

Embora existam diferenças, principalmente no que tange à faixa de temperatura, nota-se uma similaridade considerável entre os procedimentos adotados pelos pesquisadores.

De forma geral, com temperaturas na faixa de 200 - 250 °C, as reações de oxidação parecem dominantes. Já com temperaturas acima de 250 °C, o índice de oxigênio diminui na estrutura devido à formação de água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Taxas de aquecimentos inferiores a 2 °C/min parecem ser adequadas.

III.4 – Processo de carbonização

Estando a fibra termoestabilizada, a etapa de carbonização remove grande parte de todos os elementos não carbônicos associados à fibra. Esses volatilizam na forma de metano, hidrogênio, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amônia e vários outros gases, enriquecendo e preservando as ligações carbono-carbono (EDIE, 1997).

A proposta da carbonização no caso de materiais isotrópicos (lignina) é produzir camadas planas de grafenos turbostráticos² com alto teor de carbono, Figura 30 (KADLA et al., 2002).

Nessa etapa, Sudo e Shimizu (1992) empregam o aquecimento a uma taxa de 5 °C/min até 1000 °C em uma corrente de nitrogênio. Os pesquisadores mantiveram a temperatura máxima por 20 min. Esse procedimento também é empregado por Luo (2010).

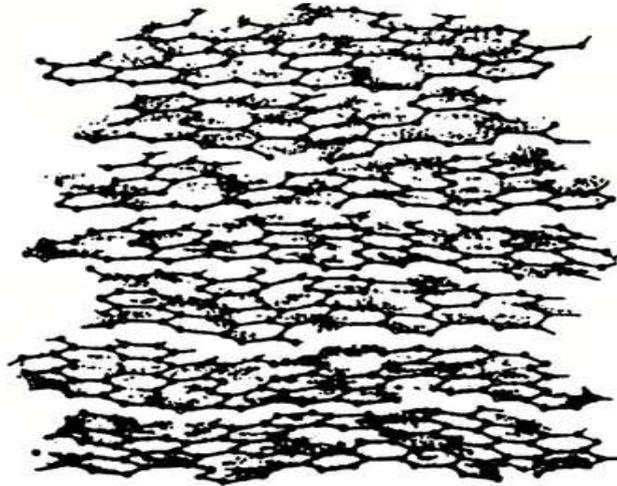


Figura 30 - Esquema estrutural de grafeno turbostrático. (DRESSSELHAUS,1997).

² Um tipo de estrutura cristalina onde os planos basais desalinharam, fazendo com que o espaçamento entre eles se torne maior do que ideal. Fonte: <http://composite.about.com/library/glossary/t/bldef-t5755.htm>

Já no artigo publicado um ano depois, Sudo et al. (1993) empregam dois métodos diversos. Em um adotaram o mesmo procedimento anterior com uma taxa constante de aquecimento de 5 °C/min; no outro, as fibras verdes foram submetidas a um perfil de aquecimento com estágios diversos. Primeiro as fibras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min; quando atingido os 300 °C, a temperatura foi mantida por 10 min, depois a temperatura foi levada a 450 °C, com uma taxa de 0,5 °C/min e novamente mantida isotermicamente por 10 minutos e finalmente conduzida aos 1000 °C por uma taxa de 10 °C/min. Os pesquisadores mantiveram a temperatura máxima, em ambos os casos, por 20 min. Ainda que usando procedimentos distintos, as fibras obtidas não apresentaram alterações significativas em suas propriedades. Durante a carbonização das fibras, Kubo e Kadla (2005) aplicaram uma taxa de aquecimento de 2 °C/min até 1000 °C em nitrogênio.

Capítulo IV – Metodologia e caracterização

IV.1 – Pré-tratamento ácido

O bagaço de cana sofreu um pré-tratamento ácido para remoção da hemicelulose presente na sua estrutura. Conforme o procedimento utilizado pelo Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos (LADEBIO), o bagaço foi tratado com uma solução de ácido sulfúrico 1% (v/v) na razão de 1:3 (massa de bagaço por volume de solução ácida).

Para que a cinética da reação seja favorecida, imprimiu-se condições mais severas de temperatura e pressão. Assim, o bagaço tratado foi então transferido para frascos erlenmeyers. A extremidade do frasco foi vedada e o sistema submetido a uma pressão manométrica de 1 atm por 40 minutos em autoclave. Em seguida, o produto passou por um processo de filtração sob pressão, onde o sólido retido foi, então, denominado celulignina ácida e a fase líquida como hidrolisado hemicelulósico.

O sólido de celulignina ácida (Figura 31) é rico em celulose e lignina, enquanto o hidrolisado da fase líquida contém a hemicelulose solubilizada.



Figura 31 - Celulignina ácida.

Para extração da lignina presente na celulignina, o material foi então submetido a um tratamento alcalino, subsequente.

IV.2 – Pré-tratamento alcalino

Para remoção da lignina da estrutura do material de celulignina ácida, foi efetuado um pré-tratamento alcalino na mesma de acordo com a metodologia empregada pelo LADEBIO. Foi empregada uma solução alcalina de NaOH 4% (m/v) na razão de 1:20 (massa de celulignina por volume de solução alcalina).

A celulignina tratada foi então transferida para frascos de erlemeyers (Figura 32). A extremidade do frasco foi vedada e o sistema colocado na autoclave em pressão manométrica de 1 atm por 40 minutos. Em seguida, o produto passou por um processo de filtração usando prensa hidráulica, onde o sólido retido foi denominado de celulignina parcialmente deslignificada (CPD) e a fase líquida, como o lixiviado que contém a lignina a ser trabalhada.



Figura 32 - tratamento alcalino (à esquerda) e CPD (à direita).

IV.3 – Ajuste de pH do álcali de lignina

O lixiviado de lignina foi sendo estocado por bateladas, onde suas análises de pH apresentaram uma faixa de 11,90 a 13,20 (Figura 33).



Figura 33 - Estoque do álcali de lignina.

Como citado anteriormente, a lignina presente no lixiviado está inchada no meio alcalino e carregada negativamente. À medida que o meio foi sendo acidificado, a coagulação e sedimentação da lignina foi sendo favorecida pela neutralização das cargas, desinchamento da lignina e sua condensação (Figura 34).

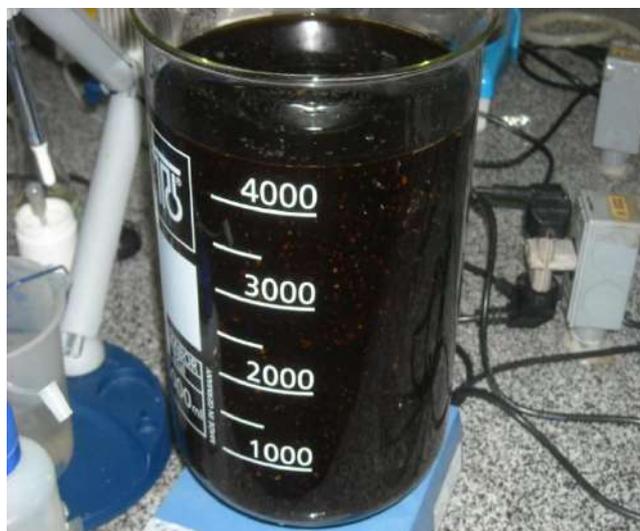


Figura 34 - Lignina coagulando no lixiviado.

A fim de se obter uma condição ótima de precipitação da lignina, foi avaliado o comportamento de massa de precipitado obtido, pelo ajuste de pH do meio.

Para tanto, no presente trabalho, foram avaliados os ácidos sulfúrico e clorídrico na concentração de 20% (v/v).

O procedimento empregado consistiu na retirada de alíquotas de 25 mL do lixiviado alcalino, que foram transferidos para tubos de ensaio com rosca devidamente limpos e pesados. O pH de cinco alíquotas foi ajustado, na faixa de 1 a 5, com solução aquosa dos ácidos clorídrico e sulfúrico na concentração de 20% (v/v).

Os tubos de ensaio foram vedados e incubados em estufa na temperatura de 60 °C durante uma noite. O sobrenadante foi retirado do recipiente. O tubo aberto foi posto na estufa por 16 h e ainda submetido a aquecimento a 100 °C de forma a eliminar umidade remanescente.

Após resfriados em dessecador, os tubos tiveram suas massas foram aferidas, obtendo-se a massa de precipitado por diferença. Esse resíduo sólido remanescente foi considerado como sendo a lignina precipitada.

Estabelecidas às condições ótimas do processo, efetuou-se a recuperação da lignina.

IV.4 – Recuperação da lignina

Uma vez que o lixiviado teve seu pH ajustado, a lignina precisou ser removida do meio. Foram aplicadas duas metodologias distintas para sua remoção, possibilitando apreciação posterior acerca do material obtido.

- a) Filtração direta: o lixiviado alcalino teve seu pH ajustado e foi submetido a uma filtração a vácuo. O sólido retido no meio filtrante foi então lavado com água destilada acidificada com ácido (pH 2) e levado para estufa com circulação de ar, na temperatura de 60 °C até que o precipitado fornecesse massa constante.
- b) Pré-tratamento térmico: a mistura com pH ajustado foi levada em estufa com ventilação constante, na temperatura de 60 °C por 14 h. Efetuou-se então uma filtração a fim de separar o precipitado sólido do sobrenadante. O sólido foi lavado com água destilada acidificada com ácido (pH 2) e logo após, levado à estufa com ventilação constante, na temperatura de 60 °C, até obtenção de massa constante.

A metodologia adotada consistiu em aferir 100 mL de lixiviado em balão volumétrico que imediatamente foram vertidos para frascos de erlemeyers tarados. Anotou-se a massa do conjunto e ajustou-se o pH. Aplicaram-se os dois métodos descritos acima, em duplicata. Por diferença de massa, comparou-se qual método forneceu maior rendimento mássico de precipitado.

Os precipitados de lignina obtidos foram sempre lavados com água destilada acidificada com pH 2, visando extrair possíveis contaminantes e sais presentes no precipitado. De acordo com dados bibliográficos, essa etapa é importante para reduzir o teor de sais presentes na lignina a limites aceitáveis.

A Figura 35 faz um resumo dos procedimentos aplicados desde o bagaço de cana até a extração de lignina da mesma.

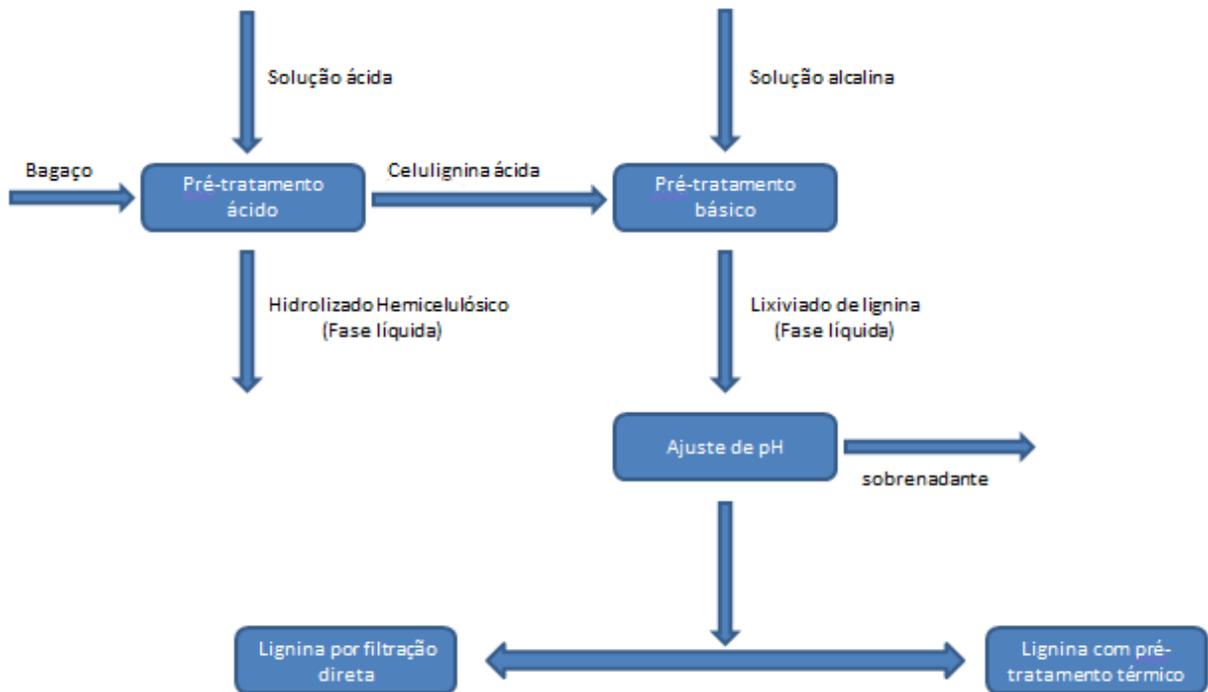


Figura 35 - Fluxograma-resumo dos procedimentos de extração desde o bagaço até a obtenção de lignina.

IV.5 – Potencial Zeta

Como a precipitação da lignina foi gerada por neutralização das cargas envolvidas no sistema e tendo em vista que as macromoléculas ficam em suspensão no meio, outro método de avaliação do procedimento de ajuste de pH foi o estudo das cargas envolvidas.

Conforme explicitado anteriormente, o potencial zeta é uma técnica que mede o potencial eletrostático na superfície do particulado. No ponto isoelétrico, ponto de potencial zeta zero, tem-se a máxima aglomeração e precipitação.

O lixiviado foi acidificado gradualmente até pH 2. Foram retiradas alíquotas de 1 mL quando em pH 5, 4, 3 e 2. Essas alíquotas foram diluídas na proporção de 1:99 com água destilada. Cerca de 5 mL da solução diluída foram então submetidos à análise em duplicata. O equipamento utilizado foi um analisador eletrocinético Sur Pass (modelo Anton Paar) com célula cilíndrica aplicada ao método de escoamento para obtenção do potencial zeta.

IV.6 – A análise espectroscópica das ligninas no Ultravioleta (UV)

Os espectrogramas da lignina foram obtidos na faixa de 200 a 350 nm no aparelho UV-1800 Shimadzu, onde as ligninas obtidas pelos dois processos de obtenção foram submetidas à leitura. Para isso se procedeu com a seguinte metodologia. Uma amostra de 5 mg de precipitado de lignina foi dissolvida em 10 mL de solução 90% (v/v) de dioxano-água. Dessa alíquota, extraiu-se uma amostra de 1 mL e diluiu-se em 25 mL de uma solução 50% (v/v) de dioxano-água.

A análise foi efetuada em duplicata.

IV.7 – A análise espectroscópica das ligninas no Infravermelho (IV)

A leitura foi feita na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} em um equipamento Spectrum One Perkin-Elmer. O procedimento aplicado na análise está descrito a seguir.

Submeteu-se cerca de 3 mg da amostra dos precipitados de lignina obtidos nos dois métodos descritos, à leitura no equipamento.

IV.8 – A análise termogravimétrica da lignina (TGA)

Foi utilizado um aparelho TGA Pyris 1, Perkin-Elmer em atmosfera de nitrogênio com vazões de 60 mL/min na balança e 30 mL/min na amostra. A corrida foi efetuada com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 700 $^{\circ}\text{C}$.

Submeteu-se à análise cerca de 5 mg de amostra dos precipitados de lignina oriundos do dois processos de obtenção, a partir da temperatura ambiente.

As análises foram efetuadas em triplicata.

IV.9 – A calorimetria exploratória diferencial (DSC) da lignina

Foi utilizado um aparelho DSC, Diamond, Perkin-Elmer, em atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL/min de modo a determinar a T_g . Foi feita uma programação com um ciclo de aquecimento de -25 $^{\circ}\text{C}$ a 350 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e um de resfriamento de 350 $^{\circ}\text{C}$ a -25 $^{\circ}\text{C}$ com a mesma taxa. Analisou-se cerca de 1,5 mg de amostra dos precipitados de lignina procedentes dos dois processos de obtenção.

IV.10 – Fiação – Obtenção da Fibra Verde

Nesta primeira etapa, a lignina foi aquecida em atmosfera inerte, de forma a promover sua fusão. Os ensaios de extrusão da fibra verde foram realizados em um dispositivo (fiadeira) construído com essa finalidade, adaptado às condições necessárias para a sua produção.

Utilizou-se a lignina obtida via pré-tratamento térmico, sem nenhuma modificação estrutural ou adição de quaisquer agentes junto às mesmas.

Foi alimentado no dispositivo, cerca de 50 mL de precipitado de lignina. A fim de garantir a inertização do meio, submeteu-se o conjunto a um vácuo de -700 mmHg e imediatamente após, pressurizou-se o reator com 7 kgf/cm² de nitrogênio.

O nitrogênio, além de favorecer uma atmosfera inerte indispensável para obtenção da fibra, funcionou igualmente como um “compressor pneumático” que orientou a extrusão do material pastoso de lignina.

Isolou-se todo o conjunto e ligou-se então o aquecedor com controlador ajustado para um *set-point* de 300 °C, temperatura superior à temperatura de transição vítrea (T_g).

IV.11 – Termoestabilização

Conforme delineado no item III, nesta etapa, a fibra verde obtida, foi aquecida na faixa de temperatura de 200 a 250 °C em ar, com baixas taxas de aquecimento.

Submeteu-se a fibra verde obtida, a um tratamento térmico em mufla, a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até a temperatura de 230 °C. Essa temperatura foi mantida durante 1 h.

A referida taxa de aquecimento, embora não seja a ideal segundo os dados coletados na literatura, foi escolhida mediante a capacidade da mufla. A temperatura final também levou em consideração as oscilações de temperatura do sistema de forma a evitar o limite de 250 °C fosse ultrapassado.

IV.12 – Carbonização

O procedimento proposto consiste em submeter a fibra termoestabilizada à mufla com entrada de nitrogênio, a fim de garantir atmosfera inerte. Então, programa-se um aquecimento desde a temperatura ambiente até atingir 1000 °C, mantendo essa condição por 20 minutos. Usa-se uma taxa de aquecimento igual a 5 °C/min.

IV.13 – Análise elementar (CHNS)

Submeteram-se 2 mg das amostras de lignina (termicamente tratada), fibra verde e fibra termoestabilizada, a um analisador modelo TruSpec CHNS Micro (LECO).

O forno do analisador operou na temperatura de 1050 °C e a porcentagem de hidrogênio foi determinada através de infravermelho a partir da detecção de H₂O. Após a remoção da umidade o CO₂ e o SO₂ foram também analisados através do infravermelho para determinação de C e de S. A análise de nitrogênio foi feita a partir de um detector de condutividade térmica após remoção de CO₂ e de SO₂.

Merece destaque observar que o estudo da análise elementar não foi evidenciado na literatura consultada.

IV.14 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da Hitachi, modelo TM-1000, para efetuar uma varredura longitudinal e transversal ao longo das fibras obtidas.

Submeteu-se a amostra em uma placa adesivada para empregar aderência. A referida placa foi então levada ao equipamento. Empregou-se um aumento de 100 vezes com um ajuste de foco, sendo possível capturar a imagem.

Capítulo V – Resultados e discussões

V.1 – Escolha do ácido

Durante o processo de acidificação da suspensão, uma série de alterações foi iniciada a partir do pH 5. A suspensão teve sua coloração progressivamente alterada de negro para marrom leitoso, indicando que a série de cromóforos (quinonas, ácidos carboxílicos, grupos carbonilas, entre outros) presentes no lixiviado foi sendo removida da suspensão a partir desse pH. Tais cromóforos são subprodutos decorrentes da degradação da lignina que podem ocorrer no meio alcalino. (FERNANDES; MUSSATTO; ROBERTO, 2006). Também a sua consistência se tornou gradualmente mais viscosa, apresentando um aspecto coloidal indicativo de dispersão de particulado (Figura 36).



Figura 36 – Suspensão de lignina com pH ajustado.

Para a avaliação do melhor ácido, procedeu-se como descrito na metodologia onde as Figuras 37 e 38 registram os estados dos materiais após a etapa de aquecimento. A primeira corresponde ao ácido clorídrico e a segunda ao ácido sulfúrico.

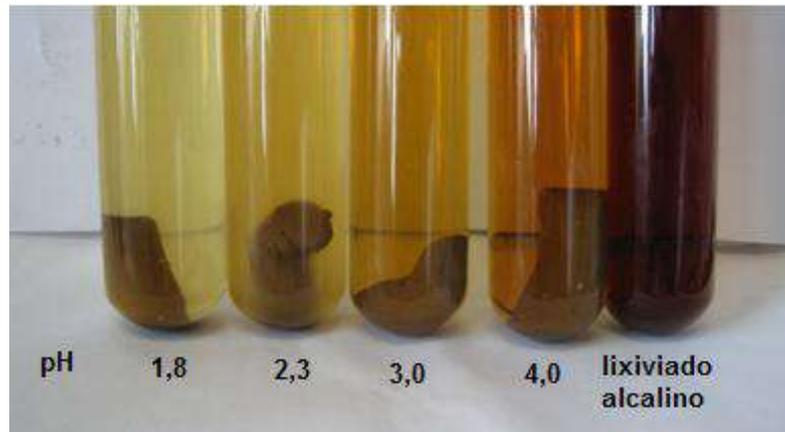


Figura 37 - Teste de precipitação da lignina com HCl 20% (v/v)
(após aquecimento durante uma noite).

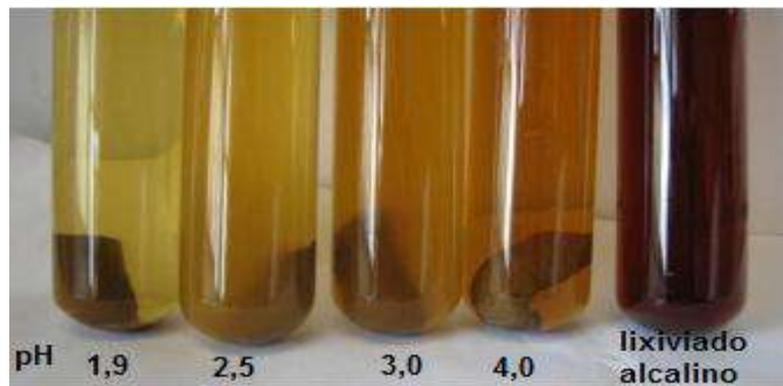


Figura 38 - Teste de precipitação da lignina com H₂SO₄ 20% (v/v)
(após aquecimento durante uma noite).

Os resultados mássicos obtidos para o ajuste de pH com a solução de HCl e H₂SO₄ podem ser observados na Figura 39.

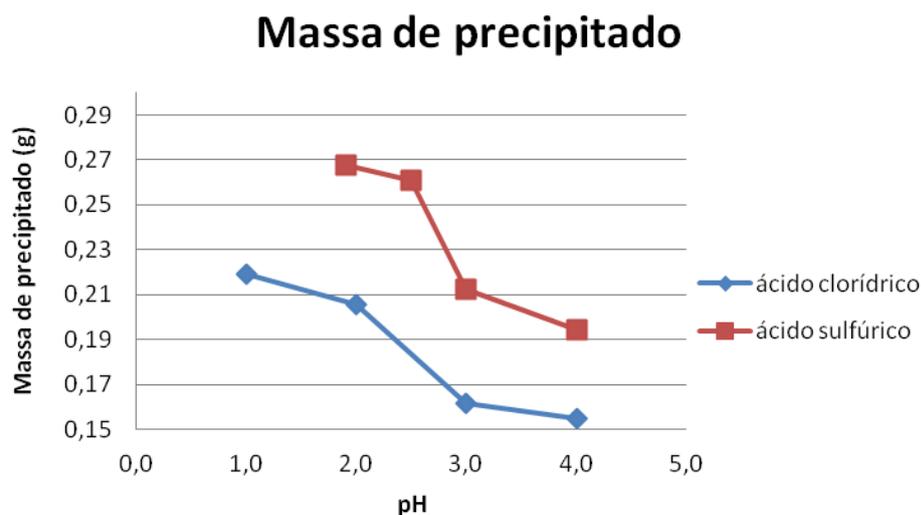


Figura 39 – Massa de lignina obtida no teste de precipitação a partir de 25 mL de lixiviado alcalino.

É possível observar com os resultados, que o ácido sulfúrico forneceu maior massa de precipitado da solução. Também convém mencionar que em valores de pH mais baixos, houve maior obtenção de precipitado. O pH 2 foi escolhido como resultado ótimo do processo, pois a acidificação abaixo dessa faixa é extremamente lenta e consome grandes volumes de ácido. Assim, o procedimento se tornaria oneroso pelo gasto com ácido despendido. Observou-se, também, que não ocorreram mudanças significativas nos valores de massa de precipitado obtido em torno dessa faixa.

Esse resultado foi primordial para a escolha do melhor ácido e melhor pH a serem trabalhados. Todo o trabalho subsequente foi realizado nessas condições: ajuste de pH até valor 2,0 com H₂SO₄ 20% (v/v).

V.2 – Obtenção do precipitado de lignina

Durante os experimentos, observou-se que quando deixada em repouso durante certo intervalo de tempo, a lignina sedimentava, separando em duas fases distintas (Figura 40). Isso implica que é passível a aplicação de um processo de separação de misturas para segregar as duas fases envolvidas e recuperar a lignina.



Figura 40 - Sedimentação da lignina no lixiviado com pH 2,0.

O material em suspensão apresentou característica de aglutinação quando aquecido por certo período de tempo (Figuras 37 e 38 do subitem anterior). Essa propriedade possibilita agilidade na etapa de separação. Isto é, esse comportamento poderia ser empregado para obtenção da lignina de forma menos trabalhosa, desde que não se identifiquem alterações indesejadas estruturalmente, nem reduções significantes na eficiência de recuperação.

Por se tratar de uma suspensão com macromoléculas carregadas (lignina), a doação de energia cedida no aquecimento favoreceu o aumento da força iônica, a mobilidade de cargas e a cinética de reação, agregando a lignina e conformando-a em um material sólido, desfazendo a dispersão da solução (Figura 41).



Figura 41 - Lignina com pré-tratamento térmico de 60 °C por 14 h; vista superior (à esquerda) e vista lateral (à direita).

V.3 – Rendimentos dos métodos de remoção testados

Considerando uma média de composição de 26% de lignina presente na celulignina ácida, 100 mL de lixiviado alcalino conteria 1,3 g de lignina teórica.

A Tabela 5 fornece os dados de precipitado de lignina obtido pelas duas metodologias mencionadas.

Tabela 5 - Massa de precipitado de lignina obtido pelas duas metodologias empregadas

	Massa de lixiviado (g)	Massa de lignina (g)	Percentual de extração (%)	Coefficiente de variação
Lignina filtrada diretamente	102,39	1,48	113,8	± 9,89%
Lignina com pré-tratamento térmico	102,33	1,14	87,7	± 2%

Foi possível observar que o precipitado obtido pela filtração direta da suspensão, forneceu um rendimento mássico maior do que o que sofreu o pré-tratamento térmico.

A diferença mássica encontrada talvez se justifique pelo fornecimento de calor, que deve favorecer a solubilidade da lignina no meio, quebras estruturais ou mesmo a reações paralelas. Não obstante, o alto percentual encontrado na lignina filtrada diretamente (acima de 100%), sugere favorecimento de precipitação de contaminantes como inorgânicos e polissacarídeos presentes no álcali.

A lignina obtida por filtração direta ofereceu a complicação no viés do tempo de filtragem, onde a formação de torta foi uma etapa lenta do processo até que todo o meio fosse filtrado. Já a lignina que sofreu pré-tratamento térmico foi deixada em estufa para agregação, onde uma vez coesa foi facilmente removida, seja por etapa de filtração ou mesmo colhida facilmente com um coador.

Em questões de viabilidade econômica, serão necessários maiores estudos, uma vez que é preciso comparar o gasto contido no aquecimento efetuado no pré-tratamento térmico e os do uso da bomba de vácuo.

Como o método de pré-tratamento térmico foi uma inovação no método de remoção e a diferença de rendimento não foi significativa, as duas análises foram estudadas para apreciações de caracterizações e comparações estruturais.

V.4 – Análise do potencial zeta

Os resultados obtidos podem ser acompanhados na Figura 42, que forneceu a curva com o perfil de ajuste de pH pelo potencial eletrostático (em mV).

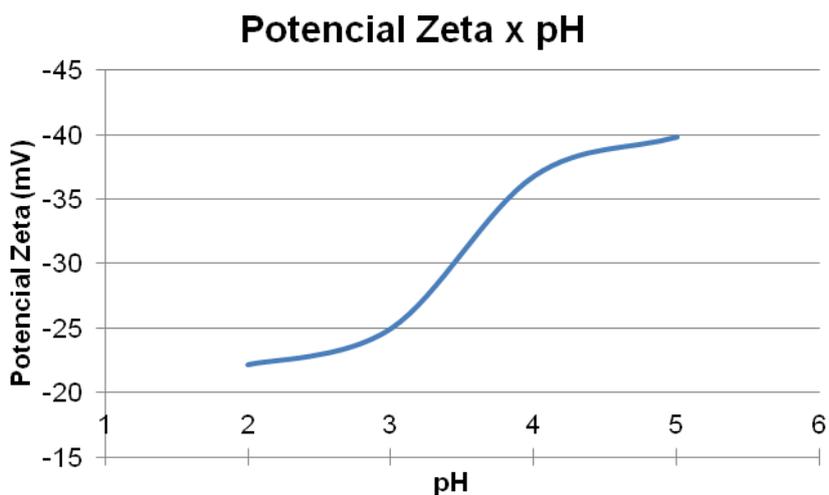


Figura 42 - Gráfico de potencial zeta contra pH.

O gráfico permitiu identificar que o ajuste de pH foi eficaz para desestabilizar a emulsão e precipitar a lignina, embora em pH 2,0 ainda não tenha sido neutralizado todas as cargas envolvidas no sistema. A faixa estudada forneceu um potencial que se encontra todo em zona de pouca aglomeração (Tabela 3). O ponto isoelétrico situa-se abaixo do pH 2,0 e como já mencionado, torna-se inviável a acidificação a tal magnitude.

V.5 – Análise espectroscópica da lignina no UV

As curvas obtidas no espectrofotômetro de varredura na região do UV encontram-se apresentadas na Figura 43.

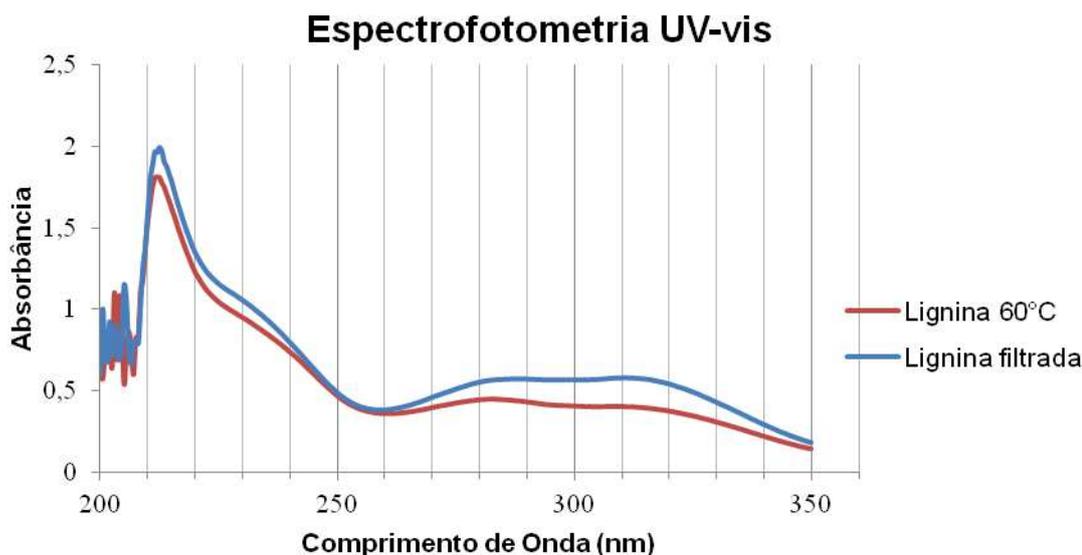


Figura 43 - Espectrograma de varredura do UV-Vis.

Foi possível observar espectrogramas com comportamentos muito similares. Entretanto, a lignina obtida por filtração direta, forneceu maior absorvância nos pontos de máximos. A literatura sugere que o índice de absorvância está relacionado à pureza: quanto maior, menos contaminado (IBRAHIM; CHUA, 2004).

As curvas pronunciaram máximos de absorção pouco expressivos na faixa de comprimentos de onda que vão de 280 a 320 nm e ombro mais ou menos pronunciado na região compreendida de 220 a 250 nm, correspondentes a grupos fenólicos não condensados da lignina. Um segundo máximo, com maior absortividade, foi evidenciado em 212 nm, indicativo de íon fenolato da estrutura de lignina.

A instabilidade observada na faixa compreendida de 200 – 209 nm sugere ser interpretada como contaminantes extraídos pelo dioxano.

Foi possível inferir que qualitativamente a lignina obtida no processo de pré-tratamento térmico não sofreu mudanças apreciáveis, viabilizando a sua utilização.

V.6 – Análise espectroscópica da lignina no IV

O espectrograma obtido na varredura do precipitado de lignina que sofreu pré-tratamento térmico e do filtrado diretamente, encontram-se apresentados nas Figuras 44 e 45, respectivamente.

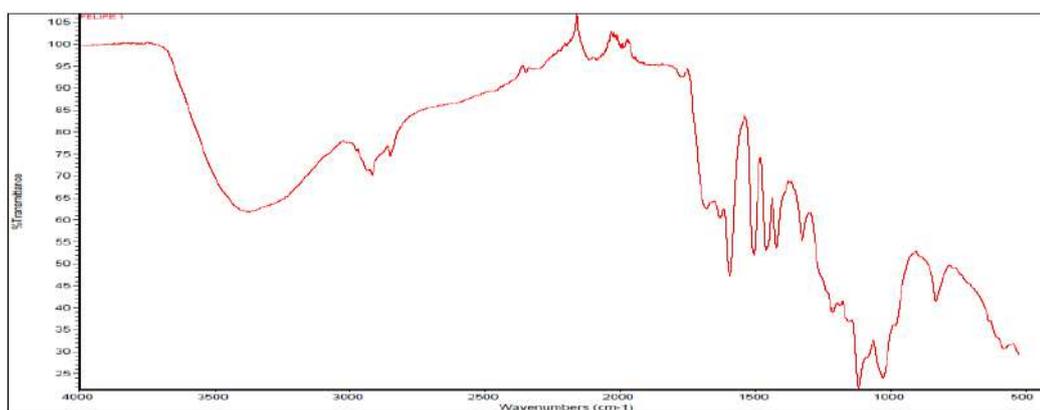


Figura 44 - Espectrograma de varredura do IV de lignina obtida por pré-tratamento térmico.

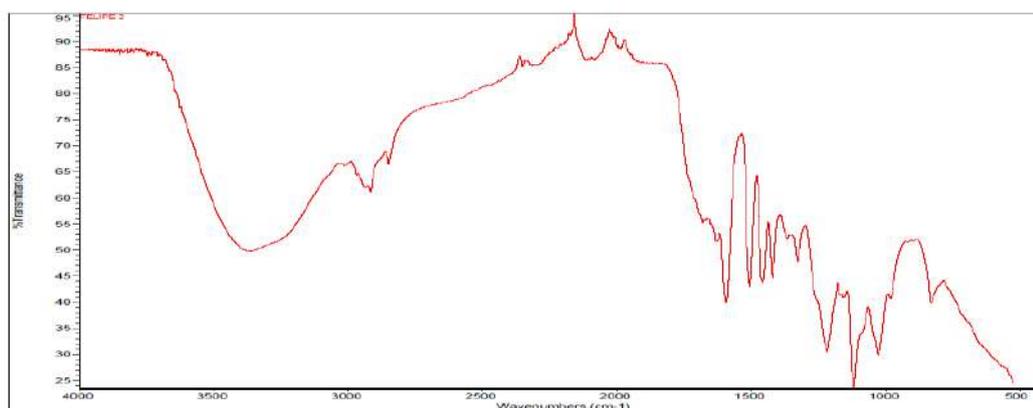


Figura 45 - Espectrograma de varredura do IV de lignina obtida por filtração direta.

A Tabela 6 apresenta as atribuições dos picos obtidos, comparando os dois tipos de precipitado de ligninas obtidos.

Tabela 6 – Atribuições dos picos de infravermelho apresentados no espectrograma da lignina tratada termicamente e filtrada a vácuo

ATRIBUIÇÃO	LIGNINA FILTRADA	LIGNINA 60 °C
Estiramento de OH	3361,3	3380,1
Estiramento de CH dos grupos metílicos e metilênicos	2917,9 / 2848,6	2917,1 / 2849,2
Estiramento de C=O de cetona não conjugada e de grupo ester	1737,6 / 1712,5	1768,4
Estiramento de C=O em cetona e aldeído conjugado	1683,6	1698,1
Vibração do Esqueleto aromático com estiramento de C=O	1593,5	1593,7
Vibração do Esqueleto aromático	1505,8	1505,7
Deformação assimétrica em CH ₃ e CH ₂	1456,3	1460,5
Vibração do Esqueleto aromático combinado com deformação do plano CH influenciado pela substituição do anel	1421,5	1421,3
Estiramento de CH e CH ₃ alifático exceto em OCH ₃	1365,4	1367,3
Vibração do anel siringílico com contribuição do estiramento de C=O e de estruturas condensadas	1327,3	1326,6
Estiramento de C-O, C-C com estiramento de C=O sensível a substituição do anel aromático	1217,0	1213,0
Deformação (no plano) de C-H (Típico de anel siringílico)	1118,5	1118,5
Deformação de C-O em álcool primário e em éter com contribuição do estiramento de C=O não conjugado	1027,9	1028,3
Deformação (fora do plano) de-HRC=CR1H trans	981,6	983,5
Deformação de CH fora do plano dos H do C ₂ e C ₆ do anel siringílico	831,4	832,2

Foi possível observar com os espectrogramas, que as amostras não apresentaram mudanças estruturais significativas, indicando que houve preservação dos principais grupamentos da lignina no processo de obtenção por pré-tratamento térmico, embora alguns picos sejam melhor evidenciados na lignina obtida por filtração direta, indicando uma maior ocorrência dos grupamentos correspondentes.

Com os resultados da varredura, é possível inferir que a lignina oriunda do bagaço de cana seja predominantemente siringílica, uma vez que atribuições obtidas sinalizam o anel siringílico em alguns picos particulares. Isso é bastante razoável, uma vez que a literatura estima uma proporção S:G:H de 2:1:0,8.

V.7 – Estudo termogravimétrico da lignina

As curvas de análise termogravimétrica obtidas são apresentados na Figura 46, onde o eixo das ordenadas correspondem a perda de massa percentual e o eixo das abscissas a temperatura (°C).

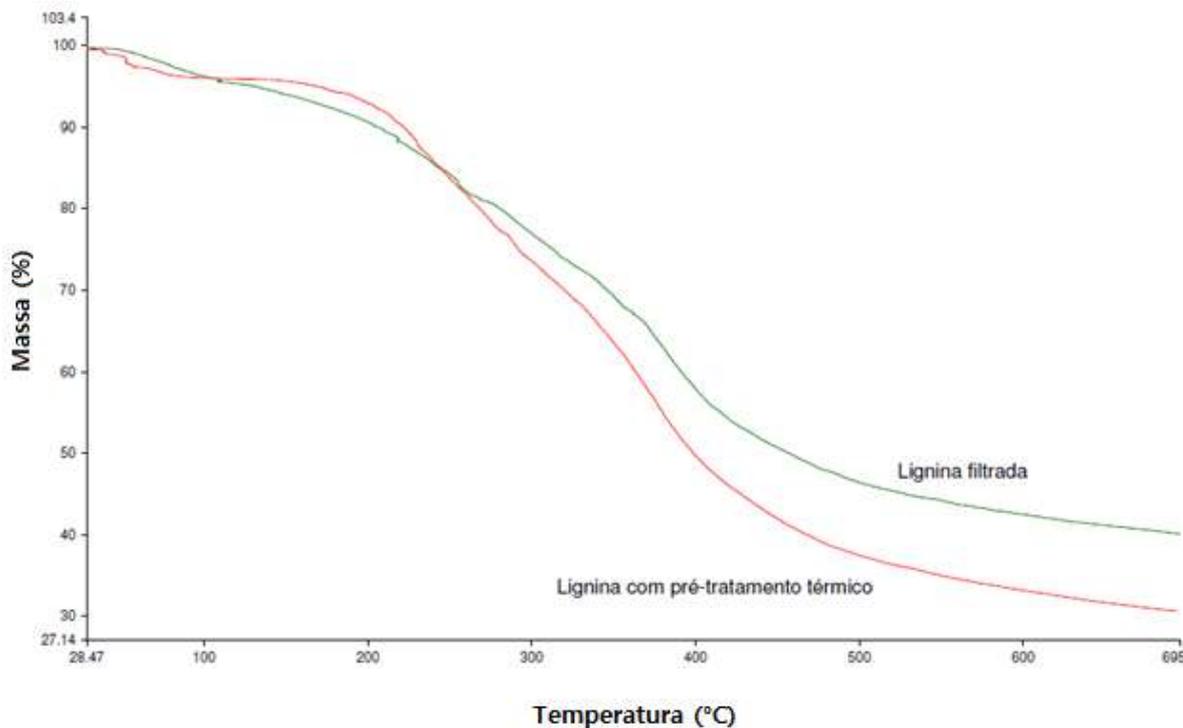


Figura 46 – Termogramas dos precipitados de lignina por filtração e pré-tratamento térmico.

Percebeu-se que os comportamentos das curvas termogravimétricas mostraram-se semelhantes.

Na faixa compreendida entre a temperatura inicial e a temperatura de 120 °C foi possível acompanhar uma perda mássica percentual de 3,9% para a lignina pré-tratada termicamente e 4,8% para a filtrada. Tais valores foram atribuídos à perda de umidade presente na amostra.

Na faixa que compreende de 200 a 300 °C foi possível acompanhar nova perda mássica, correspondendo a 23% para a pré-tratada termicamente e 21,6% para filtrada. Alguns autores atribuem essa perda ao início da degradação da lignina. Há outros que atribuem essa faixa como indicativa da presença de carboidratos presentes na lignina.

De 300 °C até o final da análise houve a maior perda mássica, onde a pré-tratada termicamente assinalou 30,5% de perda, enquanto a outra forneceu 40,3%. Essa degradação pode ser associada à pirólise da lignina, a reações de decomposição e à condensação dos anéis aromáticos. Acima de 400 °C, o comportamento de degradação suave observado correspondeu à destruição dos anéis aromáticos (SINGH et al., 2005).

A análise termogravimétrica foi oportuna para uma melhor compreensão do comportamento térmico da lignina. Os precipitados de lignina obtidos nos dois processos descritos apresentam comportamento térmico similar.

V.8 – Estudo da temperatura de transição vítrea no DSC

Com o interesse de efetuar comparações acerca das temperaturas de transição vítreas (T_g 's), as Figuras 47 e 48 apresentam termogramas obtidos na análise com DSC, onde a primeira corresponde àquela obtida com pré-tratamento térmico e a segunda, por filtração.

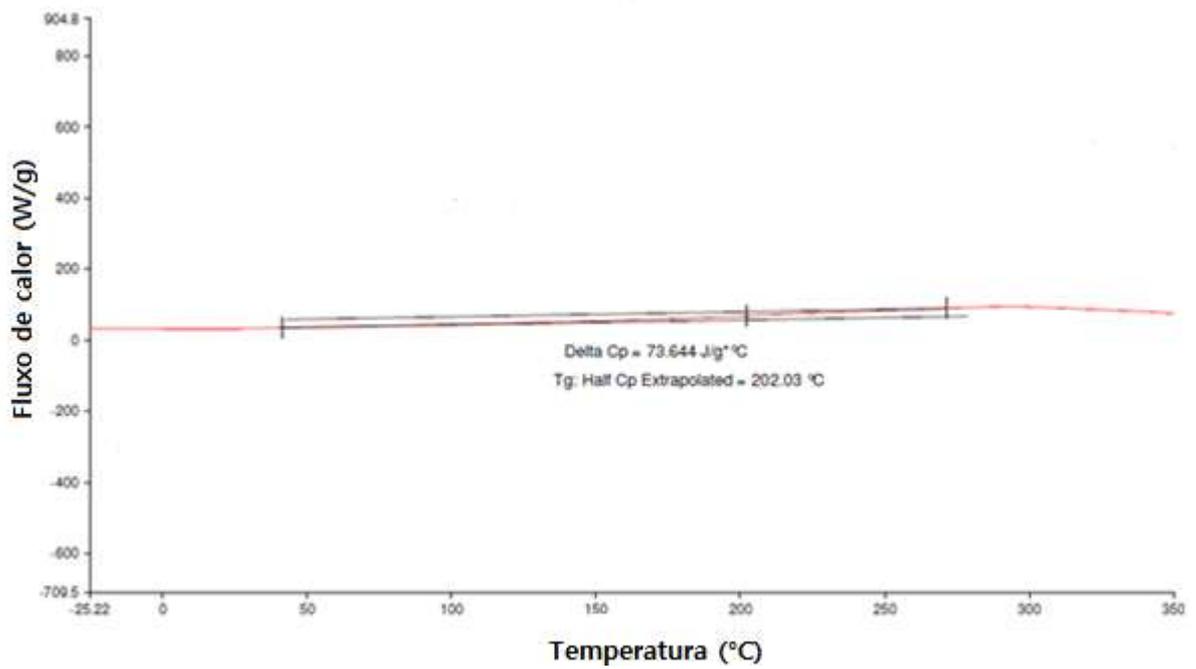


Figura 47 – Termograma da lignina de H₂SO₄ obtida por pré-tratamento térmico.

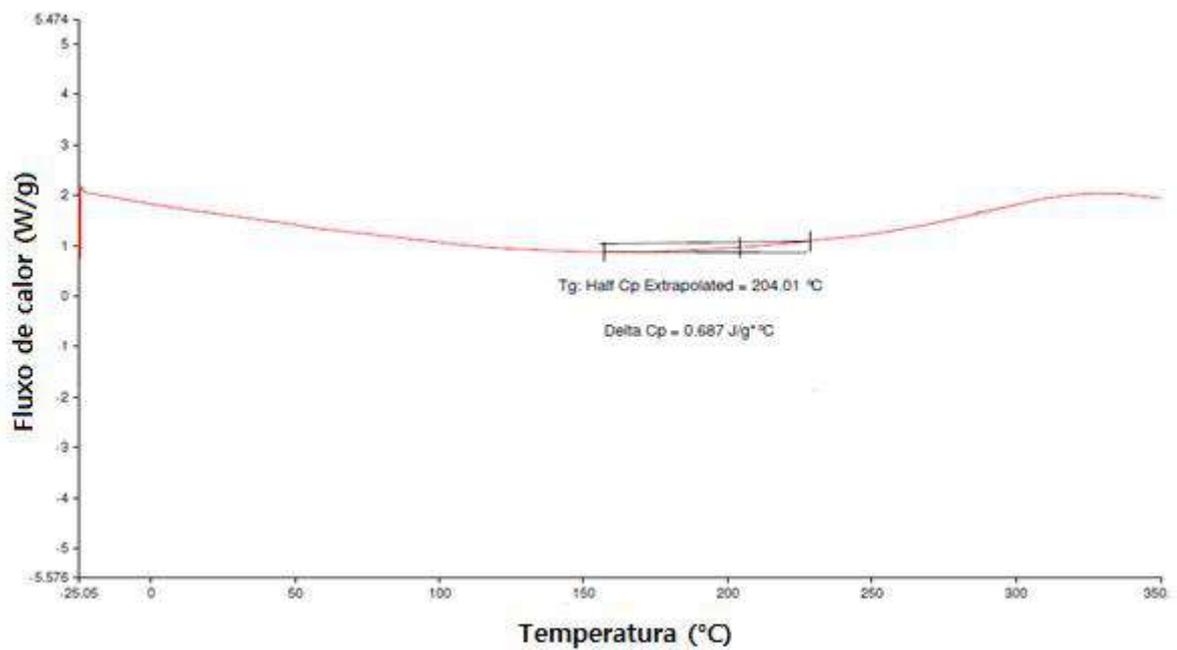


Figura 48 – Termograma da lignina de H₂SO₄ obtida por filtração.

Observou-se que a primeira forneceu uma temperatura de transição vítrea de 202,03 °C enquanto a segunda, 204,01 °C. Esses resultados são próximos, corroborando o fato dos dois processos serem similares.

V.9 – Considerações a respeito da lignina

Foi possível fazer uma análise detalhada acerca dos precipitados de ligninas obtidos nos dois procedimentos. O estudo sugeriu um protocolo de obtenção para extração da lignina, bem como apresentou caracterizações oportunas para uma melhor compreensão das suas estruturas e propriedades.

Os resultados elucidaram que a lignina obtida no processo por pré-aquecimento térmico apresentou resultados muito similares em relação àquela obtida por filtração, o que sinalizou a viabilidade de sua utilização para a proposta do presente trabalho.

Tanto por gravimetria, como por análise com potencial zeta, o pH encontrado que apresentou maior quantificação mássica de precipitado de lignina, foi o de pH 2,0, utilizando H₂SO₄ na concentração de 20% (v/v). A análise do potencial zeta revelou que, dentro dessa faixa, a solução ainda esteve localizada em uma zona de pouca estabilidade (Tabela 3), ou seja, o ponto isolétrico situa-se em pH mais ácido do que o trabalhado. Contudo, a baixa variação de pH, em relação à quantidade de ácido adicionada, torna inconveniente prosseguir com a acidificação.

O UV indicou um pico de maior absorvidade no comprimento de onda de 212 nm, indicando a presença do íon fenolato pertencente à estrutura da lignina confirmando que realmente lignina foi obtida nos dois processos de extração.

Pelo espectrograma do IV do precipitado, pode-se afirmar que a lignina proveniente da cana-de-açúcar é prioritariamente siringílica.

A análise termogravimétrica forneceu um estudo do comportamento de degradação da lignina, indicando uma degradação acentuada a partir da temperatura de 300 °C.

As temperaturas de transição vítreas, obtidas pelo DSC, foram de aproximadamente 202 °C para a lignina tratada termicamente e de 204°C para a lignina filtrada. Esses valores são superiores àqueles encontrados na literatura, o que pode ser justificado pelo fato dos autores efetuarem, em sua maioria, modificações estruturais na lignina objetivando maior fusibilidade.

V.10 – Obtenção da fibra verde

Em um primeiro ensaio, o precipitado de lignina foi colocado ainda úmido dentro do reator, o que comprometeu o ensaio. Abrindo o reator, encontrou-se a lignina toda carbonizada dentro do equipamento.

Em um segundo ensaio, todos os cuidados foram tomados a fim de garantir que a lignina estivesse completamente seca. Foram estabelecidas as condições descritas e novamente não foi obtido o resultado esperado. Nesse novo ensaio, observou-se que ao se efetuar a condição de vácuo, parte do material de lignina foi carregado para a parte superior do equipamento aderindo nas paredes e junções, desfavorecendo uma maior troca térmica do material e comprometendo todo o processo. Merece destacar que o fornecimento de calor é fornecido na zona inferior do aparelho.

Um terceiro ensaio foi efetuado oriundo da mesma matéria-prima, com uma modificação no dispositivo. Uma tela foi acrescentada na parte interna, de forma a confinar a lignina no interior do cilindro, impossibilitando que a mesma fosse carregada quando submetida ao vácuo. O resultado foi novamente negativo e uma possível justificativa talvez possa ser dada em decorrência da concentração de sais na amostra.

Como citado na bibliografia, se a concentração de sais não for preservada dentro da faixa limite estabelecida (1000 ppm), sua presença como contaminante talvez desfavoreça as condições reológicas da lignina fundida (piche de lignina), bem como talvez promova um encrustamento no dispositivo. Ainda nesse experimento, ao abrir o dispositivo notou-se que a lignina encontrava-se amolecida dentro da fiadeira, assemelhando-se a uma borracha com alta viscosidade, o que inviabilizou a sua extrusão pelos orifícios do aparelho.

Um quarto ensaio foi efetuado sob as mesmas condições, mas com o cuidado de ter promovido duas lavagens no precipitado de lignina. Esse quarto ensaio produziu uma fibra contínua e extensa com uma coloração marrom-siena, porém frágil e quebradiça (Figura 49). Sua extrusão se deu sem maiores resistências.



Figura 49 – Fibra verde de carbono a partir da lignina.

Essa fibra verde de lignina obtida foi levada à etapa seguinte para continuidade do tratamento.

V.11 – Termoestabilização da fibra verde

A fibra termoestabilizada teve sua cor visualmente alterada de marrom para preto, o que sugere a oxidação do produto. Ainda que termoestabilizada, a fibra manteve-se frágil e muito quebradiça, embora levemente mais resistente.

Não foram evidenciadas visualmente quaisquer mudanças que não as mencionadas acima.

Essa nova fibra termoestabilizada, necessita uma última etapa de tratamento para conferir as propriedades inerentes à fibra de carbono.

V.12 – Carbonização da fibra termoestabilizada

Infelizmente, esta etapa não foi realizada em tempo hábil, por falta de nitrogênio no laboratório visto que a distribuidora de gás levou mais de um mês para realizar a sua entrega.

V.13 – Análise elementar das fibras

A análise obtida forneceu os dados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise elementar do produto obtido com H₂SO₄

	Lignina	Fibra verde	Fibra termoestabilizada
%C	56,7	58,6	58,6
%H	5,4	5,5	3,3
%N	0,6	0,8	1,2
%S	0,2	0	0

Deduz-se da Tabela 7 que houve um aumento de 1,9% de carbono na fibra verde em relação à matéria-prima, o que é bastante favorável ao interesse da fibra. Já quanto à fibra termoestabilizada, não foi evidenciado nenhum aumento percentual de carbono na estrutura, em relação à fibra verde. Isso é bastante razoável, uma vez que nesta etapa, apenas ocorre uma oxidação da composição.

Observou-se, no entanto, um declínio percentual (2,2%) de hidrogênio entre a fibra verde e a termoestabilizada. Esse comportamento era previsto uma vez que a etapa de termoestabilização tem como finalidade o aumento da T_g, que cresce inversamente com a fração de hidrogênio.

Quanto ao teor de enxofre, é possível que tenha oxidado na forma de SO_2 ou mesmo, tenha assumido um valor insignificante em relação à sensibilidade do equipamento.

V.14 – Análise de microscopia eletrônica de varredura das fibras

As Figuras 50 e 51 apresentam as micrografias obtidas por MEV com as fibras verdes e termoestabilizadas, respectivamente.

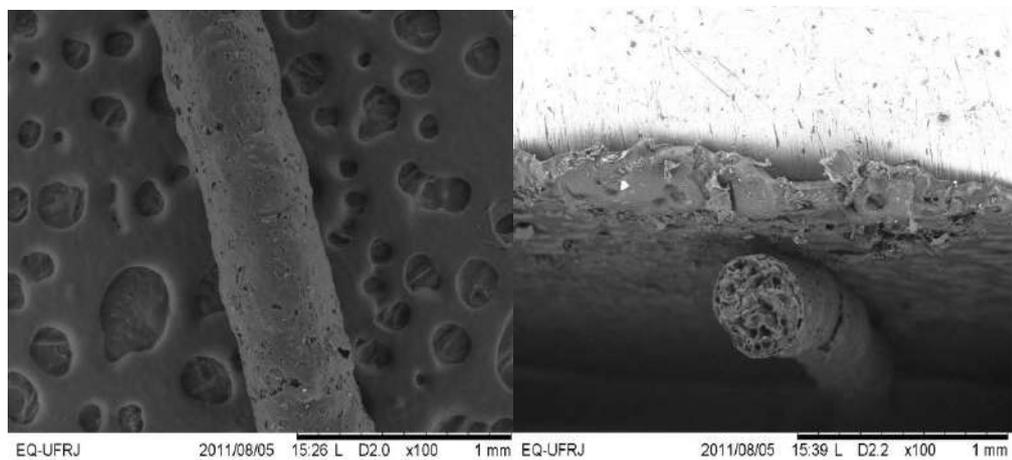


Figura 50 – Micrografia longitudinal (à esquerda) e transversal (à direita) da fibra verde obtida com H_2SO_4 .

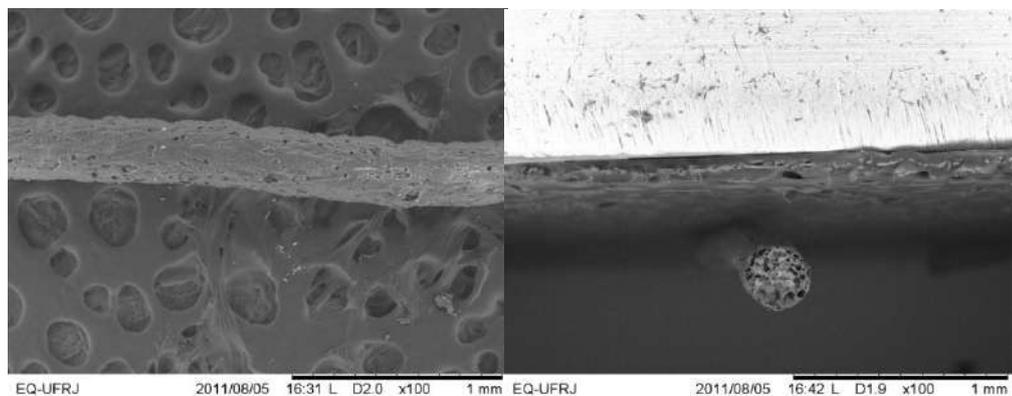


Figura 51 - Micrografia longitudinal (à esquerda) e transversal (à direita) da fibra termoestabilizada, obtida com H_2SO_4 .

Pode-se observar que ao longo da sua estrutura, a fibra se apresenta de maneira bem homogênea em ambos os casos. Já quanto à observação transversal, percebe-se uma quantidade de poros bastante elevada levando a concluir que a fibra não está suficientemente coesa, o que justificaria a sua alta fragilidade.

Não foi evidenciada qualquer alteração visual da fibra verde para a fibra termoestabilizada, o que ocorre apenas em nível molecular.

Capítulo VI – Estudo Complementar

VI.1 – Motivação

Um estudo em paralelo foi realizado na etapa de obtenção do precipitado de lignina a partir da solução alcalina. Várias foram as razões que levaram à idealização desta etapa complementar.

Não há uma unanimidade de ácido empregado para a acidificação do álcali, não obstante os mais usados são H_2SO_4 e HCl. No decorrer do trabalho surgiu uma dúvida acerca do teste de seleção de ácido. Os cerca de 114% de recuperação de lignina obtidos no item V.3 sugeriram a decantação de outras substâncias juntamente a lignina.

Conjecturou-se a possibilidade de que a maior quantificação mássica, obtida com o ácido sulfúrico, pudesse estar relacionada a uma maior parcela de sal e polissacarídeos associado à lignina. Isso seria prejudicial ao processo, uma vez que a concentração de contaminantes para a produção da fibra verde é uma condição limitante ao processo.

Dessa forma, foi feito uma repetição do trabalho já efetuado, dessa vez usando HCl 70%.

VI.2 – Análise de cinzas

Com fins comprobatórios, efetuou-se uma comparação dos precipitados de lignina lavados, a um ensaio de teor de cinzas. O teste consistiu em submeter certa massa de precipitado lavado (como nas condições de preparo da fibra) a uma temperatura de 700 °C por 4 h. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 8 - Análise de cinzas

Precipitado de lignina	Massa inicial (g)	Massa de Cinzas (g)	Percentual de Cinzas (%)
H ₂ SO ₄ -20% (filtração)	3,2577	0,0559	1,71
H ₂ SO ₄ – 20% (pré-aquecida)	3,0744	0,0183	0,59
HCl – 70% (pré-aquecida)	3,0260	0,0080	0,26

Partindo do pressuposto que toda a cinza renitente no tratamento seja correspondente a sais associados, os valores obtidos confirmam a hipótese de que o uso de H₂SO₄ produz mais sal no precipitado.

O processo de pré-aquecimento apresentou um menor teor de sal. Isso talvez se justifique pela aglutinação da lignina diminuindo a incorporação de sal na estrutura.

Resta estudar se o processo de modificações do ácido e concentração alteram de maneira significativa as propriedades da lignina obtida, bem como a formação da fibra de interesse.

VI.3 – Avaliação do potencial zeta

Realizando um estudo do potencial zeta nessas novas condições com o mesmo critério de preparo utilizado anteriormente para o teste, é possível acompanhar um resultado de maior instabilidade coloidal (Tabela 3), ou seja, um favorecimento da precipitação da lignina (Figura 52).

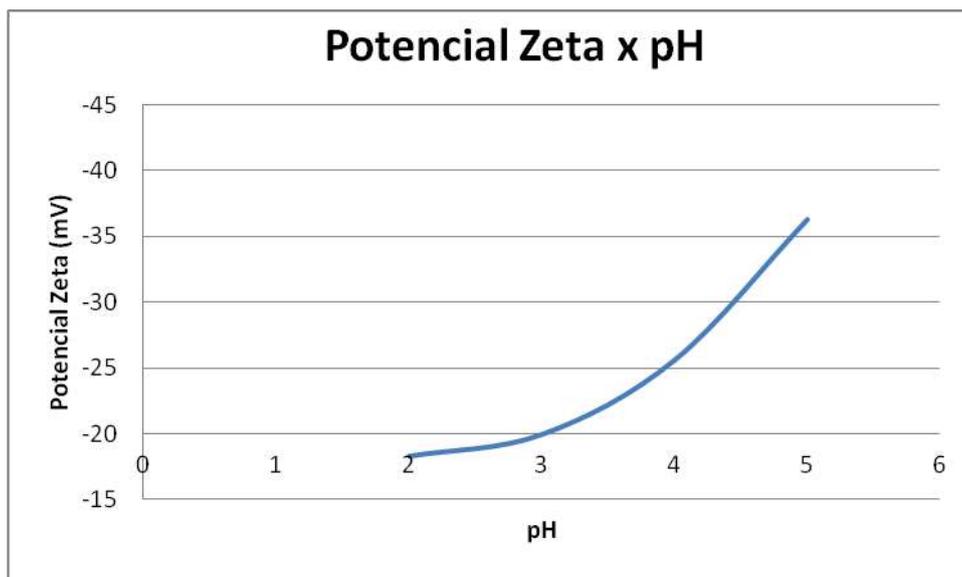


Figura 52 - Gráfico de potencial zeta contra pH (HCl).

Uma possível justificativa para esse fato talvez se deva à natureza do sal formado. Sabe-se que o potencial zeta leva em consideração as cargas iônicas envolvidas no meio. Portanto, uma explicação plausível é a concentração de sal dissociado no meio que favorece o aumento do potencial de cargas.

VI.4 – Avaliação do UV

Foi feita igualmente uma varredura do precipitado na região do UV, pela mesma metodologia descrita anteriormente. Os resultados podem ser acompanhados pela Figura 53.

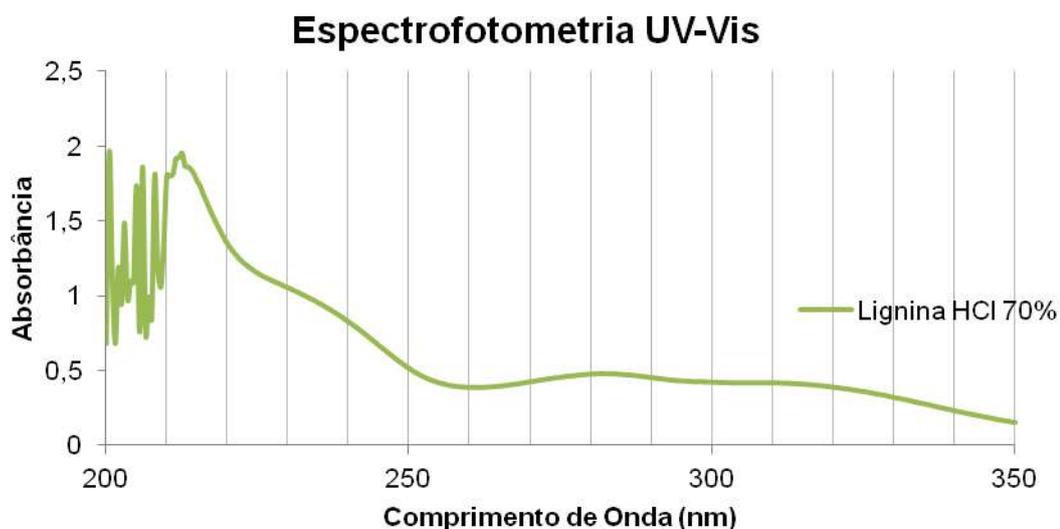


Figura 53 - Espectrograma de varredura do UV-Vis da lignina obtida por recuperação com HCl.

Foi possível identificar os mesmos picos e faixas encontradas no precipitado oriundo da lignina obtida pelo ácido sulfúrico, em que o máximo de absorvidade proveniente do íon fenolato segue no comprimento de onda de 212 nm.

VI.5 – Avaliação do IV

Quando submetida à análise espectroscópica na região do IV, a curva obtida apresenta as mesmas atribuições do precipitado gerado com o ácido sulfúrico. A varredura pode ser acompanhada na Figura 54 e apenas denota que não houve alterações estruturais apreciáveis.

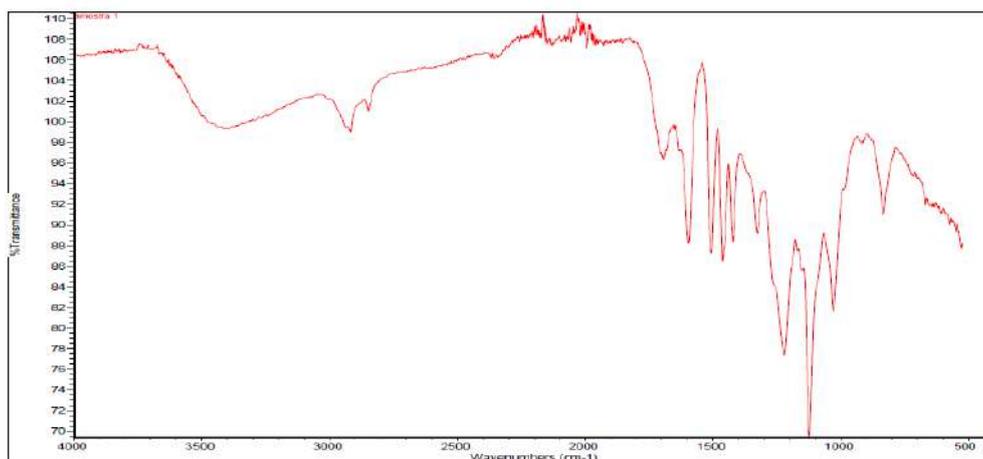


Figura 54 – Espectrograma de varredura do IV de lignina obtida com HCl 70%.

Convém ressaltar novamente que há apenas uma maior ou menor transmitância de alguns grupamentos quando comparados com os IV obtidos anteriormente, em que esses mantêm uma razão de proporcionalidade com a incidência dos elementos associados a esse dado sinal.

VI.6 – Avaliação termogravimétrica

Promoveu-se igualmente uma análise térmica, para observar se foram preservadas as propriedades térmicas da lignina nesse novo processo. A curva termogravimétrica pode ser acompanhada na Figura 55.

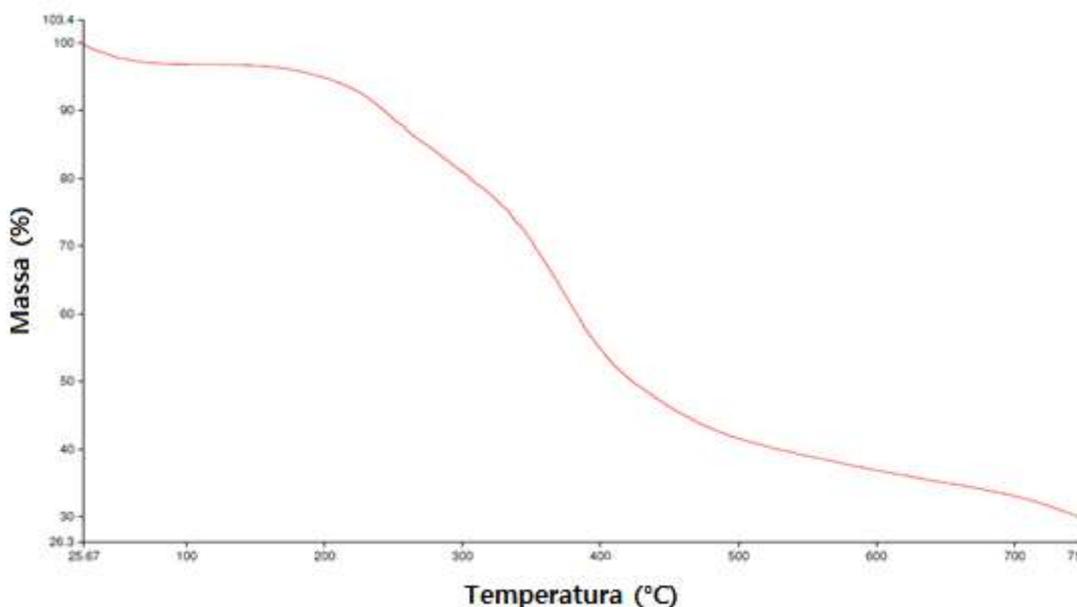


Figura 55 – Curva de análise termogravimétrica de lignina por pré-tratamento térmico (HCl 70%).

Observou-se um comportamento semelhante às curvas obtidas pelo ácido sulfúrico. Ocorre uma perda mássica inicial de 3,8% que deve ser atribuída à umidade. Uma segunda perda de 20,9%, em massa, entre 200 - 300 °C pode corresponder a possíveis carboidratos associados ou mesmo ao início de degradação da lignina. A partir de 300 °C, a pirólise, condensação ou decomposição do anel aromático correspondeu a uma perda total mássica de 45,51%.

Esse resultado serviu para comprovar que mesmo as propriedades térmicas da lignina, obtida por essa nova precipitação, foram preservadas e que não houve comprometimento quanto a sua característica.

VI.7 – Avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g)

O DSC dessa nova amostra forneceu o termograma assinalado na Figura 56. A temperatura de transição vítrea (T_g) resultante conferiu similaridade com a obtida pelo procedimento anterior, provendo o valor de 205,47 °C, o que fomenta mais uma integridade preservada à nova metodologia.

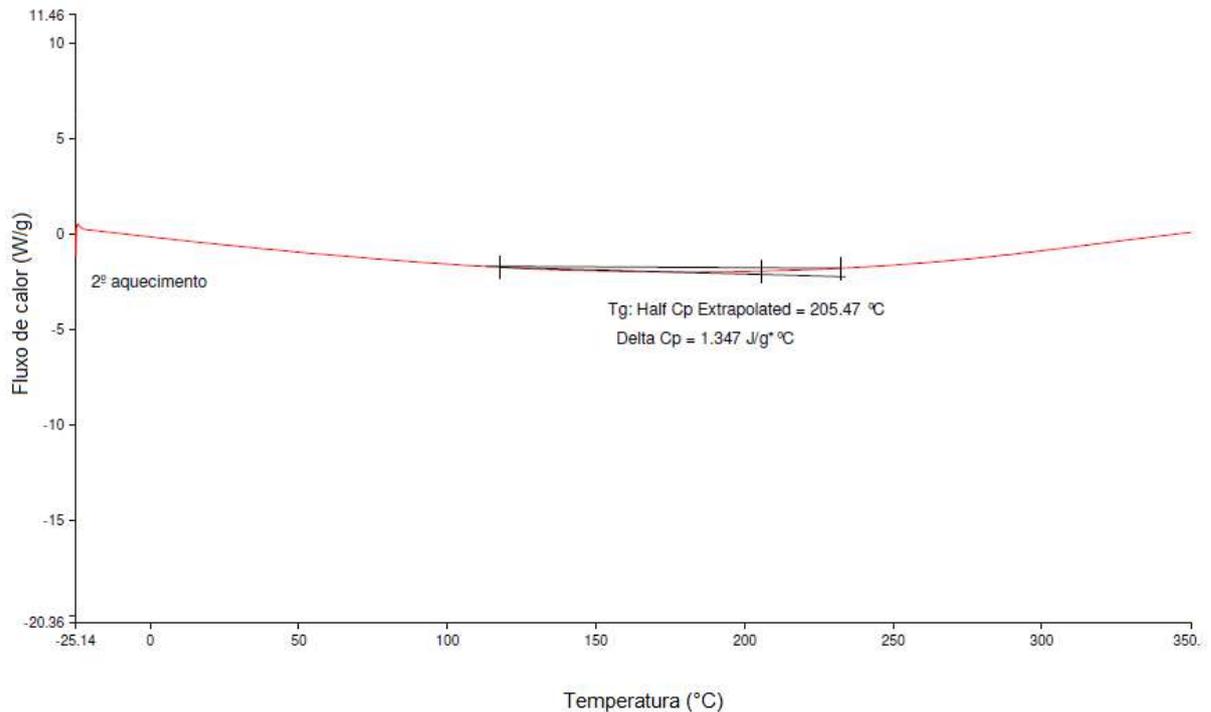


Figura 56 - Termograma da lignina obtida com HCl – 70%.

VI.8 – Considerações sobre a nova fibra verde

Uma vez que foi comprovado que o precipitado obtido pelo ácido clorídrico confere integridade às propriedades físico-químicas da lignina tal qual a oriunda por acidificação do álcali por ácido sulfúrico, é possível avaliar se em tais condições, que sugerem maior pureza quanto ao teor de sais associados, haverá maior qualificação no processo de obtenção da fibra.

A nova matéria-prima foi levada ao reator e manipulada nas mesmas condições anteriormente descritas: temperatura e inertização sob pressão. Quando a operação atingiu 300 °C, foi acompanhada a extrusão da fibra, que se deu de maneira lenta. Supõe-se que o piche de lignina, com alta viscosidade, tenha encontrado resistência ao escoamento tendo em vista a extrusão lenta observada.

Visualmente, a nova fibra verde apresentou-se muito irregular, porém com resistência aparente maior em relação à primeira. Deu-se então continuidade ao tratamento térmico subsequente, para levá-la à condição de fibra termoestabilizada, aplicando-lhe as mesmas condições anteriormente descritas.

VI.9 – Comparação da análise elementar

Para efeitos de comparação, foi realizada uma análise elementar do precipitado de lignina, da fibra verde e da fibra termoestabilizada, para que fossem avaliadas as transformações submetidas ao produto. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 9 - Análise elementar do produto com HCl

	Lignina	Fibra verde	Fibra termoestabilizada
%C	58,1	67,0	64,1
%H	5,7	5,6	4,1
%N	0,5	0,8	0,6
%S	0,1	0	0

Em relação à matéria-prima (lignina), a fibra verde apresentou um aumento percentual de carbono considerável (8,9%), o que denota um favorecimento da estrutura carbônica na fibra. Já quando se comparou a fibra verde com a fibra termoestabilizada, foi possível observar uma perda percentual de carbono de 2,9%. Duas hipóteses podem ser sugeridas para esse acontecimento: a primeira seria uma degradação da fibra, gerando CO₂ e CO no processo de queima, que trariam perdas à estrutura; a segunda seria um enriquecimento de oxigênio de forma a reajustar os percentuais analíticos dos elementos que compõem a fibra. Houve uma agregação oxidante, que pode ser acompanhada pela redução do percentual de hidrogênio de uma fibra para a outra. No que compete ao hidrogênio, sabe-se que a perda percentual de um caso para o outro é favorável à estruturação.

Quanto ao teor de carbono, a lignina, a fibra verde e a termoestabilizada a partir de HCl apresentaram um aumento de 1,4%, 8,4% e 5,5%, respectivamente, em relação ao método com H₂SO₄. O enriquecimento percentual de carbono nessa nova fibra é superior para essa nova metodologia.

Em relação à metodologia que emprega ácido sulfúrico, os resultados são melhores nesse novo caso.

VI.10 – Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da nova fibra

As Figuras 57 e 58 apresentam os resultados das micrografias longitudinal e transversal da análise pela técnica MEV com ampliação de 100 vezes, das fibras verdes e termoestabilizadas obtidas com HCl, respectivamente.

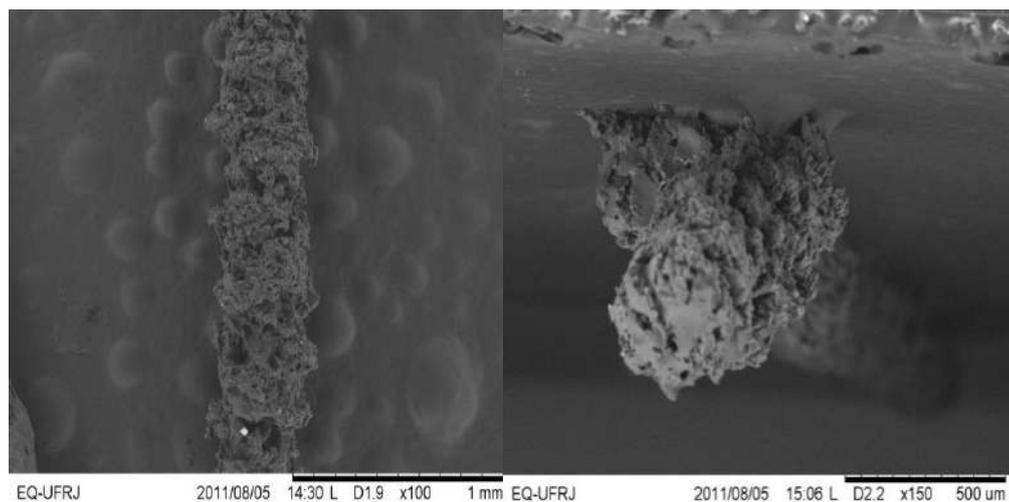


Figura 57 - Micrografia longitudinal (à esquerda) e transversal (à direita) da fibra verde de HCl.

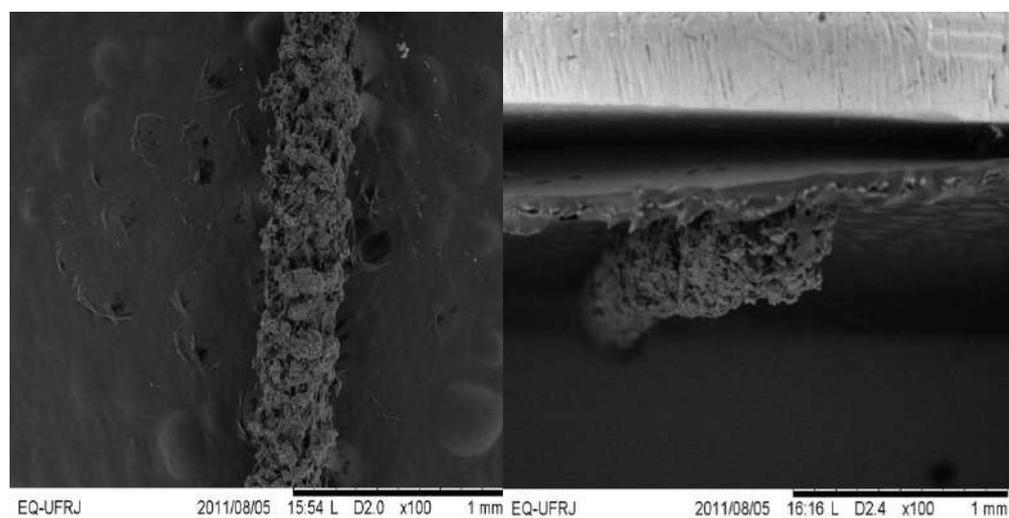


Figura 58 - Micrografia longitudinal (à esquerda) e transversal (à direita) da fibra termoestabilizada de HCl.

As micrografias confirmam a razão pela qual se observou visualmente a obtenção de uma fibra bastante fraturada. Observa-se que a sua formação se deu de maneira não homogênea e que a mesma apresenta alta irregularidade. Vendo o corte transversal, nota-se que a fibra é bastante irregular não possuindo um contorno bem definido.

Sua aparência sugere que tenha sofrido o efeito de “*shark-skin*”, comum em extrusão de fluidos de alta viscosidade com alta taxa de cisalhamento.

Capítulo VII – Conclusões

Os resultados permitiram concluir que o precipitado de lignina, obtido empregando-se o pré-tratamento térmico a 60 °C, preservou sua estrutura qualitativa quando comparada com a filtrada. Desta maneira, essa metodologia poderia ser empregada para recuperação de lignina a partir do lixiviado alcalino de bagaço de cana-de-açúcar.

Pelos ensaios de acidificação do álcali de lignina, observaram-se mudanças morfológicas a partir do pH 5,0. Todavia, o pH 2,0 apresentou condição ótima de obtenção dos precipitados de lignina estudados.

As curvas termogravimétricas de lignina apresentaram três etapas de degradação. A primeira etapa, nos limiares de 100 °C, foi atribuída à perda de umidade. A segunda (200 - 300 °C) e a terceira (acima de 300 °C) foram atribuídas à degradação de compostos presentes no precipitado.

A varredura na faixa do UV apresentou máximo de absorbância no comprimento de onda de 212 nm, correspondente aos íons fenolatos não condensados presentes na estrutura da lignina.

O espectrograma do IV obtido neste trabalho foi análogo aos dispostos na literatura. Ainda, a análise dos picos sugeriu a presença predominante de grupos sirigílicos.

A obtenção da fibra foi possível por um processo de extrusão empregando a temperatura de 300 °C a uma pressão de 7 kgf/cm² em atmosfera inerte. Já para a termoestabilização da fibra verde, empregou-se um aquecimento até 230 °C a uma taxa de 1 °C/min, mantendo-se a temperatura máxima por 1 h em ar.

Pelo estudo complementar, contemplou-se a recuperação da lignina por ácido clorídrico e a caracterização das fibras geradas com o precipitado obtido. Assim, foi possível uma análise comparativa entre os resultados anteriormente equacionados. No que compete ao precipitado de lignina, não foram observadas mudanças qualitativas no IV, UV, TGA, DSC, análise gravimétrica e potencial zeta. O rendimento mássico, a priori superior para a lignina tratada com H₂SO₄, pode ter sido mascarado pelo maior teor de contaminantes presente na lignina obtida com o uso da solução aquosa de ácido sulfúrico, hipótese corroborada pelo teste de cinzas.

No que concerne à análise elementar, as matérias-primas estudadas apresentaram 56,7% e 58,1 % de carbono para as ligninas recuperadas por ácido sulfúrico e clorídrico, respectivamente. Quanto às fibras-verde, houve maior enriquecimento de carbono na segunda (67%) em relação à de ácido sulfúrico (58,6%). Após a termoestabilização, ambas as fibras apresentaram, como esperado, declínio no percentual de hidrogênio indicando a ocorrência de oxidação.

As fibras-verde originárias da precipitação com ácido clorídrico exibiram maior resistência ao contato. Todavia, não revelaram uniformidade estrutural quando submetidas ao MEV. Supõe-se que o ocorrido se deva à alta viscosidade do piche de lignina, percebida pela lenta taxa de escoamento durante a extrusão.

Estudos mais detalhados são requeridos a cerca da etapa de carbonização e caracterização das fibras resultantes, bem como estudos reológicos detalhados sobre o piche de lignina, de modo a melhor estudar o seu escoamento no dispositivo de obtenção da fibra.

BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, Luiz Rogério P. de Lima; REY, Alejandro D. **Linear Viscoelasticity of Textured Carbonaceous Mesophases**. J. Braz. Chem. Soc., vol.17, n. 6, p. 1109-1116, 2006.
- ANDREUCCETTI, Melissa Tatiana. **Caracterização do licor negro de eucalipto na etapa de evaporação e correlação de suas propriedades**. Campinas: UNICAMP, 2010.
- BRAUN, J.L.; HOLTMAN, K. M.; KADLA, J. F. **Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin**. Carbon, v. 43, p. 385-394, 2005.
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**. Nova York: Ed. John Wiley & Sons. Inc, 1997.
- CARDOSO, Marcelo; OLIVEIRA, Éder Oliveira; PASSOS, Maria Laura. **Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp Mills**. Elsevier, 2008.
- CARVALHO, Rosângela M. de.; KUBOTA, Lauro T.; ROHWEDDER, Jarbas J. **Fibras de carbono: aplicações em eletroanalítica como material eletrônico**. Quím. Nova vol.22, n.4. São Paulo: jul./ago. 1999
- CHUNG, D.L. **Carbon Fiber Composites**. New York: Butterworth- Heinemann, 1994.
- Composites/plastics**. Definition Copyright ©1989 CRC Press LLC. Disponível em: <<http://composite.about.com/library/glossary/t/bldef-t5755.htm>>. Acesso em: 26 de agosto de 2011.
- CHRYSOTILE INSTITUTE. **Selected Synthetic organic fibers**. World Health Organization, Geneva, 1993. Disponível em: < <http://www.asbestos-institute.ca/reviews/ehc151/ehccontent.html#ipcs>>. Acessado em: 17 de setembro de 2011.
- DRESSELHAUS, M.S. **Future Directions in Carbon Science**. Annu. Rev. Mater. Sci. v. 27, p. 1-34, 1997.
- DURRANT, Steven F. **Espectroscopia no infravermelho**. PUC, [2011?]. Disponível em: <<http://www.sorocaba.unesp.br/professor/steve/TCM%20POSMAT%20S%202011/Espectroscopia%20IR/Infravermelho%20I.pdf>>. Acesso em: 17 de setembro de 2011.
- ECKERT, R.C.; ABDULLAH, Z. **Carbon fibers from kraft softwood lignin**. United States Patent US 0318043 A1, 25 Dez. 2008.
- EDIE, E.D. **The Effect of processing on the structure and properties of carbon fibers**. Carbon, v.36, n.4, p. 345-362, 1998.
- FERNANDES, Marcela; MUSSATTO, Solange I.; ROBERTO, Inês C. **Influência do pH na precipitação da lignina obtida por polpação soda do bagaço de malte**. X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2006.
- HEDGE, R.R.; DAHIYA, A.; KAMATH, M.G. **Carbon fibers**. Disponível em: <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/CarbonFibers.htm>, Acesso em: 5 de maio de 2011.

IBRAHIM, M. N. Mohamad; AZIAN, H. **Extracting soda lignin from the black liquor of oil palm empty fruit bunch.** Malásia: Jurnal Teknologi, n. 42, p. 11-20, jun. 2005.

IBRAHIM, M.N. Mohamad,; CHUA, S.B.; ROSLI, W.D. Wan. **Characterization of lignin precipitated from the soda black liquor of oil palm empty fruit bunch fibers by various mineral acids.** AJSTD, vol.21, n. 1, p. 57-67, 2004.

IBRAHIM, Mohamad Nasir Mohamad. et al. **Chemical and thermal properties of lignin from oil palm biomass as a substitute for phenol in phenol formaldehyde resin production.** Carbohydrate Polymers, v. 86, p. 112-119, 2011.

KADLA, J.F.; et al. **Lignin-based carbon fiber for composite fiber applications.** Carbon. v. 40, p. 2913-2910, 2002.

KAMIURA, Masayoshi. **Toray's Strategy for Carbon Fiber Composite Materials.** Toray Industries, Inc., abr. 2008. Disponível em: < http://www.toray.com/ir/pdf/lib/lib_a136.pdf>, Acesso em: 12 de agosto de 2011.

KUBO, S.; KADLA, J. F. **Lignin-based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties.** Journal of Polymers and the Environment, v. 13, n. 2, p. 97-105, abr. 2005.

LUO, Jie. **Lignin-Based Carbon Fiber.** Maine: The University of Maine, maio 2010.

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar.** São Carlos: Universidade de São Paulo, 2009.

MARIN, Fábio Ricardo. **Características.** Agência de Informação Embrapa: Cana-de-açúcar, 2007. Disponível em: < http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_20_3112006152934.html>. Acesso em: 24 jun. 2011.

Meios Filtrantes com carga modificada. Revista e Portal Meio Filtrante, ano I, Ed.04, jan./mar. 2003. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detail&id=58>>. Acesso em: 11 de agosto de 2011.

MICHIGAN STATE UNIVERSITY (MSU): DEPARTMENT OF CHEMISTRY. **Introduction to Spectroscopy.** Michigan: [2011?]. Disponível em: <<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/spectro.htm#contnt>>. Acesso em: 12 de agosto de 2011.

MIKROANALYTISCHES LABORATORIUM. **C/H/N Analysis.** Universität Wien, [20--?]. Disponível em: <www.univie.ac.at/mikrolabor/chn_eng.htm>. Acesso em: 17 de setembro de 2011.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Setor Sucroalcooleiro. Produção de Cana de Açúcar – Brasil,** dez. 2010. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/estatisticas/producao/atualizacao_20_01_2011/Producao_Mensal_Cana_Acucar_Alcool_Brasil.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2011.

MOTHÉ, Cheila G.; MIRANDA, Iara C. de. **Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR.** J. Therm Anal Colorim, n. 97, p. 661-665, 2009.

MOUSAVIOUN, P.; DOHERTY, W.O.S. **Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin**. *Industrial Crops and Products*, n. 31, p. 52-58, 2010.

MUKHERJEE, S.K. **Origin and distribution of Saccharum**. *Botanical Gazette*, n. 119, p. 55-61, 1957.

NEVES, Marcos F.; CONEJERO, Marco Antonio. **Sistema agroindustrial da cana: cenários e agenda estratégica**. *Econ. Apl.* V.11, n.4, out.\dez. 2007.

PERES, Olga M. R. **Apostila de UV**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, [20--?]. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABmlkAB/apostila-uv>>, Acesso em: 31 de julho de 2011.

PIEBALGS, Andris. **Um doce caminho para reduzir emissões de CO2**. UNICA. 26 fev. 2009. Disponível em: < <http://www.unica.com.br/opiniaio/show.asp?msgCode={1E790860-D8B0-4C74-9F17-7ACB3081A38C}>>, Acesso em: 12 de julho de 2011.

PÓVOA, Alexandre Marques. **Frequência de SNPS, Estrutura de Haplótipos e Desequilíbrio de Ligação para os Genes CAD2 e COMT2 da via de lignificação EM Eucalyptus**. Brasília: Universidade Católica de Brasília, 2005.

RODRIGUES, Guilherme V.; MARCHETTO ,Otávio. **Apostila de Análises Térmicas**. Universidade Federal de Santa Catarina, [20--?]. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>, Acesso em: 01 de julho de 2011.

ROHELLA. R.S. et al. **Thermal studies on isolated and purified lignin**. *Thermochemica Acta*, n. 287, p. 131-138, 1996.

SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões. et al. **Ligninas – Métodos De Obtenção E Caracterização Química**. Santa Maria: *Ciência Rural*, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SILVA, Rafael et al.. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. *Quim. Nova*, vol. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, Telma Salesa Santana da. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto**. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, 1999. Disponível em: <http://portaldesic.iciet.fiocruz.br/transf.php?script=thes_chap&id=00005802&lng=pt&nrm=i>. Acesso em: 26 de Junho de 2011.

SINGH, R. et al. **Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization**. *Carbohydrate Polymers*, v.62, p. 57-66, 2005.

SOUZA, Cristiano S. de. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana de Açúcar**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

SOUZA, Patterson Patricio de; SILVA, Glaura Goulart; AMARAL, Luis Otávio Fagundes. **Transição Vítrea: O Cotidiano é Meio Amorfo: Transição Vítrea, uma Abordagem para o Ensino Médio**. *Química Nova na Escola*, n. 20, nov. 2004.

SUDO, K. et al. **A New Modification Method of Exploded Lignin for the Preparation of a Carbon Fiber Precursor**. Journal of Applied Polymer Science, vol. 48, n. 8, p. 1485–1491, may 1993.

SUDO, K; SHIMIZU; K. **A New Carbon Fiber from Lignin**. Journal of Applied Polymer Science, vol. 44, n. 1, p. 127–134, jan. 1992.

TEIXEIRA, Fábio Andrade; PIRES, Aureliano Vieira; NASCIMENTO, Paulo Valter Nunes. **Bagaço de cana-de-açúcar na alimentação de bovino**. Revista Eletrônica de Veterinária, vol. VIII, n. 6, jun. 2007. Disponível em: <<http://www.veterinaria.org/revistas/redvet/n060607/060708.pdf>>. Acesso em: 25 jun. 2011.

WAZIR, A. H; KAKAKHEL, L. **Preparation and Characterization of pitch-based carbon fibers**. New Carbon Materials, n.24, p. 83-88, 2009.

ZHANG, Mingjia. et al. **Fractionating lignocellulose by formic acid: Characterization of major components**. Biomass and bioenergy, vol. 34, p. 525-532, 2010.