



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Miguel Pereira Guerreiro

**Avaliação do Potencial de  
Valorização da Lenhina em Fibra de Carbono**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho realizado sob a orientação de  
**Maria da Conceição Jesus Rego Paiva**  
**Jordana Catarina Carvalho Gonçalves**



# Resumo

A lenhina é um dos três polímeros principais que constituem o compósito natural denominado de ligno-celulose, em particular é parte da matriz com a hemicelulose. Este compósito tem a sua representação macroscópica na madeira. A lenhina é derivada de três fenilpropanóides que polimerizam em três monómeros respectivos. É o segundo polímero mais comum na Terra, e devido à sua estrutura aromática, é o polímero aromático predominante.

A indústria de pasta de papel, a sua principal produtora, considera-a como um sub-produto, na forma do licor negro, que é incinerado para o aquecimento das caldeiras como um combustível secundário. Apesar das transformações químicas sofridas no processamento de pasta de papel, é possível mitigar o seu efeito após o isolamento da lenhina contida no licor negro, e por isso produzir um material com uma química adequada a ser precursor de fibra de carbono.

Utilizou-se uma lenhina já purificada proveniente do processamento de pasta de papel *kraft*. Para avaliar as suas condições de processamento realizou-se a sua caracterização térmica, onde se determina a sua transição vítrea, que define a temperatura mínima para o seu processamento em extrusão. A caracterização química fornece informação sobre a sua origem biológica e a eficiência da purificação aplicada.

Para a produção de fibra verde, o filamento precursor da fibra de carbono, em extrusão contínua, recorreu-se ao ABS como plasticizador para a extrusão - resultante da selecção de materiais após experiências com seis termoplásticos, todos eles com grupos funcionais capazes de formar pontes de hidrogénio com a lenhina.

A fibra verde foi sujeita a um aquecimento em ar numa estufa como uma aproximação à etapa de termoestabilização, para avaliar a capacidade da fibra produzida em ser carbonizada. Verificou-se que as fibras foram oxidadas e aumentaram a sua resistência térmica para as temperaturas iniciais da carbonização. Com recurso à regressão linear estima-se, com base nos ensaios de TGA, que a conversão destas fibras de lenhina com concentrações entre os 50 a 40 % de ABS se encontra, respectivamente entre os 13 a 25 %.

**Palavras-chave:** Lenhina, Extrusão, ABS, Termoestabilização, Fibra de carbono.



# Abstract

Lignin is one of the three main polymers that exist in the natural composite, referred to as ligno-cellulose, in particular being part of the the matrix with hemicellulose. This composite has its macroscopic representation in wood. Lignin is derived from three phenylpropanoids which polymerize in three respective monomers. It's the second most common polymer on Earth, and because of its aromatic structure, is the predominant aromatic polymer.

The paper pulp industry, its main producer, views it as a sub-product, in the form of black liquor, which is incinerated as a secondary fuel to heat the pulp boilers. In spite of the transformations that occur in pulp processing, it's possible to attenuate said chemical changes after isolating lignin from black liquor, and with this producing a material with chemical properties suitable as a carbon fibre precursor.

A lignin from the *kraft* pulp process already purified was used as the base material for this work. Thermal characterization was used to determine it's processing temperature, based on it's glass transition, that defines its minimum extrusion temperature. The chemical characterization provides information relative to the lignin biological origin and the efficiency of the purification used.

For the production of green fibre, the precursor filament of carbon fibre, done in continuous extrusion, ABS was used as a plasticizer for this process - selected from the results obtained mixing of a total of six thermoplastics, which contained functional groups capable to form hydrogen bonds with lignin.

The green fibre was heated in a thermal oven as an approximation to thermostabilization, to evaluate the ability of the produced fibre to withstand carbonization. The oxidized fibres showed higher thermal resistance to the initial carbonization temperatures. Using linear regression, with the data obtained in TGA tests, the conversion of the fibres with 50 to 40 % of ABS is estimated, respectively between 13 to 25 %.

**Keywords:** Lignin, Extrusion, ABS, Carbon fibre, Thermostabilization.



# Conteúdo

<b>Resumo</b> . . . . .	<b>i</b>
<b>Abstract</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>Lista de Figuras</b> . . . . .	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b> . . . . .	<b>xii</b>
<b>Lista de abreviações e símbolos</b> . . . . .	<b>xiii</b>
<b>Introdução</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>Motivação</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>Objectivos</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>Estrutura</b> . . . . .	<b>5</b>
<b>1 Revisão bibliográfica</b> . . . . .	<b>7</b>
1.1 Lenhina . . . . .	7
1.1.1 Evolução . . . . .	7
1.1.2 Síntese biológica e estrutura química . . . . .	9
1.1.3 Incidência e características nativas . . . . .	13
1.1.4 Bio-degradação . . . . .	15
1.1.5 Classificação . . . . .	16
1.2 Lenhina no processamento de pasta de papel . . . . .	17
1.2.1 Técnicas mecânicas . . . . .	18
1.2.2 Técnicas químicas . . . . .	18
1.2.3 Características após o processamento . . . . .	21
1.3 Fibras de carbono e o seu processamento tradicional . . . . .	22
1.3.1 Estruturas associadas às fibras de carbono . . . . .	23
1.3.2 Precursores tradicionais de fibra de carbono . . . . .	24
1.3.3 Processamento de fibra verde . . . . .	25
1.3.4 Termoestabilização . . . . .	25
1.3.5 Carbonização e grafitização . . . . .	26

1.4	Processamento de fibras de carbono a partir da lenhina . . . . .	27
1.4.1	Isolamento e purificação . . . . .	28
1.4.2	Pré-tratamentos e preparação . . . . .	28
1.4.3	Processamento de fibra verde por extrusão . . . . .	30
1.4.4	Termoestabilização . . . . .	30
1.4.5	Carbonização . . . . .	32
1.4.6	Propriedades das fibras . . . . .	32
<b>2</b>	<b>Metodologia experimental . . . . .</b>	<b>35</b>
2.1	Materiais . . . . .	35
2.2	Métodos . . . . .	36
2.2.1	Caracterização térmica . . . . .	36
2.2.2	Caracterização química . . . . .	36
2.2.3	Outras caracterizações . . . . .	37
2.2.4	Secagem de materiais . . . . .	37
2.2.5	Extrusão experimental em lotes . . . . .	37
2.2.6	Calorimetria diferencial de varrimento dos filamentos obtidos . . . . .	37
2.2.7	Extrusão contínua . . . . .	37
2.2.8	Estiramento e dimensionamento . . . . .	38
2.2.9	Termoestabilização . . . . .	38
2.2.10	Microscopia electrónica de varrimento . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Resultados e discussão . . . . .</b>	<b>39</b>
3.1	Caracterização de uma lenhina <i>kraft</i> . . . . .	39
3.1.1	Caracterização térmica . . . . .	39
3.1.2	Caracterização química . . . . .	42
3.1.3	Outras caracterizações . . . . .	44
3.2	Extrusão com termoplásticos como plasticizadores . . . . .	45
3.2.1	Poli(carbonato) . . . . .	48
3.2.2	Poli(butileno tereftalato) . . . . .	49
3.2.3	Poli(metil meta-acrilato) . . . . .	50
3.2.4	Poli(hidroxibutirato) . . . . .	54
3.2.5	Poli(ácido láctico) . . . . .	55
3.2.6	Acrilonitrilo-butadieno-estireno . . . . .	57
3.2.7	Seleção de materiais . . . . .	59
3.3	Processamento de fibra verde . . . . .	61



3.3.1	Primeiro processamento . . . . .	61
3.3.2	Reprocessamento . . . . .	62
3.3.3	Processamento de filamento contínuo . . . . .	62
3.3.4	Fibra verde com estiramento . . . . .	66
3.4	Termoestabilização experimental e caracterização . . . . .	68
3.4.1	Termoestabilização oxidativa . . . . .	68
3.4.2	Caracterização da fibra termoestabilizada . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Conclusões . . . . .</b>	<b>75</b>
<b>5</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros . . . . .</b>	<b>77</b>
	<b>Bibliografia . . . . .</b>	<b>79</b>
	<b>Anexos . . . . .</b>	<b>91</b>
<b>A</b>	<b>Caracterização preliminar de uma lenhina <i>hardwood</i> . . . . .</b>	<b>91</b>
A.1	Materiais e métodos . . . . .	91
A.1.1	Caracterização térmica . . . . .	91
A.1.2	Índice de fluidez e microscopia . . . . .	92
A.1.3	Caracterização química . . . . .	92
A.1.4	Outras caracterizações . . . . .	92
A.2	Resultados e discussão . . . . .	92
A.2.1	Caracterização térmica . . . . .	92
A.2.2	Índice de fluidez e microscopia . . . . .	97
A.2.3	Caracterização química . . . . .	99
A.2.4	Outras caracterizações . . . . .	101
A.3	Considerações . . . . .	102
	Referências . . . . .	103
<b>B</b>	<b>Caracterização de um ligno-sulfonato . . . . .</b>	<b>105</b>
B.1	Material e métodos . . . . .	106
B.1.1	Caracterização térmica . . . . .	106
B.1.2	Caracterização química . . . . .	106
B.1.3	Outras caracterizações . . . . .	106
B.2	Resultados e discussão . . . . .	106
B.2.1	Caracterização térmica . . . . .	106

B.2.2	Caracterização química . . . . .	108
B.2.3	Outras caracterizações . . . . .	110
B.3	Considerações . . . . .	111
	Referências . . . . .	111
<b>C</b>	<b>Cálculos da massa volúmica . . . . .</b>	<b>113</b>
C.1	Definição das equações . . . . .	113
C.2	Cálculos . . . . .	115
<b>D</b>	<b>Notas sobre a selecção do precursor . . . . .</b>	<b>117</b>
<b>E</b>	<b>Notas sobre a mistura de polímeros . . . . .</b>	<b>119</b>
	Referências . . . . .	120
<b>F</b>	<b>Notas sobre o equipamento . . . . .</b>	<b>121</b>
<b>G</b>	<b>Extrusão preliminar . . . . .</b>	<b>125</b>
G.1	Materiais e métodos . . . . .	125
G.1.1	Materiais . . . . .	125
G.1.2	Extrusão . . . . .	126
G.2	Resultados e discussão . . . . .	126
G.2.1	Extrusão sem plasticizador . . . . .	126
G.2.2	Extrusão com PP . . . . .	126
G.2.3	Extrusão com PA6 . . . . .	129
G.3	Considerações . . . . .	130
	Referências . . . . .	131
<b>H</b>	<b>Extrusão com cardanóis como plasticizadores . . . . .</b>	<b>133</b>
H.1	Materiais e métodos . . . . .	133
H.1.1	Materiais . . . . .	133
H.1.2	Caracterização térmica . . . . .	133
H.1.3	Mistura . . . . .	134
H.1.4	Extrusão . . . . .	134
H.2	Resultados e discussão . . . . .	134
H.2.1	Caracterização térmica . . . . .	134
H.2.2	TGA . . . . .	135
H.2.3	Mistura de materiais . . . . .	136

H.2.4	Extrusão . . . . .	137
H.3	Considerações . . . . .	141
	Referências . . . . .	141
<b>I</b>	<b>Cálculo da composição química do modelo de uma lenhina <i>softwood</i></b> . . . .	<b>143</b>
<b>J</b>	<b>Resumo das fichas técnicas dos materiais</b> . . . . .	<b>145</b>
J.1	Propriedades típicas da <i>West Fraser Lignin A</i> : . . . . .	145
J.2	Propriedades da <i>SappiBiotech Lignex Mg F</i> : . . . . .	145
J.3	Propriedades do Teldene B20ML: . . . . .	146
J.4	Propriedades da Badamida B70: . . . . .	146
J.5	Propriedades do <i>Lexan 223R</i> : . . . . .	147
J.6	Propriedades do <i>Valox 325FC</i> : . . . . .	147
J.7	Propriedades do <i>Altuglas VSUVT</i> : . . . . .	148
J.8	Propriedades do <i>Biomer P226</i> : . . . . .	148
J.9	Propriedades do <i>Inzea F29 HT 10</i> : . . . . .	149
J.10	Propriedades do <i>Magnum 8391</i> : . . . . .	149

# Lista de Figuras

1	Esquema do tempo geológico . . . . .	7
2	Exemplos de fenilpropanóides . . . . .	8
3	Cladograma das plantas verdes . . . . .	9
4	Diagrama dos eventos biológicos . . . . .	9
5	Monolinhões e monómeros da lenhina . . . . .	10
6	Metabolismos da síntese dos precursores da lenhina . . . . .	11
7	Deslocações do radical por efeito de ressonância . . . . .	11
8	Nomenclatura química de um monolinhol . . . . .	12
9	Unidades inter-monoméricas simples . . . . .	13
10	Micrografia e estrutura das células lenhosas . . . . .	14
11	Madeira atacada por degradação fúngica . . . . .	16
12	Distribuição das técnicas de pasta de papel . . . . .	18
13	Clivagem da lenhina por hidrólise alcalina . . . . .	19
14	Esquema do processamento <i>kraft</i> . . . . .	20
15	Decomposição dos grupos metoxilo . . . . .	20
16	Clivagem da lenhina no processamento por sulfito . . . . .	20
17	Incorporação de óxido de enxofre na estrutura da lenhina . . . . .	21
18	Reacções do processamento <i>organosolv</i> . . . . .	22
19	Estruturas carbónicas relevantes às fibras de carbono . . . . .	23
20	Diferenciação da casca e núcleo de uma fibra de carbono . . . . .	24
21	Esquema das técnicas de extrusão de fibra verde . . . . .	26
22	Esquema das transformações químicas do PAN em fibra de carbono . . . . .	27
23	Microfotografia da fusão inter-filamentar . . . . .	31
24	Lenhina <i>kraft</i> . . . . .	35
25	Gráficos de DSC . . . . .	40
26	Gráficos de TGA . . . . .	41
27	Espectro de FTIR . . . . .	42
28	Efeito da secagem da lenhina nos seus aglomerados . . . . .	44
29	Micrografias para medição granulometria da lenhina <i>kraft</i> . . . . .	45
30	Monómeros dos termoplásticos utilizados . . . . .	46
31	Filamentos de lenhina com PC . . . . .	49
32	Curvatura nos filamentos de lenhina com PC . . . . .	49

33	Filamento de lenhina com PBT . . . . .	50
34	Filamentos de lenhina com PMMA . . . . .	51
35	Filamentos de lenhina com PMMA em degradação térmica . . . . .	52
36	Filamentos de lenhina com PMMA na fieira de 250 $\mu\text{m}$ . . . . .	53
37	Filamentos de lenhina com PHB . . . . .	54
38	Filamentos de lenhina com PLA . . . . .	56
39	Filamentos de lenhina com PLA obtidos fieira de 250 $\mu\text{m}$ . . . . .	57
40	Impacto do reprocessamento nos filamentos de lenhina com ABS . . . . .	58
41	Filamentos de lenhina com ABS . . . . .	58
42	Filamentos de lenhina com ABS na fieira de 250 mm . . . . .	59
43	Gráfico de DSC dos filamentos das misturas . . . . .	60
44	Grânulos de lenhina com ABS . . . . .	61
45	Disposição do equipamento para a alimentação contínua . . . . .	64
46	Disposição do equipamento . . . . .	67
47	Fibra verde . . . . .	67
48	Fibra verde antes da termoestabilização . . . . .	68
49	Rotura da fibra verde de lenhina e ABS . . . . .	69
50	SEM da superfície da primeira fibra verde . . . . .	70
51	SEM da superfície da segunda fibra verde . . . . .	71
52	Micrografias electrónicas da secção da fibra verde . . . . .	72
53	Gráficos de TGA da fibra verde . . . . .	73

# Lista de Tabelas

1	Distribuição das clados de spermatopsidas nas florestas . . . . .	14
2	Valor energético da ligno-celulose . . . . .	16
3	Variação dos componentes da ligno-celulose por tipo de madeira . . . . .	17
4	Variação monomérica entre as diferentes classes . . . . .	17
5	Características das técnicas de pasta de papel químicas . . . . .	19
6	Taxas de conversão dos precursores tradicionais de fibra . . . . .	25
7	Comparação das técnicas de extrusão de fibra verde . . . . .	26
8	Sumário de materiais utilizados na literatura . . . . .	29
9	Sumário dos pré-tratamentos utilizados na literatura . . . . .	29
10	Sumário dos parâmetros de extrusão e enrolamento da literatura . . . . .	30
11	Sumário dos parâmetros de termoestabilização da literatura . . . . .	31
12	Sumário dos parâmetros de carbonização da literatura . . . . .	32
13	Sumário das propriedades de fibras de lenhina da literatura . . . . .	32
14	Registo dos sinais observados em FTIR . . . . .	42
15	Interpretação do FTIR . . . . .	43
16	Composição elementar . . . . .	43
17	Resultados da análise granulométrica . . . . .	45
18	Sumário das extrusões e respectivas proporções . . . . .	48
19	Primeiro registo da progressão de massa . . . . .	64
20	Segundo registo da progressão de massa . . . . .	65
21	Terceiro registo da progressão de massa . . . . .	65
22	Micrografias electrónicas da superfície da fibra verde . . . . .	70
23	Micrografias electrónicas da superfície da fibra verde . . . . .	71

## Lista de abreviações e símbolos

ATR – Reflexão Total Atenuada . . . . .	36, 42
ABS – Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno . . . . .	i, iii, 36, 37, 57–61, 68–71, 73, 75–77
DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento . . . . .	36, 39, 41, 59, 75
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier . . . . .	36
PA6 – Poli(Amida) 6 . . . . .	45
PAN – Poli(Acrilo Nitrilo) . . . . .	24–27
PBT – Poli(butileno tereftalato) . . . . .	35, 37, 49, 57
PC – Poli(Carbonato) . . . . .	35, 37, 48, 49, 57, 77
PE – Poli(Etileno) . . . . .	28
PEG – Poli(Etileno Glicol) . . . . .	28
PEO – Poli(Óxido de Etileno) . . . . .	28, 29
PET – Poli(etileno tereftalato) . . . . .	28, 30
PHB – Poli(Hidroxibutirato) . . . . .	36, 37, 54, 55, 75
PLA – Poli(Ácido Láctico) . . . . .	28, 29, 36, 37, 55, 58–60, 75
PMMA – Poli(Metil Meta-Acrilato) . . . . .	36, 37, 50–52, 54, 57, 58, 75
PP – Poli(Propileno) . . . . .	28, 45
SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento . . . . .	31, 69, 76, 77
SOHIO – <i>Standard oil of Ohio company</i> . . . . .	25
TGA – Análise Termogravimétrica . . . . .	i, iii, 36, 41, 72, 73, 76
D – Diâmetro . . . . .	30, 32, 47
$D_{med}$ – Diâmetro médio . . . . .	45, 70, 71, 102, 111
$D_{Max}$ – Diâmetro máximo observado . . . . .	45, 102, 111
F – Força . . . . .	64, 65
$R^2$ – Coeficiente de determinação . . . . .	73
E – Módulo de elasticidade . . . . .	32
m – Massa . . . . .	64, 65
$\dot{m}$ – Escoamento mássico . . . . .	64, 65
$\sigma^2$ – Desvio padrão . . . . .	70, 71
$\sigma$ – Resistência à tracção . . . . .	32
$\epsilon$ – Elongamento à rotura . . . . .	32
n – Número de buracos de uma dada fieira . . . . .	30
$v_T$ – Velocidade de aquecimento na termoestabilização . . . . .	30, 31, 36, 38, 76

$v_C$ – Velocidade de aquecimento na carbonização . . . . .	32, 72
$t$ – Tempo . . . . .	64, 65
$T_g$ – Temperatura de transição vítrea . . . . .	29, 31, 39, 40, 45, 60, 68, 75, 77
$T_m$ – Temperatura de fusão . . . . .	60
$T_{ext}$ – Temperatura de extrusão . . . . .	30
$T_{Max}$ – Temperatura máxima do processo . . . . .	31, 32
$T_s$ – Temperatura de secagem . . . . .	29
$t_{iso}$ – Tempo em condição isotérmica . . . . .	31, 32
$t_s$ – Tempo de secagem . . . . .	29



# Introdução

A lenhina é um dos três principais polímeros\* que constituem a madeira. Trata-se de uma fonte de carbono macro-molecular orgânico e renovável, que apresenta uma estrutura química aromática. Teoricamente pode ser utilizada como precursora de fibras de carbono, em alternativa aos principais precursores correntes deste tipo de fibra que são derivados de combustíveis fósseis.

Num contexto ecológico e de distribuição geográfica de recursos há que ter em conta que as reservas de petróleo estão localizadas em áreas específicas, e as suas dimensões não são todas iguais entre si. Isto restringe a exploração e comércio deste material, algo que não é tão prevalente num recurso mais comum e com distribuição natural quase universal como a madeira.

A aplicação de novos precursores ou modificações aos métodos produtivos correntes incorre em certas limitações. Existe resistência industrial em alterar os meios de produção, porque novas tecnologias requerem, no mínimo, investimento no seu conhecimento, quando já existem produtos, procura e produção economicamente viável. Isto é particularmente agravado no exemplo das fibras de carbono de precursores alternativos quando as suas propriedades são inferiores aquelas em produção corrente.

Em contra-ponto, a lenhina processada existe em grande volume com um custo associado reduzido, por ser um subproduto desvalorizado da indústria de pasta de papel. Além disso o seu processamento pode ser feito com técnicas relativamente pouco dispendiosas, e contorna problemas associados aos derivados do petróleo, nomeadamente, flutuações de preço derivadas da especulação e eventual escassez.

---

\* Define-se aqui um polímero como um material composto por macro-moléculas constituídas de unidades repetitivas de massa molecular inferior - os monómeros - com uma dimensão tal que as suas propriedades não são afectadas pela perda de uma destas unidades.



# Motivação

A procura de novos precursores de fibra de carbono justifica-se num contexto em que a produção de compósitos é a resposta comum aos requisitos emergentes de novas aplicações. Como o principal material de reforço mecânico dos compósitos modernos é a fibra de carbono, qualquer via que permita aumentar a sua produção é vista como desejável.

Nestes termos o projecto *ValorNature* insere-se na promoção de actividades de investigação e desenvolvimento para valorizar recursos do sector primário na região europeia. Em particular, com a transformação desses recursos em novos materiais para os sectores automóvel, mobiliário, arquitectura, construção naval e aeronáutica.

O projecto promove a utilização dos recursos nativos de fontes renováveis, que se podem considerar como “novas”, com a intenção de transformar resíduos em recursos. O foco em materiais provenientes da agricultura e da floresta faz-se tendo em vista a criação de conhecimento técnico e científico no domínio de materiais sustentáveis.

# Objectivos

Analisar uma lenhina previamente purificada resultante do processo produtivo de pasta de papel da técnica *kraft*. Em particular realizar a sua análise térmica e química, para determinar as condições de processamento aplicáveis por extrusão e avaliar a necessidade de utilização de mecanismos de plasticização.

Estudar a processabilidade de uma fibra de lenhina e a sua estabilização, no sentido de avaliar a capacidade da utilização da fibra verde obtida como precursora de fibra de carbono.



# Estrutura

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. O Capítulo 1 apresenta um estado da arte que enquadra a literatura científica corrente com o material e processamento aplicado. A revisão bibliográfica encontra-se dividida em quatro secções, cada uma com um número de subsecções relativas a cada um dos temas. A Secção 1.1 é relativa à lenhina no seu estado natural, a sua origem (Secção 1.1.1), síntese (Secção 1.1.2), presença e principais características (Secção 1.1.3), bio-degradação (Secção 1.1.4) e a classificação da lenhina pelo tipo de madeira (Secção 1.1.5). Segue-se a Secção 1.2 sobre o papel da lenhina na indústria de pasta de papel. Com uma contextualização geral do que são técnicas mecânicas (Secção 1.2.1), para as diferenciar das químicas (Secção 1.2.2), que são desenhadas para degradar artificialmente a lenhina, e de onde ela é tipicamente obtida. Por fim, faz-se uma síntese dos impactos transformativos gerais destes processos químicos na lenhina (Secção 1.2.3). A Secção 1.3 fornece um resumo das estruturas carbónicas relevantes às fibras de carbono (Secção 1.3.1), os três principais precursores de fibra de carbono (Secção 1.3.2) comerciais, e o seu processamento tanto na extrusão (Secção 1.3.3) e como nos seus tratamentos térmicos (Secções 1.3.4 e 1.3.5). Por fim, a Secção 1.4 refere-se ao tratamento de lenhina usando métodos inspirados no processamento de fibra de carbono tradicional para a lenhina. Contudo, a proveniência deste precursor da indústria de pasta de papel, requer que ele seja purificado (Secção 1.4.1) seguido, em geral, de um pré-tratamento (Secção 1.4.2) antes de se iniciar o seu processamento por extrusão (Secção 1.4.3). Uma vez obtida a fibra verde baseada na lenhina segue-se então a aplicação de tratamentos térmicos, com a termoestabilização oxidativa (Secção 1.4.4) e, finalmente, a carbonização (Secção 1.4.5). Esta secção termina com um sumário das propriedades gerais das fibras de carbono de ex-lenhina (Secção 1.4.6).

O Capítulo 2 apresenta os materiais utilizados (Secção 2.1) e a metodologia experimental adoptada principalmente para a caracterização térmica (Secção 2.2.1) e química (Secção 2.2.2). Além disso inclui a preparação da lenhina (Secção 2.2.4), mistura e extrusão com termoplásticos (Secção 2.2.5). Por fim, descreve-se o equipamento utilizado para a produção de fibra verde (Secção 2.2.7), termoestabilização preliminar (Secção 2.2.9) e a sua caracterização (Secções 2.2.1 e 2.2.10). Os resultados obtidos encontram-se no Capítulo 3.

Seguem-se as conclusões relevantes à parte experimental no Capítulo 4, e por fim, as sugestões para a continuação desta investigação no Capítulo 5. Existe também informação extra, tanto experimental como teórica, que pode ser encontrada nos Anexos.



# 1 Revisão bibliográfica

## 1.1 Lenhina

A primeira referência à lenhina e a atribuição do seu nome, cuja raiz é a palavra *lignum* (madeira em latim), encontra-se no seguinte excerto, escrito nos meados do século XIX:

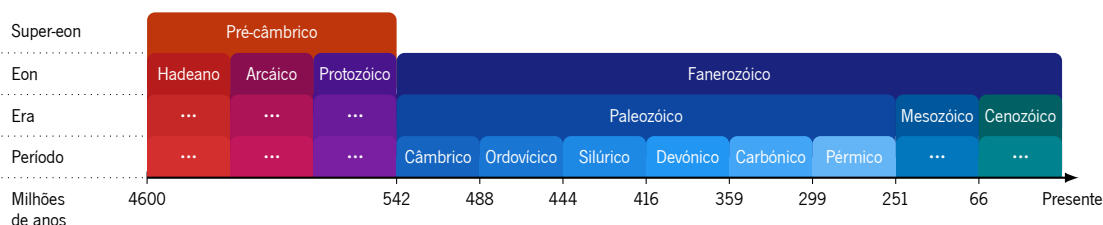
‘Lignine, Ligneaux Fourcroy, Bois Thomps. (Lignina)’ fibrosa, insípida, insolúvel na água e no álcool; solúvel em detergentes ligeiramente básicos; precipita-se em ácidos; destilada sobre a chama nua; larga bastante carbono; tratada em ácido nítrico larga muito carbono; é a base de todos os corpos lenhosos.

-- Augustin Pyramus de Candolle[1]

O início da citação não se encontra traduzida, porque a única parte relevante é a atribuição do nome (lignine/lignina), inserida no meio de uma classificação botânica criada por Candolle, que no presente, é críptica. Em contraste, o resto do parágrafo contém uma lista de várias características da lenhina que é consistente com o comportamento descrito na literatura e ao longo desta dissertação.

### 1.1.1 Evolução

A síntese da lenhina está relacionada com as primeiras plantas terrestres, cujos antepassados eram oriundos dos oceanos. Para perceber as etapas mais importantes do seu desenvolvimento é necessário ter em conta a terminologia associada ao tempo geológico, em particular como está representado na Figura 1, e alguns dos respectivos eventos associados. As divisões do tempo geológico representam-se numa série de intervalos temporais, intercalados por eventos de extinção em massa.



**Figura 1:** Esquema do tempo geológico com ênfase no paleozóico e respectivos períodos[2].

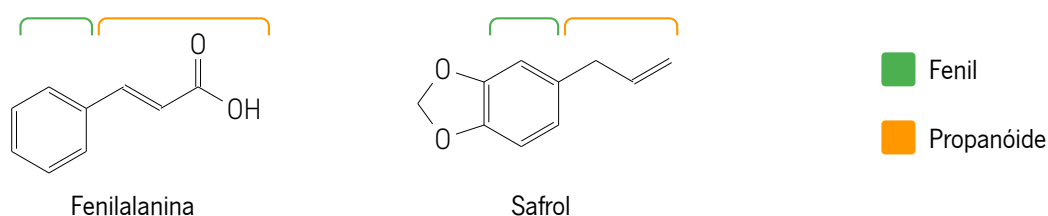
Pode-se argumentar que os eventos relevantes à evolução da lenhina começaram no Câmbrico. Os antepassados das plantas terrestres neste passado remoto foram sujeitas às seguintes pressões

evolutivas:

1. A retirada do seu suporte hidrostático com a exposição a um meio não-aquático[3], relacionado com a eventual descida do nível médio do mar[4, 5].
2. A exposição à radiação UV[6] dada a inexistência da camada de ozono[7, 8].

A resposta evolutiva, devido à hostilidade do meio terrestre, levou várias dezenas de milhões de anos e deu-se pela expansão de metabolismos secundários pré-existentes. Nomeadamente a síntese da celulose como reforço mecânico principal[6, 9], e a produção de fenilpropanóides, que eventualmente evoluíram na lenhina, inicialmente como absorvedores de UV[3, 6].

Os fenilpropanóides relevantes à lenhina são compostos orgânicos sintetizados a partir dos aminoácidos fenilalanina e tirosina. Têm este nome porque são constituídos por um grupo fenil e uma pequena ramificação alifática com três carbonos - com estrutura similar ao propeno ( $C_3H_6$ ) - como mostra a Figura 2.



**Figura 2:** Exemplos de fenilpropanóides.

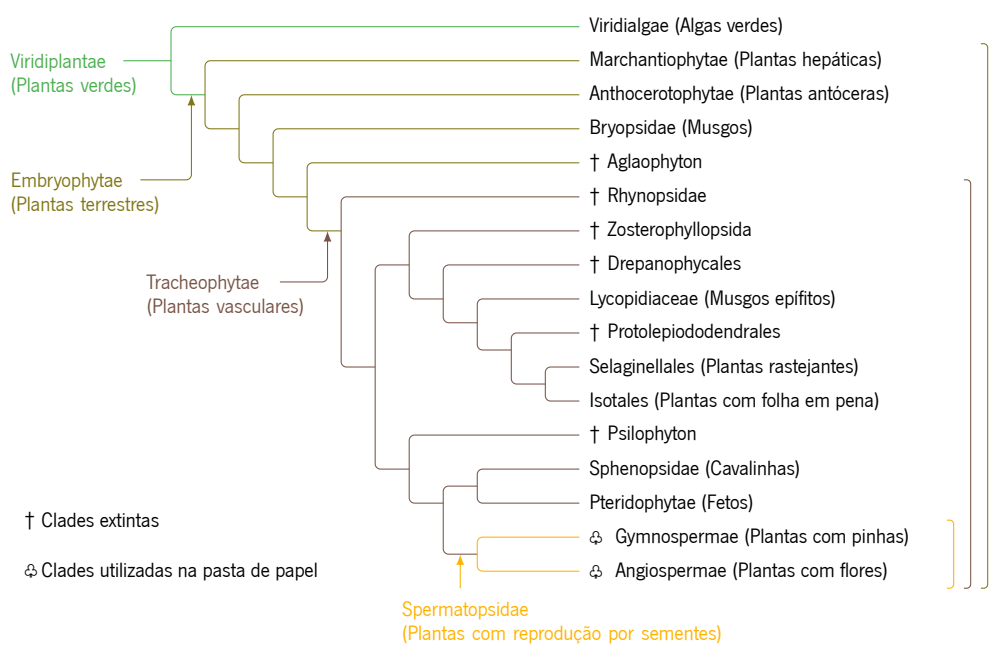
Há aproximadamente 430 milhões de anos, no final do Silúrico, dá-se a convergência das duas respostas evolutivas mencionadas nas paredes celulares modernas. Estas estruturas passam a ter um papel de reforço mecânico distribuído entre a matriz de lenhina e hemicelulose e as micro-fibrilas de celulose[6, 10]. Isto permitiu o aparecimento das plantas terrestres pioneiras, e com elas as primeiras madeiras.

Nos milhões de anos seguintes surge um grupo relevante das plantas terrestres, as traqueófitas ou plantas vasculares. Estas são, por definição, a clado de plantas produtoras de lenhina. São diferenciadas por conterem floemas e xilemas[11–13], estes últimos são tecidos lignificados capazes de conduzir água, nutrientes e minerais pelo organismo. Um cladograma que ilustra estas subdivisões da evolução das plantas vasculares está representado na Figura 3.

As plantas com reprodução por sementes por intermédio de pinhas, as gimnospérmicas, apareceram no Carbónico, que viriam mais tarde a ser o principal filo de plantas do Mesozóico[14, 15], a era seguinte, geralmente reconhecida e marcada pelos dinossauros.

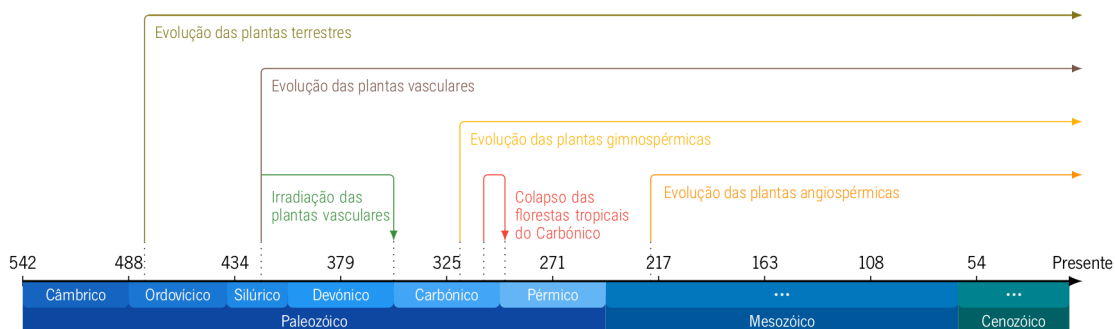
As principais transformações da síntese da lenhina nas plantas ocorreram no Paleozóico. Isto não





**Figura 3:** Cladograma das plantas verdes.

significa que nas eras seguintes não ocorreram transformações significativas, porque o colapso das florestas tropicais na transição do Carbónico-Pérmico, deu origem a ambientes áridos[16, 17], ou seja, em certa medida o oposto do que existira antes. Estas condições persistiram até ao início do Mesozóico, e foi nestes ambientes secos que evoluíram os antepassados das plantas de reprodução por flor[17], que eventualmente, ultrapassam as gimnospérmicas, nos últimos 80 milhões de anos, como a clado predominante de plantas[18]. A Figura 4 esquematiza e sumariza os eventos referidos até agora.



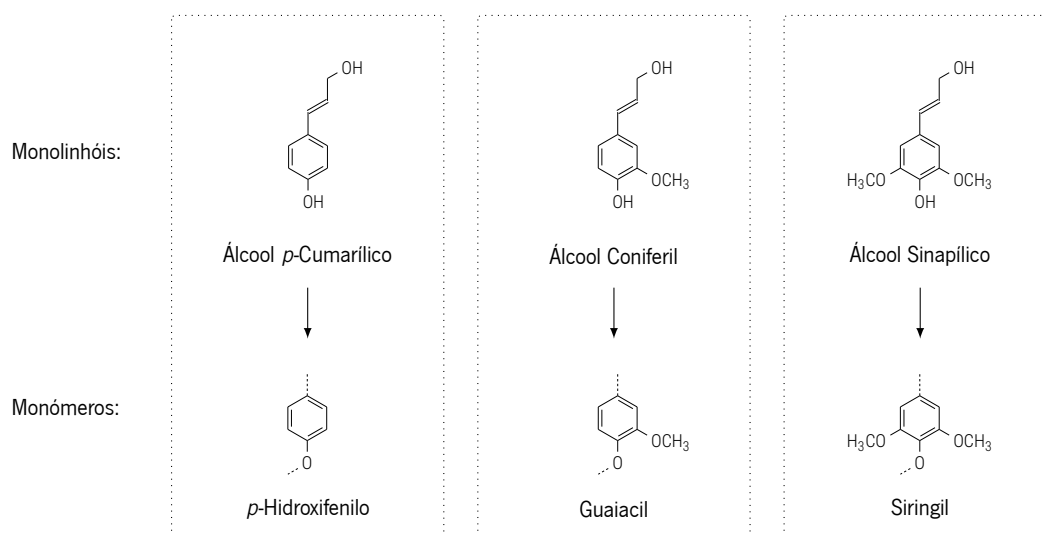
**Figura 4:** Diagrama com os principais eventos biológicos no Fanerozóico.

### 1.1.2 Síntese biológica e estrutura química

A lenhina é produzida biologicamente em duas etapas principais: a síntese dos monolinhões dentro da célula e a polimerização destes na parede celular[3, 19, 20].

A lignificação, o nome dado à sua polimerização, parte de três precursores directos, os monolinhões,

que são três álcoois, todos eles fenilpropanóides\*. No fim da polimerização os monolinhóis: álcool coniferil, álcool para-cumarílico e álcool sinapílico[20, 22] formam respectivamente três monómeros na estrutura da lenhina: para-Hidroxifenilo, Guaiacil e Siringil, como se pode ver na Figura 5.



**Figura 5:** Moléculas precursoras da lenhina e respectivos monómeros.

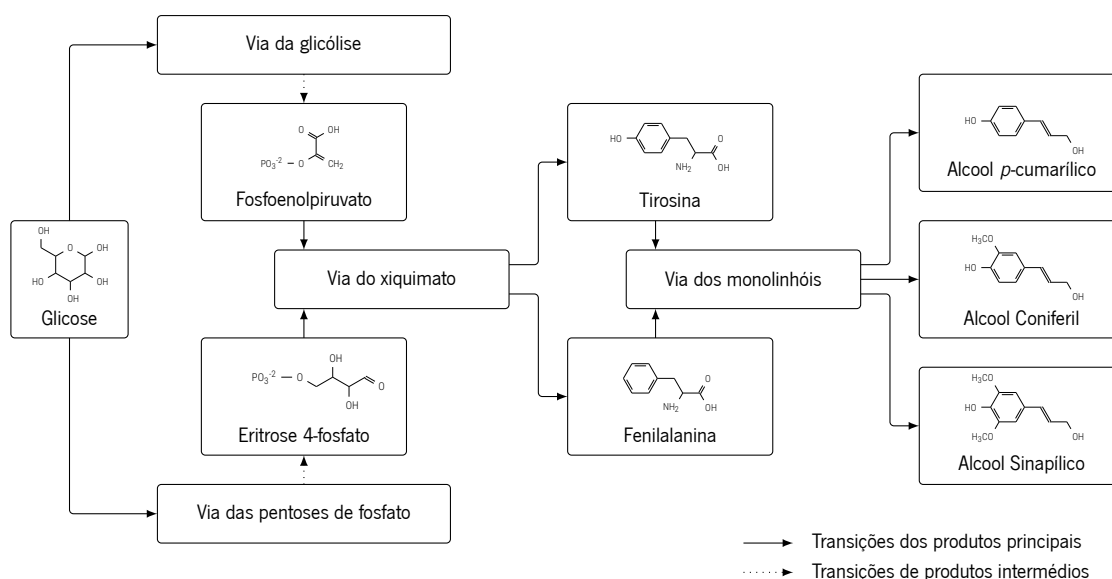
A distinção entre os três monolinhóis, e os monómeros respectivos, é feita pelo o número de grupos metoxilo (OCH<sub>3</sub>), de dois a zero, que cada um tem, ou seja, o seu grau de metoxilação. Isto demonstra que se pode definir a lenhina como um bio-hetero-polímero.

Para sintetizar a lenhina é necessário desencadear a via dos monolinhóis. Para isso é preciso que exista tirosina e fenilalanina, que provém da via do xiquimato[20]. Este processo metabólico central depende de duas rotas metabólicas elementares, a glicólise e a fase não-oxidativa pentoses de fosfato. A Figura 6 apresenta um diagrama que sumariza todas estas etapas da síntese<sup>†</sup>.

Após o transporte dos álcoois para a parede celular, inicia-se a lignificação[19] por uma proteína que remove o hidrogénio do grupo hidroxilo, e assim cria um radical livre[20]. Por efeito de ressonância o radical desloca-se ao longo da estrutura química do monolinhol, até se juntar a outro nas mesmas condições. A primeira linha da Figura 7, mostra os exemplos de ressonância possíveis com um R e um número atribuído de forma arbitrária. Sempre que ocorre a união de duas destas moléculas radicalizadas na posição dos electrões desemparelhados, elas estabilizam[20, 24], isto implica que para a polimerização continuar é necessário a introdução de novos radicais externos à macro-molécula já formado, ou seja, requer nova acção proteica.

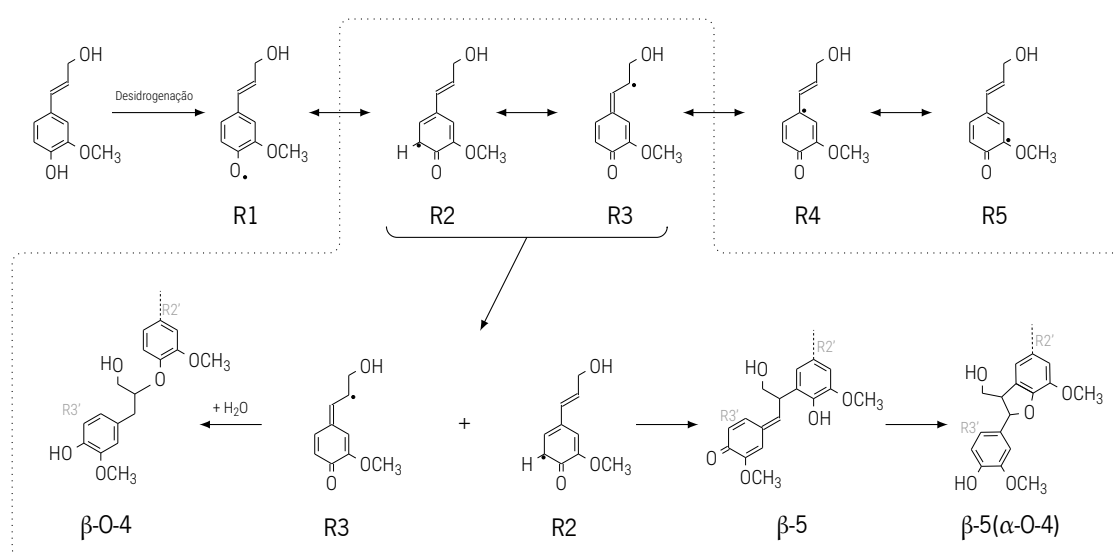
\* Note-se que a lenhina não é um fenilpropanóide, apesar de ser derivada deles[20, 21].

† As composições químicas apresentadas estão conforme a representação instável das moléculas, que é a que existe durante as reacções dentro as vias metabólicas. A composição estável tem mais dois hidrogénios para neutralizar o fosfato[23].



**Figura 6:** Metabolismos da síntese dos precursores da lenhina[19, 20, 23].

Este processo de polimerização revela uma das peculiaridades da complexidade da lenhina. A existência de co-polímeros, mesmo com três monómeros, não é uma raridade, o polímero sintético ABS, é um exemplo com produção à escala industrial. Se por um lado um ABS é relativamente complexo face a uma poliolefina devido à sua diversidade de unidades repetitivas, partilha a sua simplicidade nas ligações entre monómeros, feitas com ligações covalentes simples C-C. Em contraste, os monolinhóis ao polimerizarem não se unem de forma uniforme, nem por um único tipo de ligação covalente, porque dependem das ligações possíveis resultantes do efeito de ressonância e da posição dos electrões desemparelhados. Isto resulta na formação das unidades inter-monoméricas.

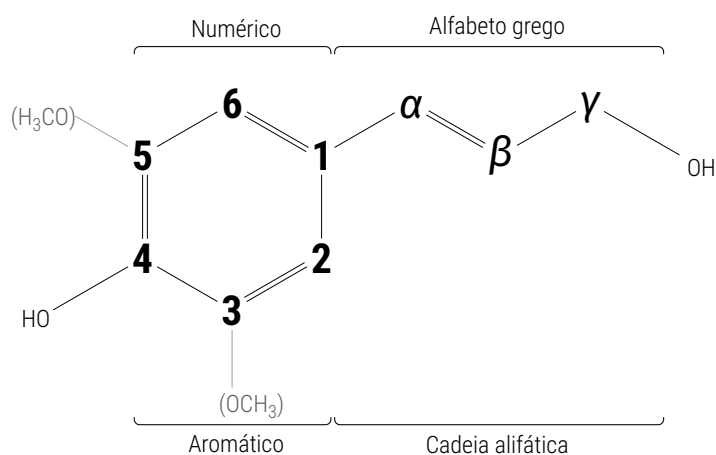


**Figura 7:** Deslocações dos radicais por ressonância e possíveis unidades resultantes[24].

Para compreender estas unidades inter-monoméricas, é pertinente recorrer à nomenclatura associ-

ada, representada na Figura 8. Por uma ordem específica atribuem-se números e letras gregas aos carbonos de um monolinhol. O número 1 é atribuído ao carbono aromático que está ligado à cadeia alifática. Ao grupo hidroxilo está associado o quarto carbono. Os restantes carbonos seguem uma numeração no sentido dos ponteiros do relógio. Por fim as letras  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  representam por ordem, o primeiro, segundo e terceiro carbono da cadeia propanóica adjacente ao carbono 1\*.

Com isto em mente pode-se então analisar a segunda linha da Figura 7, onde estão representados três exemplos - dois simples e outro mais complexo - que podem resultar da mesma combinação inicial de dois tipos de ressonância diferentes.



**Figura 8:** Nomenclatura da estrutura química um monolinhol.

Antes de se avançar ainda mais dentro das unidades inter-monoméricas, convém fazer alguns apontamentos:

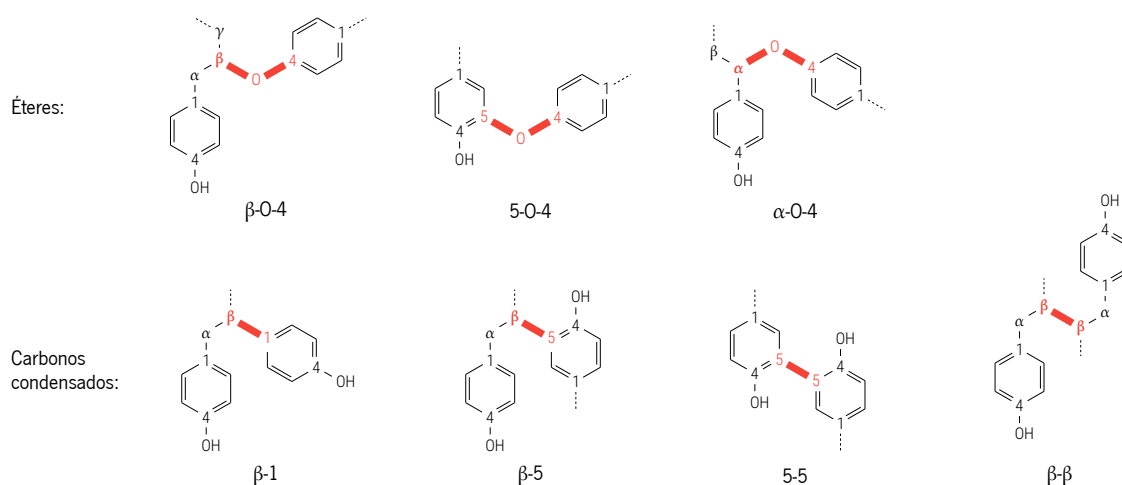
1. As unidades inter-monoméricas na sua forma mais simples podem ser classificadas em dois tipos: Ésteres (C-O-C) e carbonos condensados (C-C).
2. Se existem unidades simples, também há complexas, que são a conjugação de duas ou mais simples.
3. Qualquer uma destas unidades tem um nome químico característico, mas por uma questão de brevidade são normalmente só referidas pela alfabetização e/ou numeração relevante às ligações em análise.
4. A contagem de qualquer ligação define-se sempre pelo número mais elevado possível de ambos os monómeros.

Pode-se então analisar a Figura 9 que identifica as principais unidades inter-monoméricas simples que existem na lenhina<sup>†</sup>. A unidade mais comum na lenhina presente na madeira é a  $\beta$ -O-4, que

\* Note-se que neste documento a numeração/alfabetização em vez de estar subjacente aos carbonos, como é típico, estes são esquematicamente colocados na posição do carbono respectivo

† Convém apontar que com uma vista pedânica a nomenclatura devia referir os carbonos do segundo monómero

representa entre 48 a 60 % do total das unidades inter-monoméricas[20, 25]. Esta unidade é importante porque, sendo um éster, é relativamente fácil de clivar. É por reacção destas ligações que se baseiam os mecanismos de degradação biológica e artificial da lenhina.



**Figura 9:** Principais unidades inter-monoméricas simples.

### 1.1.3 Incidência e características nativas

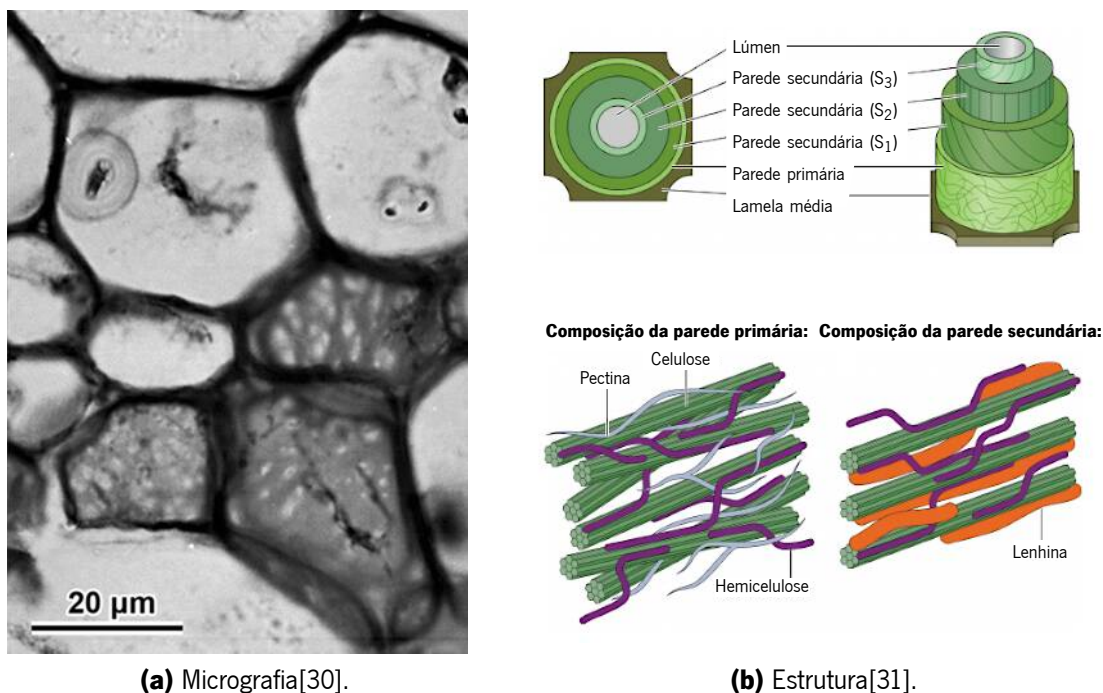
A lenhina existe como parte da ligno-celulose - o micro-compósito composto por celulose, lenhina e hemicelulose que existe nas paredes celulares secundárias das plantas lenhosas[20] - cuja principal representação macroscópica é a madeira.

A Figura 10 (a) mostra uma imagem microscópica de uma célula lenhosa, e a Figura 10 (b) o respectivo esquema da estrutura da parede celular primária e secundária. A dimensão das paredes celulares secundárias é tal que representa praticamente toda a parede celular observável neste tipo de células. Esta estrutura concentra a maioria da massa dos produtos da foto-síntese[26], ao ponto que a ligno-celulose representa a maioria da bio-massa das plantas vasculares, e as árvores por si só representam 80 % da biomassa terrestre[20, 27, 28]. Isto implica que a ligno-celulose, e por consequência, a madeira, é um dos materiais mais abundantes na superfície da Terra, o que se reflecte na sua utilização por seres humanos desde a pré-história até ao presente[29].

Dada a quantidade de ligno-celulose produzida por organismos na Terra, verifica-se que a celulose é o polímero predominante, seguido da lenhina, que por ser derivada de fenilpropanóides[19], é então o polímero aromático mais comum.

Existe uma distinção geral entre as florestas nativas dos dois hemisférios, onde no norte tendem a

(esta distinção é arbitrária) com apóstrofo(s), ou seja:  $\beta$ - $\beta'$  ou  $\beta$ -O'-4'. Isto é ignorado por conveniência.



**Figura 10:** Micrografia e esquematização estrutural das células lenhosas.

ser constituídas por gimnospérmicas e no sul angiospérmicas, como se pode ver na Tabela 1. Isto implica que uma lenhina proveniente do hemisfério norte e de uma espécie nativa, pode-se assumir que ela provenha de espécies gimnospérmicas, e angiospérmicas quando provenientes do sul.

A lenhina na sua forma nativa apresenta uma mistura de aromáticos com cadeias alifáticas, ligações éter e carbonos, forma uma estrutura tridimensional reticulada em teia, com distribuição aparentemente aleatória destes elementos estruturais[20, 32]. Tem ainda a particularidade de ser um dos raros polímeros racémicos[19, 32–34], o que significa que tem os enantiómeros esquerdo e direito em proporções idênticas.

**Tabela 1:** Distribuição das duas clados de spermatopsidas pelas florestas[35].

Região	Gimnospérmicas [% regional]	Angiospérmicas [% regional]	Gimnospérmicas [% total]	Angiospérmicas [% total]
África	1,8	98,2	0,2	10,9
América central	39,5	60,5	1,5	2,3
América do norte	69,5	30,5	30,5	13,4
América do sul	2,4	97,6	0,8	32,0
Ásia	20,4	79,6	5,0	19,5
Europa	65,6	34,4	8,2	4,3
ex-URSS	79,6	20,4	53,0	13,6
Oceânia	16,7	83,3	0,8	4,0

Independentemente da origem, a lenhina, devido à sua química, fornece uma série de funções aos vários níveis de estruturas associadas a estas, desde o nível microscópico nas paredes celulares, até ao macroscópico, na madeira:

1. Impermeabiliza as paredes celulares ao ponto destas serem hidrofóbicas. Isto é particularmente importante nos xilemas que são os veios dedicados ao transporte de água proveniente do solo, tanto que é a função principal da lenhina nas plantas vasculares que não produzem madeira[32].
2. No seu estado natural é insolúvel em água[36].
3. À semelhança dos fenilpropanóides de onde é derivada absorve radiação UV[6].
4. Devido à sua complexidade química fornece boa resistência a agentes biológicos, porque não é susceptível aos processos de bio-erosão e bio-degradação comuns[22, 32].
5. A lenhina funciona como uma matriz, que a nível mecânico fornece a resistência à compressão. Isto é relevante a nível biológico porque é o que permite às árvores terem resistência à gravidade e por isso formarem troncos de dimensões consideráveis, o que permite que as folhas tenham uma exposição eficiente à luz solar para conseguir realizar a foto-síntese[32].

Note-se por fim, como mais uma nota na diferenciação da madeira e respectivos componentes, que nem todas as células de uma planta vascular tem paredes celulares secundárias, já que estas são normalmente cingidas às células dos tecidos que precisam de transportar água ou aquelas que necessitam de reforço mecânico[20].

#### **1.1.4 Bio-degradação**

A madeira é um compósito poroso e por isso permite um acesso relativamente fácil dos micro-organismos, e pode-se assumir por isso que tem uma bio-degradação fácil. Contudo a uma escala microscópica existe uma perspectiva diferente, porque aí a existência de estruturas lignificadas revelam-se como uma barreira aos mecanismos de degradação e erosão da maioria dos organismos[37].

Ao contrário da celulose e hemicelulose, a lenhina é resistente à hidrólise em condições naturais. Isto é relevante porque é através deste tipo de reacção que a maioria dos seres vivos degradam polímeros[38]. Logo, que para um organismo poder degradar lenhina, este tem de ter mecanismos especializados para esse efeito. A Tabela 2 mostra que a lenhina é o polímero energeticamente mais rico da ligno-celulose, contudo devido à sua complexidade e resistência química, a sua bio-degradação é menos comum que a dos dois polissacarídeos que coexistem com ela na madeira.

Os dois tipos mais comuns de fungos que atacam a madeira revelam as suas capacidades de degra-

**Tabela 2:** Valor energético da ligno-celulose[35].

<b>Conteúdo energético</b>	<b>Celulose</b>	<b>Lenhina</b>	<b>Hemicelulose</b>
Absoluto [ $\text{MJ kg}^{-1}$ ]	16,5	20,4	13,9
Relativo à celulose [%]	100	124	84

dação dos respectivos substratos da ligno-celulose pela sua cor. Os fungos de podridão castanhos degradam completamente os polissacarídeos, mas só são capazes de degradar parcialmente a lenhina[37–39], como se pode ver na Figura 11 (a). Por outro lado, os fungos de podridão branca, como o nome indica, esbranquiçam a madeira, porque neste caso não deixam lenhina residual para lhe fornecer essa cor[22, 38, 39], e um exemplo pode ser visto na Figura 11 (b).

Há que ter em conta, que a lenhina que existe nativamente nas plantas vasculares não é igual e nem tem o mesmo comportamento daquela que resulta da produção de pasta de papel - a lenhina processada - porque esta última foi exposta a uma série de reacções que lhe provocam alterações químicas. Aqui aponta-se um paralelo com os agentes fúngicos de degradação, porque a lenhina é nativamente branca ou incolor[20]. Isto indica que a lenhina processada, à semelhança do que observa na Figura 11 (a), sofreu alterações químicas.



**(a)** Podridão castanha.



**(b)** Podridão branca.

**Figura 11:** Madeira atacada por degradação fúngica.

### 1.1.5 Classificação

A classificação da lenhina segue um modelo histórico da diferenciação geral do tipo de madeira de onde ela foi obtida. Esta distinção já tem sido feita de forma implícita desde da Secção 1.1.1, que se traduz de forma explícita em: a madeira das espécies da clado angiospérmica é dura (*hardwood*), e das gimnospérmicas é macia (*softwood*).



Estas classes têm distinção funcional, imediatamente porque contêm percentagens diferentes entre os três polímeros principais, como se pode ver na Tabela 3, mas também da lenhina em si. As duas classes apresentam diferentes graus de reticulação[40], unidades inter-monoméricas e ramificação[32], que são consequência da disparidade das concentrações monoméricas, que está resumida na Tabela 4.

**Tabela 3:** Variação dos componentes da ligno-celulose por tipo de madeira[41].

<b>Classificação</b>	<b>Celulose [%]</b>	<b>Lenhina [%]</b>	<b>Hemicelulose [%]</b>
<i>Hardwood</i>	43,6 ± 4,4	24,7 ± 3,0	24,6 ± 4,6
<i>Softwood</i>	38,7 ± 2,6	28,6 ± 1,8	25,3 ± 2,4

Também se pode incluir um terceiro grupo, as ervas[20, 22], cujo processamento está associado à produção de papel sem madeira (*wood-free*). Isto é possível porque as ervas são também plantas vasculares, tanto que são uma sub-divisão das angiospérmicas, a família *Poaceae*. Este grupo não é definido como *hardwood*, porque não produz madeira, mas esta não é a única razão porque tem a sua própria classificação, já que a lenhina proveniente de ervas tem uma composição mais variada que as outras duas classes, como se pode ver na Tabela 4.

**Tabela 4:** Variação monomérica entre as diferentes classes[22].

<b>Classe</b>	<b>p-Hidroxifenil [%]</b>	<b>Guaiacil [%]</b>	<b>Siringil [%]</b>
<i>Hardwood</i>	0 - 8	25 - 50	46 - 75
<i>Softwood</i>	< 5	> 95	≈ 0
Erva	5 - 33	33 - 80	20 - 54

Note-se que a designação de madeira dura ou macia é um termo histórico que pode ser redefinido em relação à sua biologia e química, e na prática não reflecte a rigidez real que a madeira tem[35]. Existem exemplos de espécies com madeiras designadas como macias que na realidade são mais rígidas que as madeiras designadas como duras.

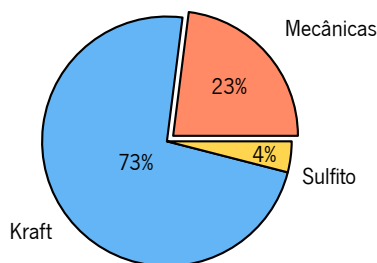
## **1.2 Lenhina no processamento de pasta de papel**

A produção industrial de papel faz-se com em duas fases: a produção de pasta de papel e a transformação desta no produto final, o papel[42, 43]. O processamento de papel, que basicamente só envolve a celulose, é irrelevante ao estudo da lenhina. Contudo a produção da pasta de papel está intrinsecamente relacionada com ela, porque recorrem-se a mecanismos de delignificação artificiais, para se obterem as fibras de celulose que se encontram dispersas na matriz ligno-celulósica[42].

### 1.2.1 Técnicas mecânicas

As técnicas puramente mecânicas produzem uma pasta que resulta directamente da trituração e abrasão da madeira[42, 44]. Como não envolve um processo de delignificação obtém-se a celulose misturada com as *fines*, que representam todos os restantes componentes da madeira[42]. O papel resultante tem qualidade inferior ao obtido por técnicas químicas, o que explica a sua prevalência, como se regista na Figura 12\*.

A trituração da madeira é o primeiro passo universal a todas as técnicas de pasta de papel, sejam químicas ou mecânicas. Este procedimento por si só tem consequências na química dos constituintes poliméricos da madeira, principalmente promove rotura das fibras de celulose e a cisão das ligações  $\beta$ -O-4 na lenhina.



**Figura 12:** Distribuição das principais técnicas de pasta de papel[45].

### 1.2.2 Técnicas químicas

Nas técnicas químicas recorrem-se a reagentes químicos em soluções aquosas - os licores de cozedura - para promover a delignificação da ligno-celulose[42, 46] dentro de caldeiras pressurizadas numa determinada gama de temperaturas. A delignificação é na sua essência a degradação controlada da matriz ligno-celulósica, com vista à obtenção das fibras de celulose. As três técnicas mais relevantes ao estudo da lenhina e algumas das suas características estão descritas na Tabela 5.

A palavra *kraft* significa “força” em alemão, dinamarquês e sueco, e foi atribuída à técnica pelo químico Carl F. Dahl[46, 47]. Neste processo a solução química é o licor branco, cujos agentes químicos principais são o hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S)[46]. A cozedura faz-se a pressões à volta dos 800 kPa, onde ocorrem as reacções de delignificação, especialmente a despolimerização dos grupos  $\beta$ -O-4 por hidrólise alcalina[48], como se exemplifica na Figura 13.

Uma vez acabadas as reacções de delignificação são obtidos dois produtos da caldeira: as fibras

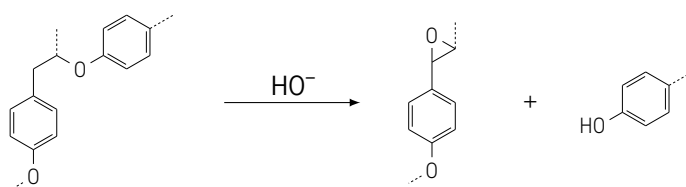
\* Note-se que os números das mecânicas incluem todas as técnicas primariamente mecânicas, ou seja, também aquelas que utilizam a sulfatação e aquecimento da madeira, ou ambas, referidas respectivamente como químico-mecânicas, termo-mecânicas e termo-químico-mecânicas[42].

**Tabela 5:** Características gerais das principais técnicas de pasta de papel químicas[47].

	<b>Kraft</b>	<b>Sulfito</b>	<b>Organosolv</b>
Introdução	1879	1866	1968
Reagentes	NaOH e Na <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e sais alcalinos	Solventes orgânicos
Ciclo de recuperação	Sim	Não	Sim
Matéria-prima	Todas as madeiras e ervas	Madeira dura e macia <sup>1</sup>	Madeira dura <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Espécies não-resinosas.

<sup>2</sup> A utilização em madeira macia e ervas requerem o uso de variantes especializadas.

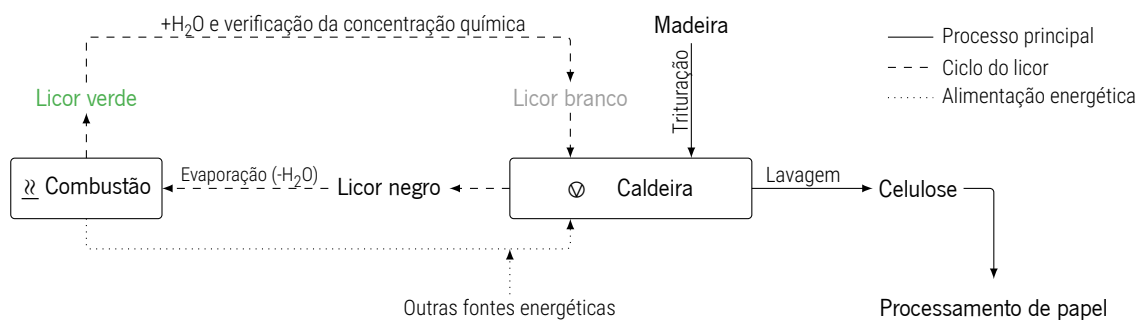
**Figura 13:** Clivagem da unidade β-O-4 por hidrólise alcalina[47, 48].

de celulose e o licor negro. O produto principal, a celulose, segue para um processo de lavagem e branqueamento, para eventualmente ser convertida em papel, enquanto o licor negro inicia o seu ciclo de recuperação.

O licor negro representa maioritariamente os reagentes do licor branco com a lenhina e hemicelulose dissolvidas[49]. Após sair da caldeira é aquecido para evaporar a água em excesso, de modo a permitir aumentar a sua concentração de “sólidos”, para o seu conteúdo energético ser mais adequado à incineração, o que permite fornecer alguma energia para o aquecimento das caldeiras\*, e após a lenhina e hemicelulose serem consumidas obtém-se o licor verde - o licor parcialmente recuperado[49] - necessita da reintrodução de água e verificação das suas concentrações químicas, para se obter novamente o licor branco. Todas estas etapas bem como um diagrama geral do processo encontra-se na Figura 14.

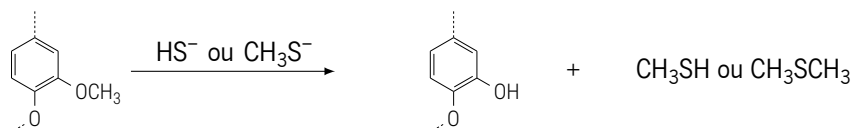
As fábricas deste tipo de técnica química são associadas a um odor característico, resultante de dois gases: o metilmercaptano (CH<sub>3</sub>SH) e o dimetilsulfureto ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)[48, 52]. Ao contrário das condições na natureza onde os grupos metoxilo da lenhina não são reactivos[53], nas condições da caldeira, a partir dos 110 °C iniciam-se reacções de decomposição, como as representadas na Figura 15, onde iões sulfeto reagem com os metoxilos e formam principalmente o metilmercaptano. Estas reacções são tanto mais intensas quanto maior o nível de sulficidade do licor branco, grau

\* O licor negro após a secagem, tem uma capacidade calorífica inferior à lenhina nativa, com um valor à volta dos 12 a 14 MJ mol<sup>-1</sup>[50]. Isto faz dele um combustível relativamente ineficiente que é incinerado em grande volume e complementado com combustíveis fósseis[51].



**Figura 14:** Esquema simplificado do processamento *kraft*.

de metoxilação dos monómeros da lenhina e as condições de pressão, temperatura e tempo da cozedura[52].

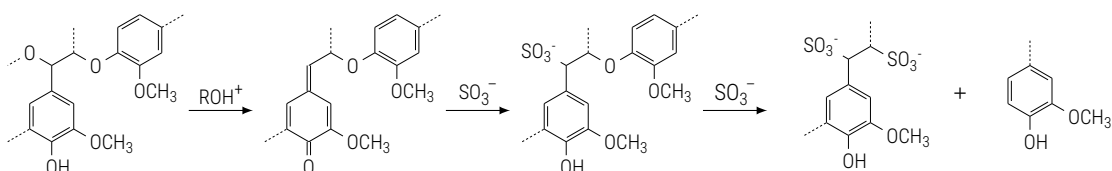


**Figura 15:** Decomposição dos grupos metoxilo no processamento *kraft*[48, 52].

O processamento por sulfito foi a técnica dominante desde dos meados do século XX até que na década de 1940 foi quase completamente substituída pela *kraft*, na sequência do desenvolvimento do ciclo de recuperação nesta última[46].

Ao contrário das outras técnicas, além dos reagentes do seu licor são adicionados vários sais alcalinos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  entre outros compostos como o  $\text{NH}_3$ [46]), para facilitarem a clivagem das ligações inter-monoméricas da lenhina e permitir a introdução de grupos sulfatados na sua estrutura de forma a solubilizá-la[47].

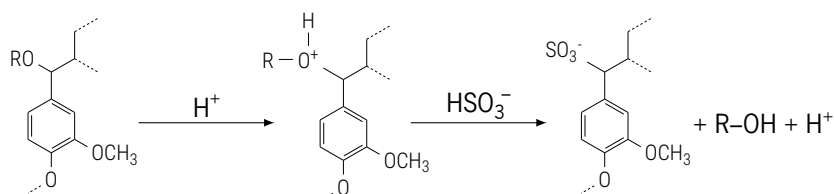
À semelhança do processamento *kraft* a delignificação dá-se também pelas unidades  $\beta$ -O-4. Um exemplo deste tipo de mecanismo reactivo está na Figura 16, que ao contrário da reacção equivalente na técnica anterior, envolve a acumulação do  $\text{SO}_3^-$  na estrutura de um dos monómeros.



**Figura 16:** Clivagem da unidade  $\beta$ -O-4 no processamento por sulfito[46, 48].

A incorporação de sulfitos na estrutura da lenhina não se limita pelas reacções consequentes das

clivagens, porque ocorre também mecanismos como a hidrólise ácida, como está representado na Figura 17. Em particular este tipo de reacções são auto-catalíticas, e por isso continuam até se esgotarem os iões bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ). Este é o mecanismo base para a produção dos ligno-sulfonatos[48], e a principal razão porque este processamento não permite um ciclo de recuperação[47]. Se os subprodutos directos dos reagentes do licor são sistematicamente acumulados à lenhina, estes não podem ser reutilizados.



**Figura 17:** Incorporação de óxido de enxofre na estrutura da lenhina em hidrólise ácida.

O processamento *organosolv* utiliza uma série de solventes orgânicos como reagentes de delignificação, onde o etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) é o mais prevalente. Os solventes têm um processo de recuperação relativamente simples por destilação, o que remove os problemas de poluição e consumo de água e libertação de gases associados ao processamento *kraft*[54]. Além das vantagens ambientais desta técnica, obtém-se lenhina com pureza superior às restantes técnicas, o que trás vantagens na subsequente valorização dela, já que a lenhina resultante tem mais grupos reactivos sem a acumulação de sulfitos[55]. As principais reacções nesta técnica estão representadas na Figura 18.

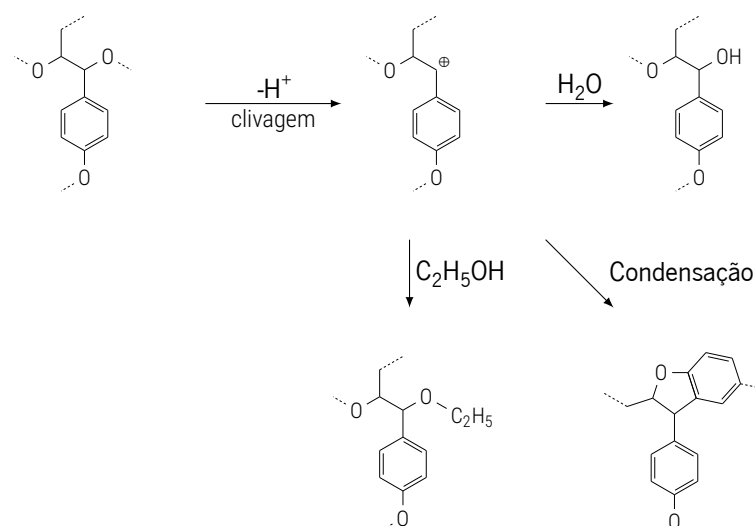
A grande diferença com as outra técnicas é que o licor orgânico ataca primeiro as estruturas  $\alpha$ -O-4, e só após estas passa a sua selectividade para as unidades  $\beta$ -O-4. A maioria da lenhina derivada de solventes orgânicos provém de duas variantes comerciais *Alcell* e *Organocell*[56], e por isso pode ser referida com estas designações em vez de lenhina *organosolv*<sup>\*</sup>.

### 1.2.3 Características após o processamento

A delignificação artificial não é o oposto da polimerização natural da lenhina, e por isso existe sempre algum nível de modificação química que ocorre na lenhina processada. Se é verdade que ocorre a reversão das ligações éter em grupos hidroxilo, que se reflecte na dissolução e solubilização da lenhina nos diversos licores, por outro lado, isso pode incluir a incorporação de grupos e elementos que nunca existiram previamente na lenhina.

Além disso, e em particular, a decomposição dos grupos metoxilo em *kraft* leva à formação de

<sup>\*</sup> Deve-se notar que a aplicação corrente da técnica *organosolv* não é a produção de pasta de papel, mas a síntese de bio-etanol. Isto deve-se principalmente ao facto que a obtenção de um combustível ser visto como mais rentável que a utilização de uma técnica de pasta de papel alternativa à *kraft*[57].



**Figura 18:** Principais reacções que ocorrem no processamento *organosolv*[54].

grupos hidroxilo, associados aos carbonos aromáticos 3 e 5, que só existiram antes da formação dos álcoois precursores, durante as rotas metabólicas da bio-síntese.

Independentemente do processo, ao existir a exposição da lenhina a meios básicos, ocorre a condensação entre carbonos[47], algo que é evidenciado porque as lenhinas sujeitas a estes fenómenos químicos tendem a ter a sua reactividade parcialmente mitigada[48].

Além do enxofre, também é possível que se observe a presença de cloro na lenhina *kraft*. Isto está relacionado com o branqueamento da pasta de papel, comum a esta técnica[58, 59]. Embora o branqueamento não ter qualquer relação com o licor negro, mas na prática há produtores que recorrem à mistura do líquido da lavagem com o licor negro[60], para aumentar a concentração de sólidos antes da incineração\*.

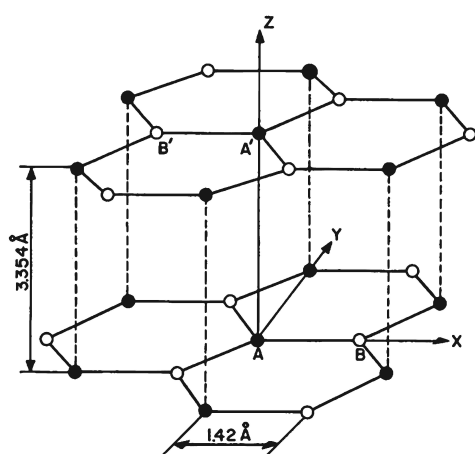
### 1.3 Fibras de carbono e o seu processamento tradicional

Uma fibra de carbono é um tipo de fibra particularmente reconhecida por apresentar propriedades mecânicas elevadas, especialmente face à sua reduzida massa volúmica[61] e por ter uma composição elementar, com pelo menos 92 % de carbono[62–64].

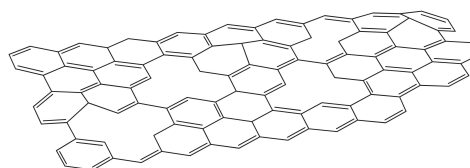
\* Como a escuridão da pasta está relacionada com a presença de *fines*, que neste caso pode ser celulose erodida pelos químicos da cozedura, ou resíduos da matriz ligno-celulósica, trata-se de um mecanismo de aproveitamento do seu potencial térmico destes compostos.

### 1.3.1 Estruturas associadas às fibras de carbono

A disposição dos átomos de carbono nestas fibras ocorre idealmente numa rede hexagonal que se estende por um plano[64], o que permite definir estas estruturas como exemplos macromoleculares[65]. Dado que as fibras de carbono são filamentos tridimensionais, as estruturas carbónicas não se limitam a um único plano bidimensional, mas sim a uma sucessão de planos paralelos que lhe dão volume[64]. A distância entre os carbonos, sejam inter ou intra-planares<sup>\*</sup>, só é uniforme na grafite<sup>†</sup>, logo as estruturas que se observam na realidade são menos irregulares o quão mais gráficas são, e mais irregulares à medida que afastam desta disposição, representada na Figura 19 (a). Estas irregularidades definem a turbo-estraticidade do material, fornece-se um exemplo planar na Figura 19 (b).



(a) Estrutura cristalina da grafite[62].



(b) Modelo de um plano turbo-estrático[63].

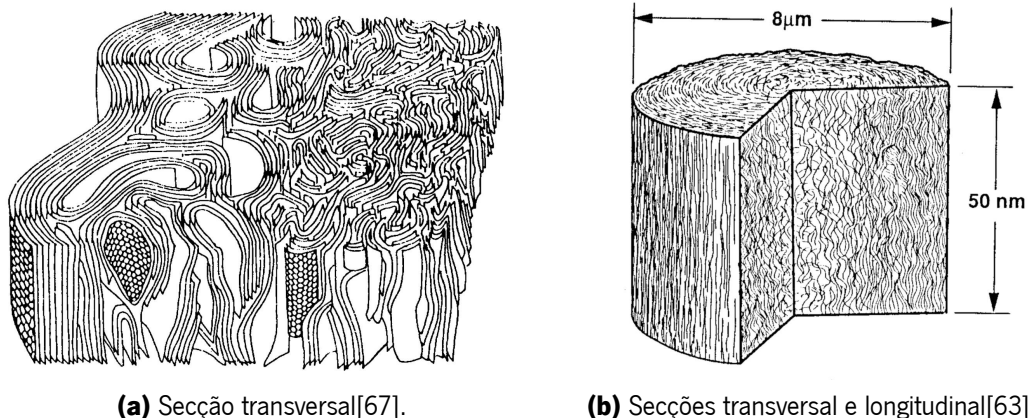
**Figura 19:** Principais estruturas carbónicas relevantes às fibras de carbono.

O carbono turbo-estrático resulta de dois fenómenos: o primeiro é a imperfeição da rede hexagonal ao longo de um dado plano, seja por ausência de algumas dessas estruturas ou pelo desvio angular que apresentam ao plano[63], segundo como consequência da acumulação de vários planos imperfeitos, cria-se uma série de texturas cumulativamente imperfeitas que formam curvas e desvios ao longo da direcção do plano, exemplificado na Figura 20 (a). Na prática a turboestraticidade é menor o quão mais próximo da grafite é um dado material[64].

O processamento de fibra de carbono devido aos fenómenos inerentes à extrusão e transferência de calor nos tratamentos térmicos, produzem texturas distintas com turbo-estraticidade heterogénea entre a casca e o núcleo de cada filamento. Isto está representado na Figura 20 (b).

<sup>\*</sup> Devido às forças electromagnéticas das suas orbitais, uma secção de carbonos intra-planares irá afectar as distâncias inter-planares da sua vizinhança, ou seja, há uma relação entre estas elas.

<sup>†</sup> Define-se neste documento a grafite como a estrutura perfeitamente cristalina do carbono com hibridação  $sp^2$ , um material ideal que não existe na realidade[66], e não ao mineral semi-metálico que proveniente do carvão.



**Figura 20:** Turboestraticidade de uma fibra de carbono.

Apesar das estruturas moleculares das fibras serem sempre turbo-estráticas[67, 68], ainda apresentam a maioria do seu alinhamento planar na direcção longitudinal da fibra, e por isso apresentam anisotropia[69]. Têm maior resistência na direcção no eixo da fibra que transversalmente a esta. Isto deve-se ao facto das ligações inter-planares serem constituídas por ligações de Van der Waals (ligações fracas) em contraste às intra-planares que são covalentes (ligações fortes)[64].

### 1.3.2 Precursores tradicionais de fibra de carbono

As primeiras fibras de carbono foram desenvolvidas nos meados da segunda revolução industrial como filamentos para as primeiras lâmpadas incandescentes[68, 70]. Apesar das fibras de carbono levarem quase um século para serem desenvolvidas na sua função moderna, estes primeiros exemplos já utilizavam o princípio de processamento que perdura até ao presente: a pirólise de macro-moléculas orgânicas. Como a vida na terra é baseada no carbono, certas moléculas derivadas de organismos - que tipicamente têm estruturas amorfas - são utilizadas como matéria-prima, para serem expostas a altas temperaturas e darem origem a estruturas grafiticas. O primeiro precursor, utilizado no século XIX, foi indirectamente o polímero mais comum[19], a celulose[68, 71].

O precursor utilizado na década de 1950 nas primeiras fibras de carbono industriais foi o *rayon*[68], que é a celulose purificada e regenerada sinteticamente[72]. Como a sua estrutura química tem oxigénio no seu esqueleto, este precursor é particularmente susceptível à cisão em pirólise, isto tem como consequência a redução da sua massa molecular, baixa conversão, ver a Tabela 6, e uma ciclização pouco eficiente. Isto explica o abandono do *rayon* face aos outros dois precursores.

O processamento de fibras de carbono derivadas do poli(acrilonitrilo) (PAN) e *pitch* petrolífero iniciou-se na década de 1960[68]. Representam praticamente todas as fibras de carbono produzidas, onde 95 % são ex-PAN[73]. Enquanto os quase todos os restantes 5 % são ex-*pitch* mesofásico[73].



**Tabela 6:** Taxas de conversão mássica dos três precursores tradicionais de fibra de carbono[68, 70].

<b>Conversão</b>	<b>PAN</b>	<b>Pitch</b>	<b>Rayon</b>
Absoluta [%]	50	60	30
Relativa ao PAN [%]	100	120	60

O *pitch* é obtido de petróleo rico em resíduos aromáticos[74, 75], e obtém-se na sua forma de *pitch* isotrópico. Para se converter em mesofásico, aplica-se um tratamento térmico entre os 350 e 450 °C durante várias horas, que induz no material uma fase cristalina líquida[75].

O acrilonitrilo é produzido pelo processo SOHIO\* a partir da nafta petrolífera ou do gás natural. Os monómeros de acrilonitrilo uma vez sintetizados são polimerizados por adição radicalar.

### 1.3.3 Processamento de fibra verde

Existem três técnicas de extrusão que devem ser mencionadas para o processamento de fibras: *melt spinning*, *dry spinning* e *wet spinning*[77]. A escolha destas técnicas depende do precursor utilizado e apesar de serem todas métodos de enformar em fibra os polímeros precursores, cada uma delas tem características específicas. Refere-se a um filamento obtido neste processo como fibra verde[68].

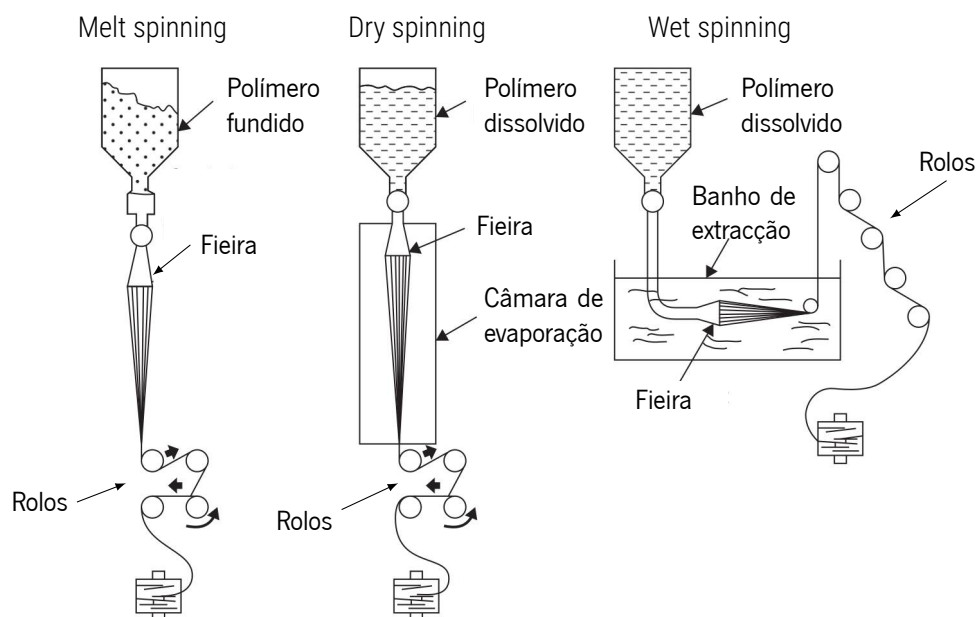
A Figura 21 esquematiza as três técnicas. Na mais simples, *melt spinning*, o precursor é aquecido até fundir, pressurizado por um pistão ou parafuso, e sai por uma fiação que lhe dá a forma de fibra. Tanto o *dry spinning* como o *wet spinning* usam o precursor dissolvido para este poder ser extrudido, a principal diferença é que nesta última o fundido é submergido num agente de extracção do solvente ou banho coagulante, e a fibra emerge solidificada deste meio[77].

A comparação destas técnicas é feita na Tabela 7. A solubilização dos precursores é dispendiosa, recorre a químicos relativamente tóxicos ou nocivos[78, 79], e particularmente no *wet spinning* as forças de arrasto à saída da fiação têm um impacto negativo na fibra verde[64].

### 1.3.4 Termoestabilização

O processo de termoestabilização[62] serve para reticular por meio da oxidação as moléculas da fibra verde de forma a que estas se tornem infusíveis. e assim tenham resistência térmica para poderem sustentar a carbonização[64]. Isto é particularmente relevante no *pitch*, já que tem um comportamento termoplástico, e este processo efectivamente transforma-o num termoendurecível.

\* Trata-se de um processo de amoxidação (reação com amoníaco e oxigénio) catalítica do propileno[76].



**Figura 21:** Esquema das principais técnicas de extrusão de fibra verde[77].

**Tabela 7:** Comparação das principais técnicas de extrusão de fibra verde [77, 80].

	<b>Melt spinning</b>	<b>Dry spinning</b>	<b>Wet spinning</b>
Precursor	<i>Pitch</i>	PAN <sup>1</sup>	PAN e <i>Rayon</i>
Velocidade	Alta	Média	Baixa
Alinhamento molecular <sup>2</sup>	Alto	Médio	Baixo
Custo	Baixo	Médio	Alto

<sup>1</sup> Processamento alternativo, o principal é por *wet spinning*.

<sup>2</sup> Orientação molecular no "sentido máquina".

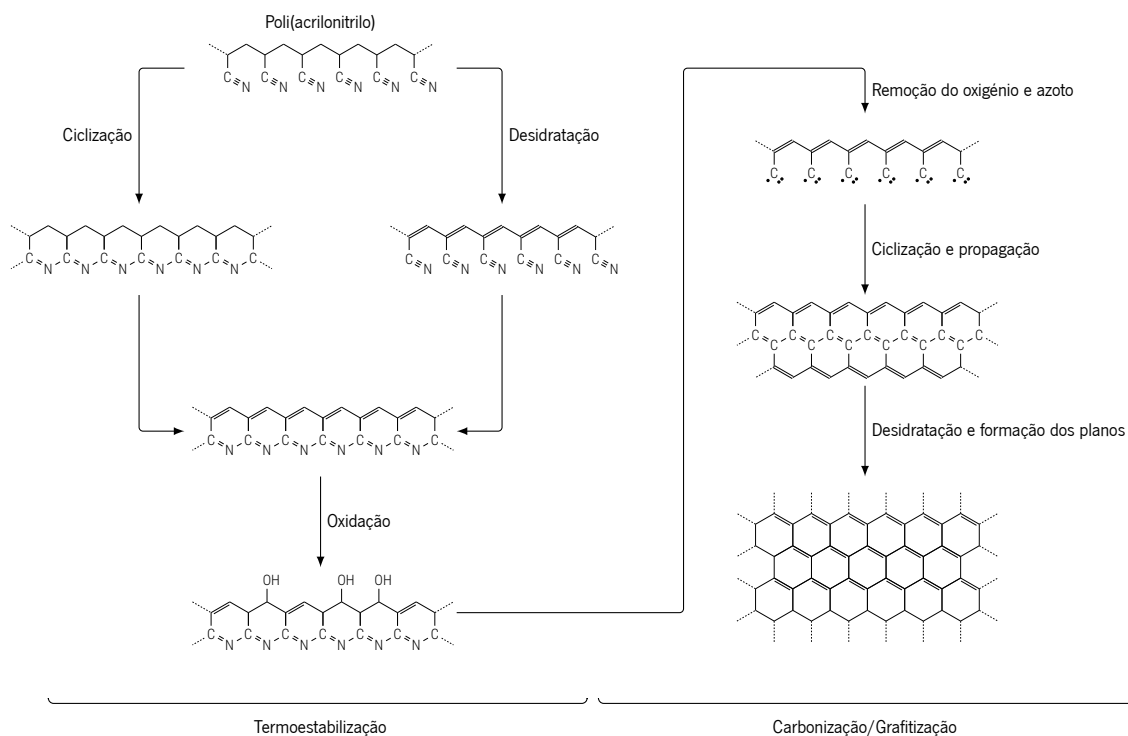
Em termos práticos a estabilização é um aquecimento lento abaixo dos dos  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , entre os 200 e 400  $^{\circ}\text{C}$ , normalmente em ar[75]. Além da oxidação aleatória também pode ocorrer a desidratação e perda de CO e CO<sub>2</sub>, em particular acima dos 300  $^{\circ}\text{C}$ , que promove a ciclização entre os carbonos[68], estes processos estão representados na Figura 22. À medida que estes fenómenos ocorrem dá-se a relaxação da estrutura das fibras, e por isso para evitar a redução das propriedades mecânicas, por via do desalinhamento molecular, são aplicados esforços de tensão longitudinais[75].

### 1.3.5 Carbonização e grafitização

A carbonização é o tratamento térmico seguinte, que envolve aquecimento à volta dos  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  numa atmosfera inerte, até temperaturas entre os 1000 e 2000  $^{\circ}\text{C}$ [64, 68]. Os principais fenómenos químicos dos tratamentos térmicos estão representados na Figura 22.

Durante a carbonização ocorrem vários processos de volatilização e perda de massa a determinadas temperaturas relativas a cada precursor, que podem-se designar como estágios[64]. Isto ocorre de várias formas, dentro da temperatura mínima de carbonização, mas também se reflecte na estrutura química acima desta temperatura base. Por exemplo, quando o PAN é carbonizado até 1000 °C retém só 6 % do nitrogénio inicial, contudo se a carbonização é feita até aos 1300 °C esse valor reduz-se para 0,3 %[68].

Aplica-se o termo grafitização para o processo de aquecimento da fibra carbonizada, em atmosfera inerte, a temperaturas superiores a 2000 °C[68]. As fibras resultantes podem ter mais de 99 % de carbono, correlacionado com um aperfeiçoamento das estruturas moleculares grafiticas, ou seja, há uma aproximação à estrutura da grafite. Esta etapa é energeticamente dispendiosa, dados os valores de temperatura necessários, logo só é aplicada em produtos especializados: fibras com elevado módulo de elasticidade, baixa resistividade eléctrica e/ou alta condutividade térmica[75].



**Figura 22:** Esquema das transformações químicas do PAN ao ser processado em fibra de carbono.

## 1.4 Processamento de fibras de carbono a partir da lenhina

O processamento da lenhina em fibras de carbono segue, em termos gerais, o processamento tradicional, exclui-se a grafitização, porque não se justificam os consumos energéticos e equipamentos

produtivos desta etapa em fibras experimentais.

### **1.4.1 Isolamento e purificação**

O isolamento é um processo necessário à obtenção de lenhinas a partir do licor negro, tem este nome porque visa isolar a lenhina aí contida dos restantes componentes, principalmente a hemicelulose. Isto faz-se com a acidificação do licor com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que promove a precipitação da lenhina[81].

Uma vez isolada segue-se a purificação. Este processo não é padronizado, mas a sua metodologia é baseada nos mesmos princípios, que envolve uma série de lavagens com ácidos diluídos e água, dissolução em NaOH e secagens. Ao longo destes processos mitigam-se as acumulações inorgânicas da delignificação artificial, e aproxima-se em termos da sua composição elementar a lenhina processada à sua forma nativa.

No final destes processos obtém-se a lenhina na forma de um pó acastanhado. Esta cor é, em parte, um paralelo à bio-degradação fúngica na natureza, porque ocorre alguma degradação e erosão molecular ao longo destes processos.

### **1.4.2 Pré-tratamentos e preparação**

A lenhina purificada nem sempre apresenta comportamento termoplástico, por isso pode-se recorrer a mecanismos de plasticização para se realizar a sua extrusão[82, 83]. Dois dos métodos mais comuns são a utilização de uma lenhina com comportamento plástico[73, 83] ou recurso a um termoplástico miscível com a lenhina purificada.

Para analisar todas as etapas do processamento da lenhina seleccionaram-se seis artigos que servem de base à comparação e descrição das várias etapas. A Tabela 8 apresenta os materiais utilizados nestes estudos.

A lenhina apresenta genericamente compatibilidade com poliéteres, como o poli(óxido de etileno) (PEO/PEG)[84, 87–89], e poliésteres como como o poli(ácido láctico) (PLA)[82, 90, 91] ou o poli(etileno tereftalato) (PET)[88, 92]. O mesmo não acontece quando se tenta misturar a lenhina com poliolefinas como o polietileno (PE)[89] e polipropileno (PP)[88, 89], estas misturas chegam a ser tão incompatíveis que ao aproximar-se de uma concentração 1:1, de plástico e lenhina, a processabilidade reduz-se[89].

Uma etapa praticamente universal é a secagem das lenhinas em estufa, que se apresenta para os

**Tabela 8:** Materiais utilizados nos estudos.

Referência	Técnica química	Classificação	T <sub>g</sub> [°C]	Plasticizador
Baker et al.[73]	<i>Kraft</i>	<i>Hardwood</i> <sup>1</sup>	88	—
Hosseinaei et al.[83]	<i>Organosolv</i>	<i>Hardwood</i> <sup>2</sup> e Erva <sup>3</sup>	119 e 129	<i>Hardwood</i>
Kadla et al.[84]	<i>Organosolv</i> e <i>kraft</i>	<i>Hardwood</i>	68 e 83	PEO
Kubo et al.[85]	Ácido acético <sup>4</sup>	<i>Hardwood</i> <sup>5</sup> e <i>softwood</i> <sup>7</sup>	126 e 170 <sup>6</sup>	—
Meek et al.[86]	<i>Organosolv</i> <sup>8</sup>	Erva <sup>3</sup>	—	—
Wang et al.[82]	<i>Kraft</i>	<i>Hardwood</i>	149	PLA

<sup>1</sup> Purificada por um processo proprietário. <sup>2</sup> *Liriodendron tulipifera*. <sup>3</sup> *Panicum virgatum*. <sup>4</sup> A madeira triturada foi fraccionada com ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH). <sup>5</sup> *Betula platyphylla*. <sup>6</sup> Determinada por análise termo-mecânica (TMA). <sup>7</sup> *Abies sachalinensis*. <sup>8</sup> Isolada por um método proprietário.

materiais dos estudos na Tabela 9.

Também se pode recorrer à modificação química da lenhina, por exemplo, à acetilação[85, 93] e a butirização[90]. O primeiro processo envolve a introdução de grupos funcionais acetilo (–(C=O)–R) com recurso a reacções com o ácido acético[85]. O segundo processo visa a conversão dos grupos hidroxilo em éster (–(C=O)-OR). Estes processos podem melhorar a sua miscibilidade com outros polímeros, por exemplo, com o PLA[90].

**Tabela 9:** Pré-tratamentos utilizados nos estudos.

Referência	T <sub>s</sub> [°C]	t <sub>s</sub> [h]	Procedimento
Baker et al[73]	80 <sup>1</sup>	48	Pré-extrusão e <i>pelletização</i> .
Hosseinaei et al[83]	80 <sup>1</sup>	12	Plasticização da erva com a <i>hardwood</i> .
Kadla et al[84]	—	—	Lavagem em meio ácido <sup>2</sup>
Kubo et al[85]	—	—	A produção da lenhina acético.
Meek et al[86]	80 <sup>3</sup>	12	Pré-extrusão e <i>pelletização</i> .
Wang et al[82]	200 <sup>1</sup>	1	Purificada <sup>4</sup> e fraccionada <sup>5</sup> .

<sup>1</sup> Secagem em vácuo. <sup>2</sup> HCl diluído em água para se obter um pH<5. <sup>3</sup> Secagem a uma pressão de 560 mmHg. <sup>4</sup> Purificação em NaOH diluído em água (pH=12). <sup>5</sup> Utilizou-se ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para reduzir o pH da solução e precipitar a lenhina.

Deve-se também notar que em geral uma lenhina *softwood* por ser comparativamente mais ramificada[40], que uma *hardwood*, tem menos tendência a apresentar comportamento termoplástico. Isto tende a dificultar o seu processamento, tanto que se pode esperar que lenhina proveniente deste tipo de espécies possa degradar quando exposta às temperaturas de processamento[83].

### 1.4.3 Processamento de fibra verde por extrusão

A Tabela 10 apresenta os parâmetros de extrusão e enrolamento descritos nos seis estudos, onde se apresenta  $n$  como o número de buracos que existe numa dada feira, e  $D$  refere-se à dimensão de cada um deles. Dada a variabilidade de matérias-primas de fontes diferentes, e a utilização de variadas mini-extrusoras, não existe uma correlação entre os parâmetros de processamento. Ainda assim observa-se que em geral a extrusão é feita por fusão, por ser o mecanismo mais simples e barato, contudo isso não significa que não existam exemplos com outras técnicas como *dry spinning*[93] ou *electro spinning*[94].

A utilização de termoplásticos miscíveis tem a vantagem de conferir à fibra verde consistência física, o que facilita o seu manuseamento. Contudo isto tem limitações, por exemplo, o PET é miscível mas devido à sua elevada temperatura de processamento, acima dos 240 °C[95], a lenhina pode degradar termicamente, e por isso inviabilizar a plasticização[89, 92].

**Tabela 10:** Parâmetros de extrusão e enrolamento dos estudos.

Referência	Tipo de extrusora	$n \times D$ [ $\mu\text{m}$ ]	$T_{\text{ext}}$ [°C]
Baker et al.[73]	Mono-fuso	12 x 150	128 e 202 <sup>1</sup>
Hosseinaei et al.[83]	Duplo-fuso contra-rotativa	1 x 200	180 <sup>2</sup>
Kadla et al.[84]	Mono-fuso	1 x 800 <sup>3</sup>	138–165 e 195–228
Kubo et al.[85]	—	1 x 300	210 e 350–370
Meek et al.[86]	Mono-fuso	12 x 150	150–180 <sup>4</sup>
Wang et al.[82]	Duplo-fuso co-rotativa	—	220–240

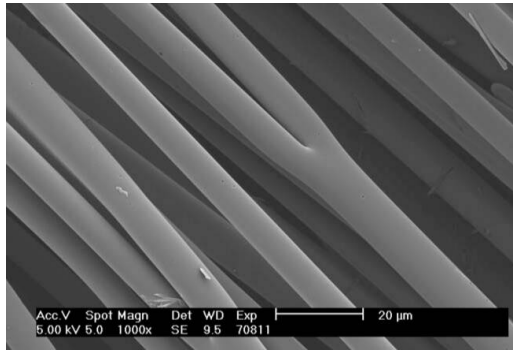
<sup>1</sup> Valores retirados da fusão dos materiais porque o artigo não apresenta os parâmetros de extrusão.

<sup>2</sup> A feira foi definida a 185 °C. <sup>3</sup> Valor métrico aproximado porque o valor é 1/32 in. <sup>4</sup> Temperaturas ao longo da extrusora.

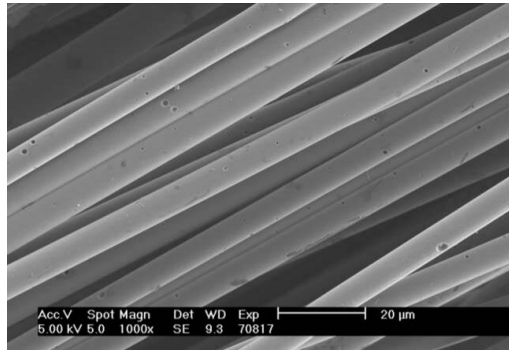
### 1.4.4 Termoestabilização

A estabilização oxidativa apresenta-se como a etapa limite de muitos ensaios e estudos da lenhina, visto que muitas das experiências apresentam fusão inter-filamentar. Este fenómeno ocorre quando a composição da fibra verde não tem resistência térmica suficiente para resistir às condições da termoestabilização. A Figura 23 (a) mostra um exemplo deste efeito, numa lenhina não plasticizada com uma termoestabilização relativamente lenta. Em contra ponto a Figura 23 (b), mostra o mesmo tipo de fibra sem a ocorrência desse fenómeno, porque a termoestabilização foi realizada a uma  $v_T$  inferior.

A Tabela 11 mostra os parâmetros de estabilização oxidativa dos estudos referidos. Aqui, ao



**(a)** Estabilização a  $0,05 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**(b)** Estabilização a  $0,01 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ .

**Figura 23:** Microfotografia SEM da fusão inter-filamentar[73].

contrário da extrusão, observa-se uma convergência metodológica ao ponto de se poder considerar os parâmetros como padrão. Nomeadamente a utilização dos  $250 \text{ } ^\circ\text{C}$  como temperatura final e a permanência da fibra a essa temperatura durante 30 a 60 min, além da utilização universal do ar como atmosfera oxidativa.

**Tabela 11:** Parâmetros de termoestabilização dos estudos.

Referência	$T_g \text{ } [^\circ\text{C}]$	$v_T \text{ } [^\circ\text{C min}^{-1}]$	$T_{Max} \text{ } [^\circ\text{C}]$	$t_{iso} \text{ } [\text{min}]$
Baker et al.[73]	130	0,05	250	—
Hosseinaei et al.[83]	119 e 129	$0,50^1$	250	30
Kadla et al.[84]	68 e 83	0,20	250	60
Kubo et al.[85]	126 e 170	0,50	250	60
Meek et al.[86]	—	0,02	250	—
Wang et al.[82]	149	0,25	280	60

<sup>1</sup> Só as fibras 1:1 de *hardwood*:erva permitiram esta rampa de aquecimento sem ocorrer fusão inter-filamento.

A oxidação ao longo deste processo tem idealmente como consequência a reticulação das cadeias de lenhina por intermédio do oxigénio adicionado. Isto permite aumentar a sua massa molecular que promove o aumento da  $T_g$ , e este efeito é tanto maior quanto mais baixa for a  $v_T$ [73]. O objectivo é alcançar à infusibilização, transformar a lenhina num termoendurecível[84]. Deve-se apontar que se existir um termoplástico na fibra, e se este oxidar e reticular em conjugação com a lenhina, melhores serão os resultados, dado que isto evita ou mitiga a sua volatilização durante a carbonização.

### 1.4.5 Carbonização

Como se pode ver na Tabela 12, à semelhança da termoestabilização, e ainda mais do que nesta, os procedimentos são todos muito similares. Todos estes ensaios utilizaram o N<sub>2</sub> como gás inerte. Além disso incluí-se a conversão mássica de todo o processo, que apesar de só estar explicitada em metade dos artigos, não há razão aparente para os resultados serem muito diferentes dos apresentados.

**Tabela 12:** Parâmetros de carbonização e conversão mássica dos estudos.

Referência	v <sub>C</sub> [°C min <sup>-1</sup> ]	T <sub>Max</sub> [°C]	t <sub>iso</sub> [min]	Conversão [%]
Baker et al.[73]	2	1000	—	—
Hosseinaei et al.[83]	3 e 5 <sup>1</sup>	1000	15	≈ 40 <sup>2</sup>
Kadla et al.[84]	2	1000	—	40 a 46
Kubo et al.[85]	3	1000	60	23 a 33
Meek et al.[86]	3	1000	15	—
Wang et al.[82]	3	1000	—	—

<sup>1</sup> A rampa de 3 °C min<sup>-1</sup> foi aplicada até aos 600 °C, mantida a essa temperatura durante 5 min, e então carbonizada aos 1000 °C a 5 °C min<sup>-1</sup>.

<sup>2</sup> A metodologia refere o TGA até 950 °C, mas os resultados só apresentam um gráfico com escala até aos 900 °C.

### 1.4.6 Propriedades das fibras

As fibras de carbono resultantes apresentam em geral propriedades que as classificam como tendo um módulo de elasticidade e resistência à tracção reduzidos. Em geral esperam-se propriedades à volta dos 30 a 40 GPa para o módulo de elasticidade, com valores entre os 200 aos 800 MPa para a resistência à tracção. A Tabela 13 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos aplicados às fibras dos ensaios-base.

**Tabela 13:** Sumário das propriedades de fibras de lenhina dos estudos.

Referência	D [µm]	E [GPa]	σ [MPa]	ε [%]
Baker et al.[73]	10	28,6	—	—
Hosseinaei et al.[83]	16 a 32	30,4 a 41,8	229 a 747	1,07 a 1,41
Kadla et al.[84]	31 a 63	33 a 59	339 a 458	0,79 a 1,25
Kubo et al.[85]	26 a 84	0,84 a 3,59	5,8 a 26,4	0,71 a 0,75
Meek et al.[86]	16	35,1	587	1,70
Wang et al.[82]	30 a 60	1,7 a 11,6	286 a 159	—

Pode-se generalizar que as fibras de ex-lenhina tendem a ter melhores propriedades mecânicas com



a redução do seu diâmetro, o que está relacionado com a redução do efeito da libertação de voláteis e formação de defeitos ao longo desta. Os termoplásticos ao volatilizarem durante a carbonização, têm o efeito oposto a este, e por isso produzem fibras imperfeitas, particularmente com módulo de elasticidade inferior às equivalentes que foram extrudidas com menor concentração desse polímero. Por fim, não existe uma relação clara entre a resistência à tracção e o módulo de elasticidade.



## 2 Metodologia experimental

A metodologia descrita neste capítulo envolve as quatro etapas sequenciais deste trabalho, ou seja, dependentes dos resultados obtidos na etapa anterior. A primeira é a caracterização de uma lenhina *softwood* proveniente do processamento *kraft*. Esta é seguida da extrusão desse precursor com recurso a termoplásticos como plasticizadores, com vista à selecção dos materiais mais aptos. A terceira é a produção de fibra-verde. Por fim, a realização de um processo aproximado à termoestabilização, com caracterização dos filamentos resultantes, para avaliar o potencial da fibra verde produzida.

Deve-se ter em conta que a caracterização descrita neste capítulo é feita com base nas caracterizações prévias de duas outras lenhinas, uma lenhina *hardwood* que se encontra no Anexo A e um ligno-sulfonato no Anexo B. A utilização da lenhina *softwood* na dissertação é resultante da selecção do precursor descrita no Anexo D.

Além da caracterização, as condições e operação é baseada na extrusão preliminar descrita no Anexo G, com a descrição do equipamento de processamento principal, a micro-extrusora *Xplore MC15* descrita no Anexo F.

Justifica-se a extrusão com termoplásticos após a tentativa de se extrudir com óleos derivados de cardanóis, descritos no Anexo H, e os resultados das já referidas extrusões preliminares (Anexo G).

### 2.1 Materiais

Obteve-se uma lenhina do processamento *kraft*, fornecida pela *West Fraser, Co. Ltd.*, designada por *Lignin A*, previamente purificada pelo processo *LignoForce*. Conforme fornecida apresenta uma percentagem de sólidos de 50% e cinzas entre os 0,5 a 1,5%. O seu peso molecular encontra-se entre os 6 e 10 kDa com um índice de polidispersividade de 3 a 4,6. A Figura 24 apresenta uma fotografia da lenhina depois da secagem, num pó castanho escuro ligeiramente aromático.



**Figura 24:** Lenhina *kraft* depois da secagem.

Utilizaram-se os termoplásticos poli(carbonato) (PC) *Lexan 223R*, poli(butileno tereftalato) (PBT)

*Valox 325FC*, poli(metil meta-acrilato) (PMMA) *Altuglas VSUVT*, poli(hidroxi-butirato) (PHB) *Biomer P266*, *PLA Inzea F29 HT 10* e o co-polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) *Magnum 8391*.

Encontram-se os resumos das fichas técnicas dos materiais com as informações mais relevantes no Anexo J.

## **2.2 Métodos**

### **2.2.1 Caracterização térmica**

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) da lenhina foram realizados em três varrimentos consecutivos\* em N<sub>2</sub> com velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> dos 20 aos 300 °C, num equipamento *Netzsch DSC 200 F3 Maia* com a determinação da massa amostral numa micro-balança *Perkin Elmer AD-4*.

Os ensaios de DSC da fibra verde foram realizadas num *TA Instruments Q20* com a medição da massa numa micro-balança *Perkin Elmer AD600*. Foram realizados em N<sub>2</sub> com uma velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, dos 20 aos 250 °C, também com três varrimentos consecutivos. A alteração do equipamento foi derivada à sua disponibilidade.

Realizaram-se os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) de caracterização da lenhina entre os 40 a 800 °C com v<sub>T</sub>=10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Num equipamento *TA Instruments Q500*.

Os ensaios das fibras termoestabilizadas foram realizados num *Perkin Elmer Pyris 1 TGA* em N<sub>2</sub> nas mesmas condições da caracterização da lenhina.

### **2.2.2 Caracterização química**

Para a realização da espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) utilizou-se espectrómetro *Perkin Elmer Spectrum BX* acoplado com o *Pike Technologies ATR MIRacle* para a obtenção de espectros com 16 varrimentos em reflectância total atenuada (ATR).

A análise elementar de carbono, azoto, enxofre e hidrogénio foi feita num equipamento *LECO TruSpec Micro CHNS* com o acessório *LECO TruSpec Micro O* para a análise do oxigénio. Os primeiros quatro elementos foram determinados pela libertação de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e NO<sub>2</sub> produzidos na

---

\* Correspondentes ao 1.º aquecimento, arrefecimento e 2.º aquecimento.

combustão de duas amostras de 1 mg por ensaio. O oxigénio foi determinado pela libertação de CO e CO<sub>2</sub> resultante de pirólise a altas temperaturas com outra amostra.

### **2.2.3 Outras caracterizações**

Fez-se a análise granulométrica com um microscópio acoplado com uma câmara *DMC 2960* e o *software LAS Image Analysis* da *Leica*.

Para a determinação da massa volúmica adaptou-se o “método B” da norma *ISO 1183-1:2002*, com recurso a água desionizada, um picnómetro de 50,177 cm<sup>3</sup> e uma balança analítica *Ohaus Pioneer PA214*.

### **2.2.4 Secagem de materiais**

A lenhina foi seca, devido à sua elevada humidade ( $\approx 50\%$ ) nas estufas convectivas *Memmert UFP 800* ou *Thermo Scientific Heraeus UT 12*. As condições de secagem foram 100 °C num período de 2 h.

Os termoplásticos foram secos segundo as especificações da respectiva ficha técnica. O PC foi seco a 100 °C durante 4 h, o PBT a 120 °C durante 3 h, o PMMA a 80 °C durante 4 h, o ABS também a 80 °C mas só durante 2 h, e por fim, o PHB e PLA a 50 °C durante 2 h.

### **2.2.5 Extrusão experimental em lotes**

As misturas de lenhina com polímero (em função de  $w/w$ ) com uma massa total à volta dos 10 g foram preparadas numa balança *Denver Instrument SI-4002*. A extrusão dos filamentos em lote foi feita com uma micro-extrusora *Xplore MC15* com um L/D de 2,5 (descrita no Anexo F).

### **2.2.6 Calorimetria diferencial de varrimento dos filamentos obtidos**

Para verificar a resistência térmica dos filamentos obtidos estes foram ensaiados num *TA Instruments Q20* entre os 30 e 250 °C com uma velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de N<sub>2</sub>. Os ensaios foram realizados com três varrimentos consecutivos, em linha com a caracterização térmica do material.

### **2.2.7 Extrusão contínua**

A produção de filamento para *pelletização* foi realizada numa extrusora de duplo-fuso co-rotativa *Coperion ZSK 26* cujo L/D é 40. O ABS foi alimentado na tremonha da extrusora enquanto

a lenhina foi doseada por um *K-Tron K-ML-KT20*. O perfil de temperaturas foi de 200 °C na tremonha e 210 °C no cilindro. A velocidade dos parafusos foi de 180 RPM com os laterais a 250 RPM.

Os materiais foram reprocessados na micro-extrusora *Xplore MC15* alimentada continuamente com recurso a um *Piovan MDP*.

### **2.2.8 Estiramento e dimensionamento**

Em linha com a *Xplore MC15* utilizou-se um rolo de puxo *Xplore Lignin Fiber Line Winder* para obter a fibra verde com um diâmetro constante, cuja superfície é polida e tem um diâmetro de 31 cm. O passo a cada enrolamento pode ser ajustado entre 0,1 e 4 mm. A velocidade de enrolamento pode ser definida entre 0,5 a 200 m min<sup>-1</sup>.

Os filamentos obtidos foram medidos com um paquímetro digital *Mitutoyo IP63*.

### **2.2.9 Termoestabilização**

Recorreu-se novamente à mufla *Memmert UFP 800* para realizar um processo aproximado à termoestabilização. A fibra verde foi aquecida desde dos 20 °C até aos 250 °C durante 8 h numa rampa de aquecimento constante. Isto é aproximadamente  $v_T=0,48 \text{ °C min}^{-1}$  que é próximo do valor máximo típico da literatura de  $v_T=0,5 \text{ °C min}^{-1}$ . O material permaneceu durante 30 min à temperatura máxima de 250 °C.

### **2.2.10 Microscopia electrónica de varrimento**

A microscopia electrónica da topografia dos filamentos resultantes da termoestabilização foi realizada num equipamento *Jeol JSM-6010 LV*, nos 3Bs<sup>1</sup>.

## 3 Resultados e discussão

### 3.1 Caracterização de uma lenhina *kraft*

A caracterização desta lenhina é baseada na informação e considerações obtidas na análise preliminar que se pode encontrar no Anexo A.

Como não foi fornecida uma referência à origem biológica do material, assume-se à partida porque a madeira proveio do Canadá, que se trata de uma lenhina *softwood*.

#### 3.1.1 Caracterização térmica

##### Calorimetria diferencial de varrimento

O primeiro ensaio foi realizado com a lenhina conforme foi fornecida, ou seja, ainda com um alto conteúdo de humidade. A informação não é particularmente relevante para a sua caracterização, mas é potencialmente importante para obter informação sobre a natureza dos líquidos que contém, e com isso criar condições de secagem adequadas.

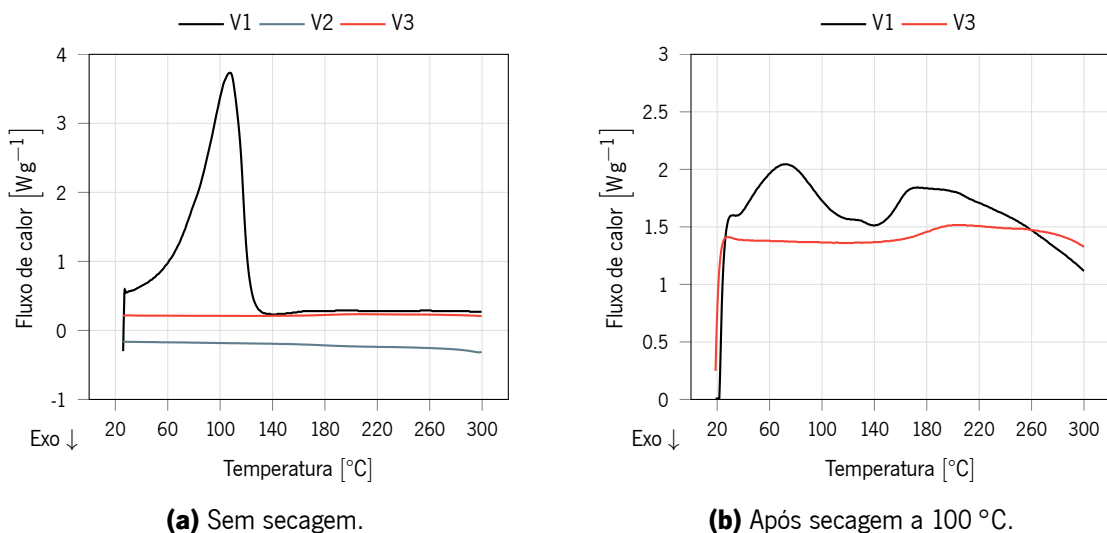
O conteúdo de humidade da amostra e a sua volatilização era tal que impossibilitou a medição da massa da amostra antes do ensaio. Contornou-se isto com a estimativa do seu valor em função da progressão da perda de massa observada durante 30 min, que se verificou ser 9 mg. O resultado pode ser observado na Figura 25 (a), onde se observa uma evaporação extensa à volta dos 100 °C. Isto indica que a humidade associada é provavelmente de base aquosa, por isso realizou-se uma secagem relativamente conservadora, face à literatura, de 100 °C durante 2 h.

Sublinha-se que o pico endotérmico encontra-se acima dos 108 °C, e ela subsiste até à volta dos 120 °C. Contudo a presença de impurezas na água fazem com que o seu ponto de ebulição seja mais elevado do que a da água pura. Além disto, a água presente pode encontrar-se fortemente ligada à lenhina, necessitando de temperaturas superiores para ser libertada.

O material seco foi novamente ensaiado em DSC, e o resultado está na Figura 25 (b). Neste caso, a lenhina apresenta o historial térmico resultante do seu processamento de purificação, que tem similaridades com as outras lenhinas analisadas (ver os Anexos A e B) no 1.º varrimento (V1). No 2.º aquecimento (V2) observa-se claramente uma  $T_g$  próxima dos 180 °C, que é 10 °C acima do valor fornecido na ficha técnica, contudo o fabricante não indica como obteve este valor. Deste varrimento

também se indica que a sua degradação térmica é no sentido exotérmico, e que se inicia pelos 250 °C em ambos os aquecimentos (novamente um paralelo com a lenhina do Anexo A).

Quanto ao valor do  $T_g$  deve-se notar que na literatura a determinação desta transição nem sempre é feita por esta metodologia. Mas quando são obtidos desta forma, estes são muito heterogêneos, o que faz sentido dado que a purificação é geralmente feita sem controlo ao fraccionamento, e por isso as lenhinas provavelmente apresentam uma grande disparidade de massa molecular, independentemente da sua classificação. Contudo, apresenta um valor relativamente elevado, próximo do valor da lenhina *softwood* obtida por ácido acético dos estudos-base[85] (170 °C). Como mencionado no Secção 1.1.5, as lenhinas têm níveis de ramificação diferentes por classe, em particular as lenhinas *softwood* são comparativamente mais ramificadas[32]. Isto faz sentido, porque se uma dada lenhina tem comparativamente mais ramos, é menos linear, e a sua estrutura molecular é mais rígida, daí que as suas transições de fase necessitem de mais energia para ocorrerem.



**Figura 25:** Gráficos de DSC.

Considera-se, com os resultados obtidos em DSC, que a secagem é suficiente para o material em causa, isto é, pelo menos, para a realização da sua caracterização térmica. Note-se que a partir deste ponto toda a lenhina *kraft* analisada foi previamente seca nestas condições.

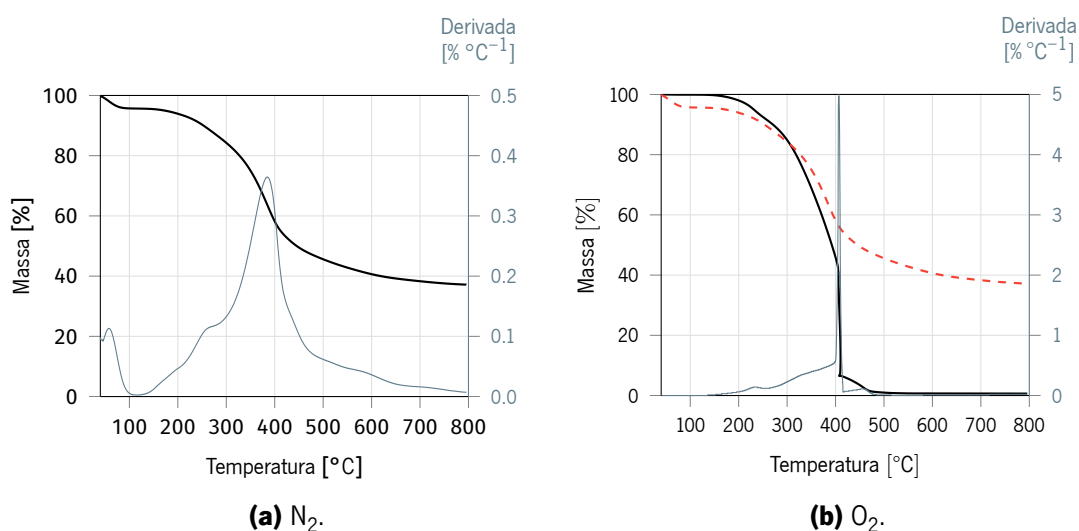
### **Análise termogravimétrica**

O gráfico de TGA obtido em N<sub>2</sub> encontra-se na Figura 26 (a). Pode-se observar que o material sofre no início do ensaio uma perda de massa à volta dos 5%, seguido de uma estabilização entre os 100 e 200 °C, que prossegue para uma perda de massa progressiva, em três estágios. O primeiro



antes dos 300 °C, que é ligeiro em comparação ao segundo, entre os 300 e 400 °C - onde se perde mais de 20 % da massa inicial - e o terceiro até aos 700 °C onde a massa aparentemente começa a estabilizar ao aproximar-se da temperatura máxima do ensaio. A massa conservada no final foi de 36,2 %.

O resultado do TGA obtido em oxigénio encontra-se no gráfico da Figura 26 (b), que apresenta também o resultado obtido em N<sub>2</sub> tracejado a vermelho. Neste caso pode-se observar, que a resistência térmica da lenhina é inicialmente superior neste gás. até aos 300 °C. Isto fornece uma evidência prática para este material da aplicação da termo-estabilização oxidativa. Não indica que essa etapa tem necessariamente aplicação ou impacto na matéria-prima, contudo sinaliza que uma fibra desta lenhina pode sustentar essa etapa com uma volatilização mínima, e se a oxidação ocorrer, isso deve mitigar as perdas de massa subsequentes.



**Figura 26:** Gráficos de TGA.

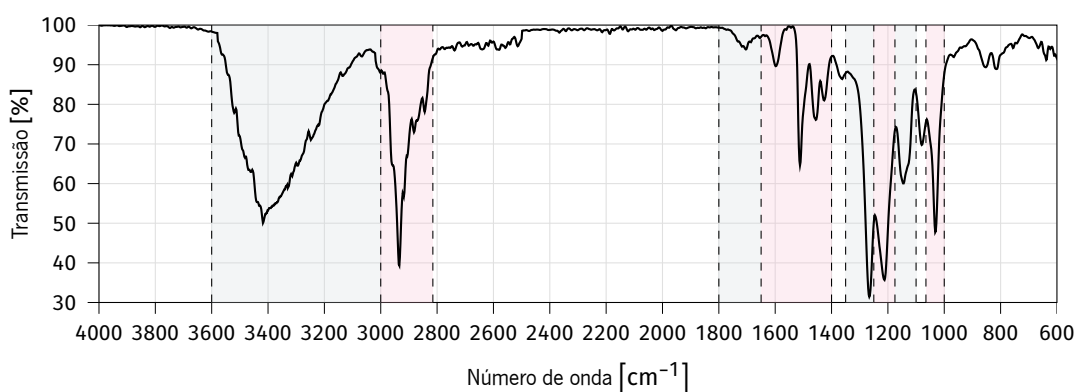
Além disso nota-se que existe uma perda de massa abrupta, numa gama de cerca de 100 °C, até aos 415 °C, onde a massa da amostra passa dos 87 % para abaixo dos 7 %. Eventualmente quando a temperatura atinge os 500 °C a massa conservada é residual (inferior a 1 %). No final do ensaio só se conserva 0,6 % da massa inicial. Isto não é um problema para o material, já que as etapas em que ela está exposta a oxigénio, ou melhor, aquele que existe no ar, que efectivamente é uma atmosfera menos extrema que a que existe durante o ensaio, são a extrusão e termoestabilização. Ambos estes processos não devem exceder os 250 °C, e são seguidos da carbonização em atmosfera inerte.

Estima-se pelo TGA que a degradação térmica da lenhina se encontra pelos 250 °C, o que corrobora os resultados obtidos em DSC.

### 3.1.2 Caracterização química

#### Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

O espectro obtido em ATR encontra-se na Figura 27. É possível detectar pelo menos 9 regiões ou picos relevantes à caracterização da estrutura da amostra. Existem em particular duas zonas particularmente fáceis de identificar: A curva larga que existe a partir dos  $3600\text{ cm}^{-1}$ , referente ao álcool, resultante do grupo OH. E a região com quatro picos resultantes das ligações C=C dos grupos aromáticos entre os  $1650$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ . As restantes observações, que estão delimitadas no espectro com linhas e cores alternadas, encontram-se na Tabela 14.



**Figura 27:** Espectro de FTIR.

A interpretação dos sinais e respectivos grupos genéricos, encontram-se na Tabela 15.

**Tabela 14:** Registo dos sinais observados em FTIR.

Região [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Sinal	Ligação	Grupo	Referência
3600–3000	S Br	O–H	Álcool	[96]
3000–2815	S Sh	C–H	Alcano saturado	[97]
1800–1650	M Br	C=O	Fenil éster	[97]
1650–1400	Var Sh	C=C	Aromáticos	[98]
1350–1200	S	C–O	Éster aromático	[97]
1250–1175	S	C–O	Éster	[97]
1175–1100	M	C–O	Éter alifático	[96]
1065–1000	S Sh	C–O	Álcool primário	[99]

Legenda da intensidade de sinal: S - Strong (forte); M - Medium (médio); W - Weak (fraco); Var - Variable (variável); Br - Broad (largo); Sh - Sharp (agudo).

A caracterização em FTIR é, excepto sinalizações muito específicas[99], qualitativa e não quantitativa, ou seja, detectam-se grupos e ligações químicas, mas isso não informa sobre a concentração química. Isto é relevante quando se tem em conta os resultados da análise elementar, em particular quando se compara as concentrações de enxofre desta, e das lenhinas analisadas no Anexos A e B.

**Tabela 15:** Interpretação do FTIR.

Região [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Ligação	Interpretação
3600–3000	O–H	Álcool alifático.
3000–2815	C–H	Carbonos saturados do propanoide.
1800–1650	C=O	Ésteres ligados ao grupo hidroxilo do fenol.
1650–1400	C=C	Monómeros.
1350–1200	C–O	Grupos éster resultantes da oxidação do carbono $\alpha$ .
1250–1175	C–O	Grupos éster formados por oxidação das cadeias alifáticas.
1175–1100	C–O	Unidades $\beta$ -O-4 que sobreviveram à delignificação.
1065–1000	C–O	Álcool alifático $\gamma$ -OH.

### Análise elementar

Para comparar os valores obtido com um valor teórico, assume-se que a lenhina é *softwood*, e como descrito no Secção 1.1.5, esta classe é quase exclusivamente composta pelo monómero guaiacil. Para simplificar, e a ter em conta que a lenhina foi delignificada, considera-se que a composição teórica deste material é inteiramente feita pelo monolinhol que forma o guaiacil, o álcool cumarílico, cuja composição química é  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Considerando este modelo, então a composição química desta molécula (as contas encontram-se no Anexo I) seria 66,7 % de carbono, 6,7 % de hidrogénio e 26,6 % de oxigénio.

A Tabela 16 apresenta os valores da composição elementar e os do modelo teórico. Esta lenhina encontra-se dentro dos valores expectáveis para o modelo acima descrito, e os descritos na literatura[100]. Em particular é notória a proximidade dos valores ao modelo, isto justifica que esta lenhina é *softwood*, já que não existe outra explicação para estes valores. Além disso, também se mostra que a percentagem de oxigénio, calculada por defeito, encontra-se, no mínimo, muito próxima do valor real para esta amostra. Espera-se que ela contenha no máximo 1,5 % de Na (conforme a ficha técnica que está no Anexo J).

**Tabela 16:** Composição elementar.

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]
Modelo " <i>softwood</i> "	66,7	6,7	—	—	26,6
Lenhina	63,7	6,1	0,2	1,7	28,3

A concentração de enxofre é directamente dependente das concentrações dos reagentes utilizadas no licor branco[46], o impacto dessa concentração no tipo de madeira, as condições da caldeia de processamento, o método de isolamento, e mais importante ainda - pelo menos é teoricamente, já

que existe para mitigar os problemas inerentes aos anteriores - a purificação. Dados estes valores mínimos, e a ausência de picos de cloroalcanos (C—Cl) em FTIR, pode-se dizer que esta lenhina se encontra com um bom grau de purificação.

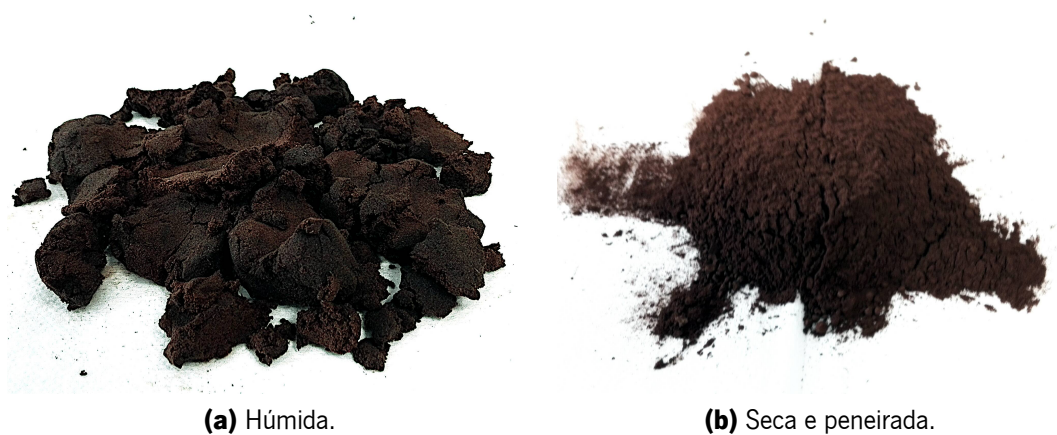
### 3.1.3 Outras caracterizações

#### Massa volúmica

A massa volúmica deste material é  $907 \text{ kg m}^{-3}$  e a massa volúmica aparente do pó é de  $521 \text{ kg m}^{-1}$ . Os cálculos relativos a estes resultados encontram-se no Anexo C.

#### Granulometria

A Figura 29 apresenta as micrografias utilizadas para a determinação da granulometria. Deve-se ter em conta que a lenhina fornecida com alto teor de humidade tende a formar aglomerados macroscópicos, como se pode ver na Figura 28 (a). Esta massa tende a ser resistente à dispersão, com um comportamento quase betuminoso, mas após a secagem transforma-se num pó fino, cujos aglomerados são relativamente frágeis, como se pode ver na Figura 28 (b).



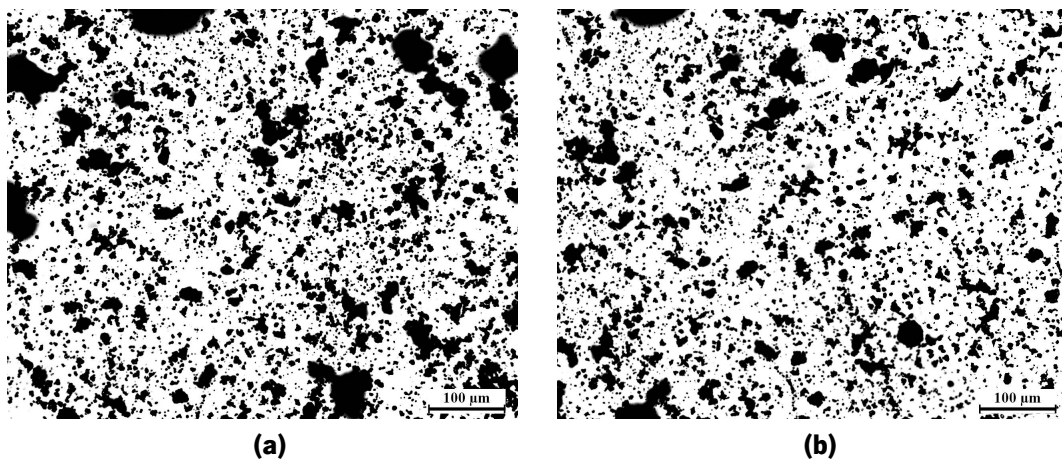
(a) Húmida.

(b) Seca e peneirada.

**Figura 28:** Efeito da secagem da lenhina nos seus aglomerados.

As amostras utilizadas para a granulometria foram previamente peneiradas, e por isso não apresentava aglomerados visíveis a olho nu. Contudo como as micrografias revelam, existem aglomerados microscópicos relativamente comuns. Enquanto as partículas isoladas são aproximadamente esféricas, os aglomerados têm uma geometria irregular.

A análise encontra-se na Tabela 17. Note-se que a inclusão da interpretação do *software* sem selecção de dados é importante, apesar de não informar sobre a dimensão das partículas em si, informa sobre os tamanhos dos aglomerados. A importância disto reflecte-se no facto da



**Figura 29:** Micrografias para medição granulometria da lenhina *kraft*.

micro-extrusora utilizada para a produção de filamento ter duas feiras cujo diâmetro encontram-se próximos de  $D_{Max}$ , respectivamente com 250 e 150  $\mu\text{m}$ , caso dois ou mais destes aglomerados escoem em simultâneo e apresentem coesão suficiente, e a feira pode bloquear.

**Tabela 17:** Resultados da análise granulométrica.

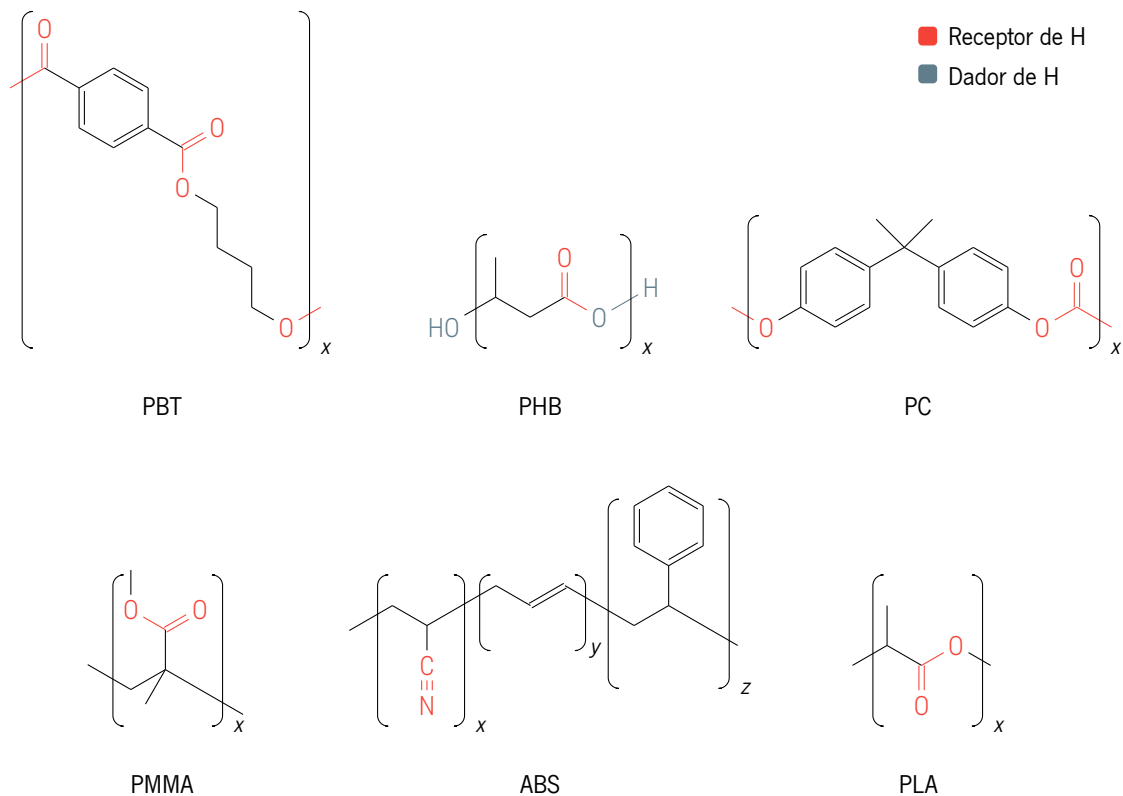
Análise	Espécimenes	$D_{med}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_{Max}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Rejeição [%]
Directa	1937	$7,48 \pm 5,48$	103,41	0
Com selecção	1067	$5,46 \pm 1,98$	8,22	44,9

Deve-se ter em conta que a análise selectiva foi primariamente feita com a rejeição dos aglomerados, já que identificar do meio destes, devido à sua forma irregular, as partículas isoladas não se pode fazer de uma forma clara. Para não induzir em erro, preferiu-se recorrer aos dados mais seguros das partículas isoladas, que neste caso implicam uma rejeição de 45 % da área detectada no *software*, este valor é relativamente alto, principalmente pela dimensão dos referidos aglomerados e não pelo seu número.

### 3.2 Extrusão com termoplásticos como plasticizadores

Nesta secção utiliza-se o conhecimento obtido na extrusão preliminar do Anexo G, que resumidamente explora a mistura da lenhina com PP e PA6, onde se evidencia a imiscibilidade dela com uma poliolefina e o comportamento oposto com a poliamida. As limitações térmicas da lenhina *kraft* indicaram a sua janela operatória com a  $T_g$  como o mínimo, e os 230 °C como temperatura de degradação, ou seja, o seu máximo. Contudo nesta secção, reavalia-se este valor para a degradação térmica.

Os seis polímeros seleccionados foram escolhidos principalmente porque os seus monómeros contêm grupos dadores de hidrogénio, que possibilitam a formação de pontes de hidrogénio com a lenhina. As estruturas químicas dos monómeros com os grupos químicos discriminados encontram-se na Figura 30. Como se pode ver são principalmente variações de ésteres, com excepção do grupo nitrilo do ABS e o carbonato no PC.



**Figura 30:** Monómeros dos termoplásticos utilizados.

O segundo nível de selecção, além da disponibilidade dos polímeros, foi a escolha de *grades* de injeção, que devido à sua massa molecular genericamente inferior, permitem ter um fundido menos viscoso comparativamente a um *grade* de extrusão. Isto é relevante tanto pelo impacto da lenhina no fundido como a influência do comportamento térmico da mistura, como descrito no Anexo E. Além disto também se tratam de *grades* sem cargas.

Por fim convém mencionar que preferencialmente os termoplásticos foram escolhidos com cor natural ou branca, para sobressair o contraste com a lenhina que é relativamente escura, contudo o PC e PBT utilizados são pretos, e neste caso possuem cargas de carbono.

As temperaturas de processamento foram definidas com a obtenção de um filamento só plástico (sem mistura), com a temperatura mínima possível - acima dos 180 °C - para obter um filamento com bom acabamento, sem defeitos reológicos, e viscosidade relativamente baixa. Uma vez definidas

estas condições, a lenhina foi misturada e processada à mesma temperatura. Note-se também que as temperaturas mencionadas referem-se a zona central e inferior do equipamento, a zona superior encontram-se sempre 10 °C. Isto faz-se para facilitar a alimentação dos polímeros em grânulos, conforme o que se descreveu na extrusão preliminar do Anexo G.

Devido às limitações de volume da micro-extrusora de 15 ml\*, como os polímeros têm em geral massa volúmica próxima de 1 g ml<sup>-1</sup> (o mesmo é verdade para a lenhina), pode-se dizer que no máximo pode-se alimentar 15 g de material. Contudo, por uma questão de variação das massas volúmicas entre os materiais, os lotes foram preparados para uma massa total de 10 g. O termoplástico foi sempre alimentado antes da lenhina.

Entre cada lote não se desmontou a micro-extrusora para a realização de uma limpeza completa, por uma questão de poupança de tempo e material. Entre os lotes extrudidos no mesmo dia, a “limpeza” consistiu em purgar o material alimentado, aproximado com o registo de força nos 0 N, e a alimentação exclusiva de termoplástico até o extrudido apresentar só a cor deste. Uma vez “limpo” o cilindro, purgou-se o termoplástico e alimentou-se o lote seguinte. Note-se que todos os lotes foram misturados com recirculação do material durante 90 s, contados após o final da alimentação da lenhina.

As proporções marcadas como 100:0, não são realmente uma extrusão só com lenhina, mas sim a alimentação dela sobre o cilindro “lubrificado” com termoplástico. Isto significa que efectivamente esta proporção representa a alimentação, mas só uma aproximação à composição real do filamento. Estes filamentos são os únicos obtidos sem recirculação do material.

As misturas foram processadas inicialmente com 50:50 na feira com D de 3 mm, e a sua concentração de termoplástico foi progressivamente reduzida, para as proporções de 75:25, 85:15, 95:5 e a já referida 100:0. Com a extrusão mais crítica a ser bem sucedida, trocou-se para a feira de 250 µm. Isto não se repetiu para a de 150 µm porque esta eventualmente entope antes do fim do processamento de um lote, e com um comportamento que é aparentemente aleatório, isto confirma a interpretação que se obteve dos aglomerados na granulometria.

A Tabela 18 apresenta um resumo das composições em que foi possível realizar-se o processamento.

---

\* O número 15 do modelo é relativo ao volume em ml.

**Tabela 18:** Sumário das extrusões e respectivas proporções.

Material	Fieira de 3 mm				Fieira de 250 µm			
	50:50	75:25	85:15	95:5	50:50	75:25	85:15	95:5
PC	x	x	x	x	x	x	x	x
PBT	x	x	x	x	x	x	x	x
PMMA	√	√	√	√	x	x	x	x
PHB	√	√	√	√	x	x	x	x
PLA	√	√	√	√	√	√	√	√
ABS <sup>1</sup>	√	√	√	√	√	√	√	√

<sup>1</sup> Reprocessado.

### 3.2.1 Poli(carbonato)

O processamento do PC foi realizado a duas temperaturas 290 e 230 °C, e só se realizaram as proporções de 50:50, dado o comportamento observado, e por isso não se realizaram outras.

À temperatura mais elevada o PC produz um filamento liso e brilhante típico deste tipo de material. A esta temperatura a lenhina encontra-se claramente em degradação térmica extensa, e o filamento obtido pode ser observado na Figura 31 (a). A mistura escoava de forma inconsistente e isso reflecte-se no filamento obtido, isto acontece porque a viscosidade é variável. Note-se que visualmente não é evidente a distinção entre a lenhina degradada, que é preta, e o PC que também tem essa cor. Contudo no filamento o que ocorre é a aglomeração da lenhina degradada envolta no PC.

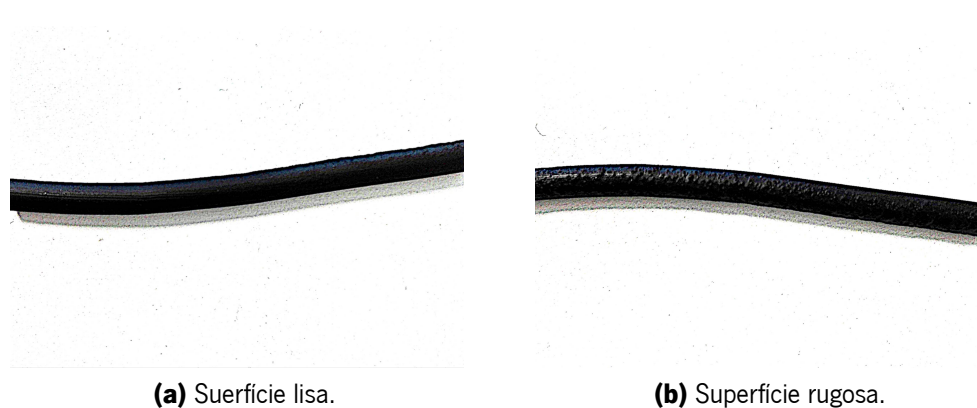
O processamento a 230 °C apresenta resultados mais consistentes, como mostra a Figura 31 (b). Contudo a viscosidade desta mistura é particularmente elevada, e as forças internas que se criam encontram-se próximas do limite operativo do equipamento de extrusão. Tentar reduzir a massa dos lotes não resolve este problema, porque ao tentar-se com um lote de 5 g, o fundido não gera força suficiente para iniciar o escoamento. Neste cenário a força encontra-se num mínimo de 5 kN. Ao utilizar-se um lote de 8 g a extrusão já é possível, contudo o fundido escoava muito lentamente, e a velocidade de rotação dos parafusos não pode ser aumentada substancialmente, porque promovem um aumento da força interna que leva ao bloqueio de segurança do equipamento.

Apesar da consistência e acabamento mais uniforme do filamento a 230 °C, não só não é brilhante, como é particularmente rugoso na superfície externa de qualquer curvatura que ele forme enquanto quente, ver a Figura 32. Isto indica que há rotura nessa superfície, e é resultante da viscosidade elevada do extrudido. Além disso, a melhoria da dispersão da lenhina a esta temperatura, não significa que a mistura esteja a ser eficiente, já que a lenhina continua a degradar e a aglomerar.





**Figura 31:** Filamentos de lenhina com PC.



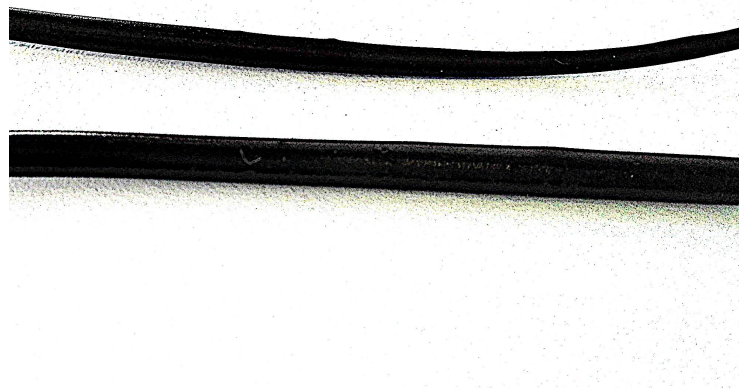
**Figura 32:** Impacto da curvatura a quente dos filamentos com PC.

Processar o PC a uma temperatura ainda mais baixa só resulta no aumento da viscosidade, que já é elevada. Dado que a dispersão já não é eficiente a 230 °C devido a isto, rejeitou-se a utilização do PC.

### 3.2.2 Poli(butileno tereftalato)

O PBT foi também processado a 230 °C, contudo a força exercida na extrusora não excede os 5 kN. A viscosidade elevada é esperada já que se está a realizar a experiência junto do limite inferior da sua temperatura de processamento.

Ao misturar-se com a lenhina a viscosidade aumenta, aproximando-se do limite do bloqueio do equipamento, acima dos 7 kN, e a extrusão ocorre, mas novamente evidencia-se que a lenhina está degradada e aglomera-se, o que faz com que o inchamento à saída da fiação seja elevado e o filamento não tenha um diâmetro uniforme. Como no caso do PC, a cor preta do polímero dificulta a observação dos problemas, contudo a pode-se observar os aglomerados de lenhina à superfície do filamento na Figura 33.



**Figura 33:** Filamento de lenhina com PBT.

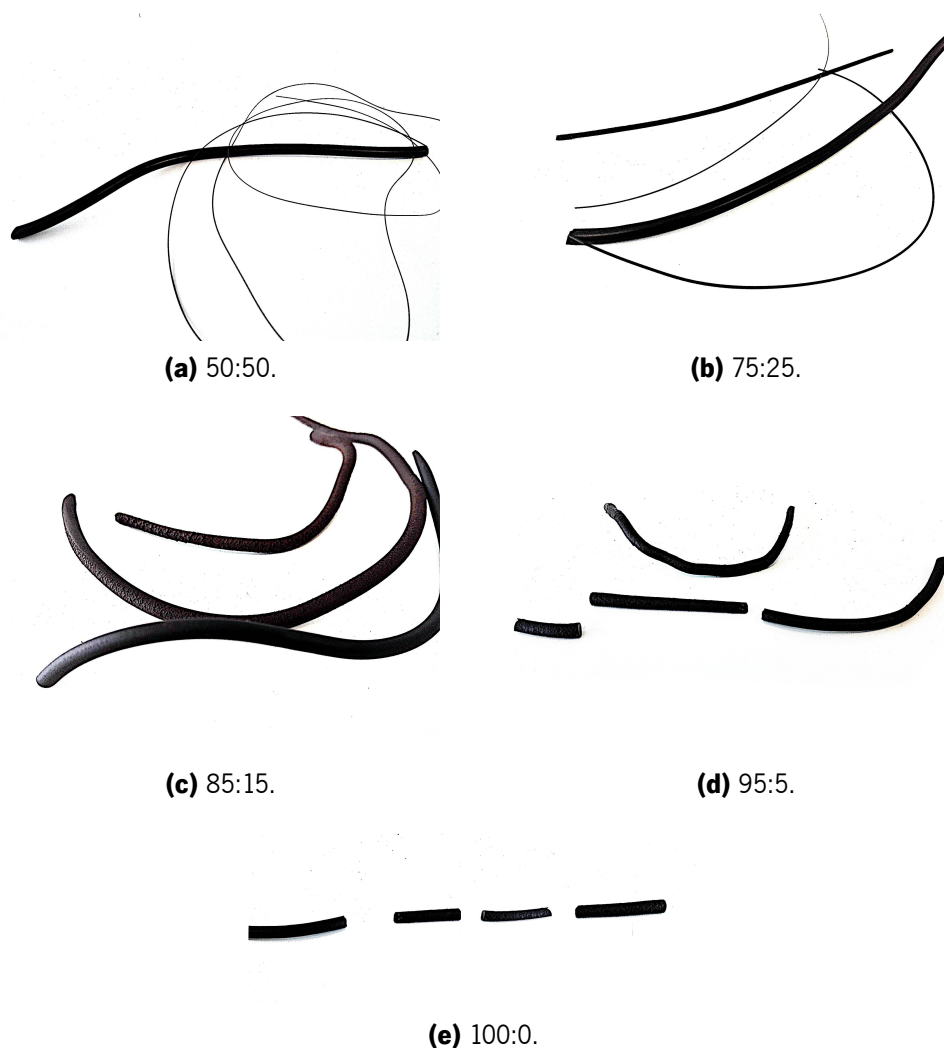
Investigou-se a experiência com uma massa total de 5 g, contudo nesta situação a força interna regista-se próxima dos 3 kN, o que é insuficiente para forçar o material a sair da extrusora. Investigou-se também o processamento da composição 50:50 com recurso a uma massa total de 10 g, mas com uma redução da temperatura para 220 °C, o que levou ao bloqueio dos parafusos durante o processo de recirculação. O equipamento teve de ser reaquecido e aberto para limpeza, porque o aumento da temperatura por si só não permitiu a extrusão, formou-se uma mistura homogénea entre os materiais à volta dos parafusos. Voltou-se a tentar a extrusão a esta temperatura para uma massa de 5 g, contudo novamente verificou-se que a massa não era suficiente para a pressurização do material, e repetiu-se a limpeza nos termos já mencionados. Estas dificuldades levaram à rejeição do PBT como plasticizador.

### **3.2.3 Poli(metil meta-acrilato)**

O PMMA foi o primeiro termoplástico a apresentar uma miscibilidade aceitável com a lenhina. Isto é resultado de dois factores, é um material tipicamente processado a temperaturas mais baixas que os anteriores, com a ficha técnica a sugerir um processamento à volta dos 200 °C, que foi a temperatura utilizada. Apresenta uma viscosidade inferior em comparação aos polímeros ensaiados anteriormente, o que permitiu ao fundido circular com maior facilidade no cilindro, o que promoveu a dispersão dos materiais.

Outra particularidade deste material, em contraste aos restantes, é a sua transparência, o que facilita a observação dos resultados da miscibilidade. Como se pode ver na Figura 34 os filamentos são homogéneos no seu aspecto e cor, todos castanhos escuros, com um acabamento liso e

ligeiramente brilhante.



**Figura 34:** Filamentos de lenhina com PMMA da fieira de 3 mm.

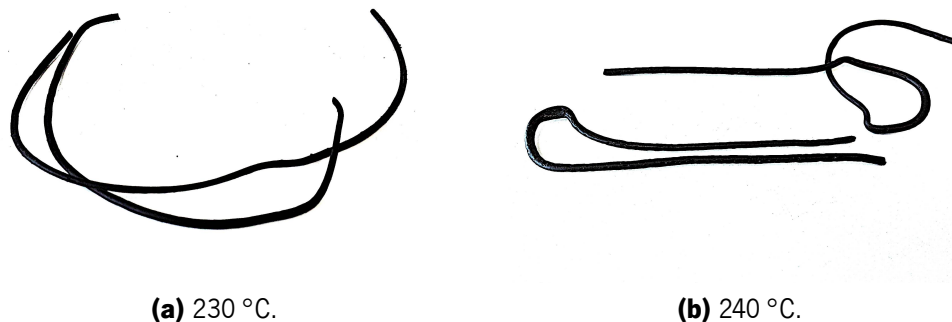
À medida que a concentração de lenhina aumenta os filamentos são progressivamente mais frágeis, menos dúcteis e mais rugosos. O estiramento a quente só se consegue com um impacto substancial no diâmetro para as duas proporções mais generosas de PMMA, ou seja, 50:50 e 75:25.

O aumento da rugosidade do filamento com a redução da percentagem do PMMA serve de indicação da capacidade de dispersão da lenhina no polímero.

A extrusão da lenhina com a extrusora “lubrificada” origina filamentos particularmente quebradiços, fragmentos do fio obtido podem ser observados na Figura 34 (e). À medida que o filamento é extrudido observa-se a migração da lenhina para a superfície, o que reduz substancialmente a velocidade de escoamento, à medida que fica só esta no cilindro e no canal de extrusão.

Novamente para demonstrar o limite térmico da extrusão da lenhina, desta vez com um material

em que é miscível, realizou-se o processamento de misturas 50:50 para as temperaturas de 230 e 240 °C. Os filamentos obtidos encontram-se na Figura 35. Observa-se que o aumento da temperatura produz um acabamento superficial pior, com a eventual perda da consistência do filamento, isto é um paralelo directo, e quase uma replicação, do que acontece com o PBT e PC. Isto demonstra que a temperatura crítica geral para estas misturas é 230 °C, que coincide com a temperatura de degradação da lenhina. Isto indica que a degradação térmica resulta em transformações químicas da lenhina e alterações na sua reactividade.

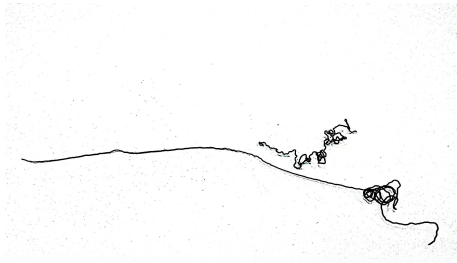


**Figura 35:** Filamentos de lenhina com PMMA processados acima dos 230 °C.

A passagem para a fieira de 250  $\mu\text{m}$  faz com que os filamentos resultantes da alimentação de 10 g tenham defeitos reológicos excessivos. O extrudido ao sair da fieira enrola-se num formato helicoidal, como se pode ver na Figura 36 (a). Isto invalidou a produção de um filamento liso, mesmo com estiramento os fios apresentavam marcas resultantes da forma gerada à saída da fieira, e como a secção é pequena e tem rigidez elevada, os defeitos da extrusão permanecem com o puxo do filamento. A mistura da lenhina não melhorou este resultado, pelo contrário.

Inicialmente procurou-se reduzir a viscosidade do PMMA com o aumento da temperatura, contudo até aos 220 °C não se verificou qualquer alteração neste comportamento. Por isso regressou-se aos 200 °C, e reduziu-se o material alimentado por lote para 5 g. Isto mitiga os referidos defeitos reológicos. Os filamentos resultantes destas experiências encontram-se na Figura 36.

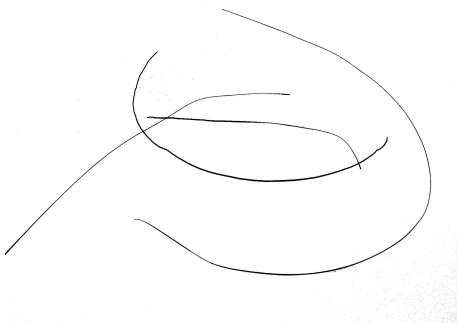
Os filamentos não são lisos a menos que estirados, como alguns dos exemplares que se podem ver tanto na Figura 36 (b) e na Figura 36 (c). Isto significa que os problemas estão relacionados com o termoplástico, e que não foram resolvidos com a redução da massa. Esta é a razão para o PMMA estar registado como negativo na Tabela 18. Atendendo aos resultados rejeitou-se também a utilização do PMMA.



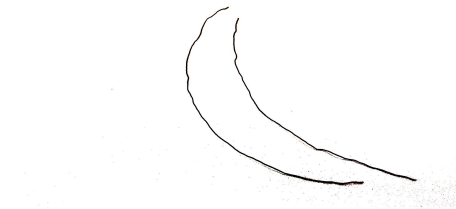
**(a)** 50:50.



**(b)** 50:50.



**(c)** 75:25.



**(d)** 85:15.



**(e)** 95:5.



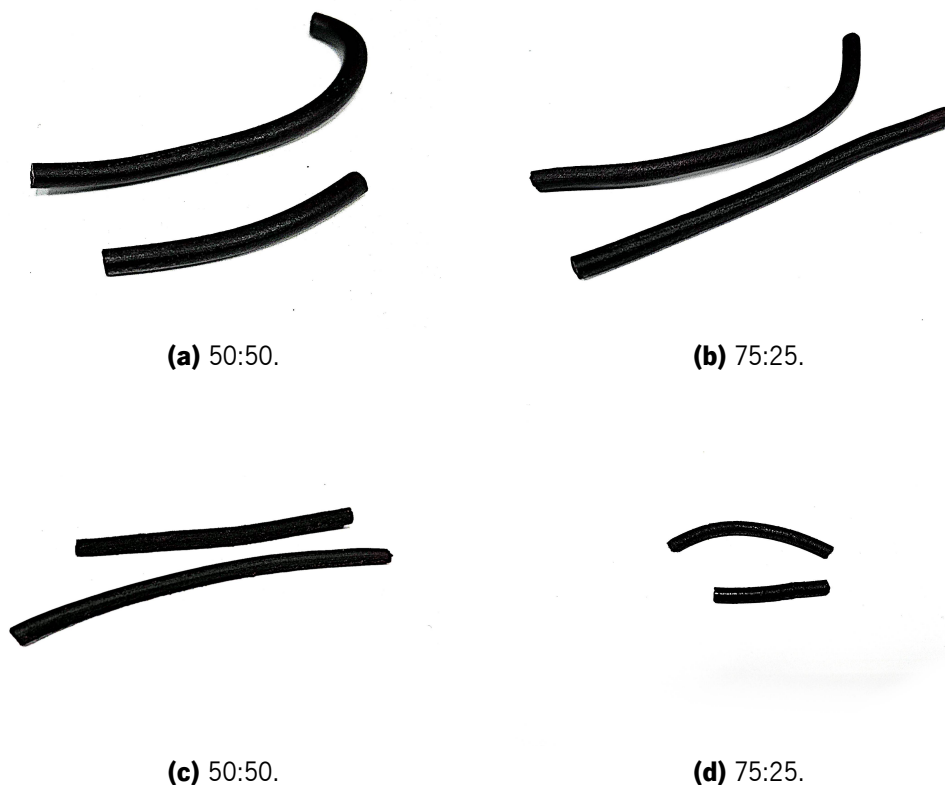
**(f)** 100:0.

**Figura 36:** Filamentos de lenhina com PMMA processados com a feira de 250  $\mu\text{m}$ : (a) com 10 g na alimentação; (b-f) com 5 g na alimentação.

### 3.2.4 Poli(hidroxitirato)

O PHB é facilmente extrudido com bom acabamento a 170 °C, e é por isso o único dos termoplásticos que é processado a 180 °C, com vantagens para a lenhina. Isto não tem impacto no seu aspecto, deve-se sublinhar que a sua superfície é pouco brilhante, porque não é lisa. O aumento da temperatura até aos 220 °C não altera este facto, o que substancia que é, à semelhança do PMMA, uma limitação provavelmente associada ao *grade* utilizado e não ao polímero. Isto não tem impacto na mistura com a lenhina, que é boa, e nota-se também que é o termoplástico mais conveniente à limpeza do equipamento, porque não se fixa aos componentes metálicos da extrusora.

A Figura 37 apresenta as fotografias dos filamentos nas diversas proporções extrudidas. A distinção visual não é evidente, já que todas as amostras são de filamentos ligeiramente rugosos e homogéneos. A fragilidade aumenta com a concentração de lenhina. Nenhuma delas apresenta uma imagem com o filamento estirado, porque a extrusão a estas temperaturas relativamente próximas do ponto de fusão do material, promovem a solidificação rápida do extrudido, o que restringe o puxo aplicável.



**Figura 37:** Filamentos de lenhina com PHB.

Ao contrário do PMMA não foi possível a extrusão da lenhina com o PHB a funcionar só como “lubrificante”, porque como já mencionado, este termoplástico não adere ao cilindro e canais da extrusora. Isto tem duas implicações: ao escoar deixa pouca massa residual e o material

que permanece na superfície dos componentes da extrusora é facilmente arrastado pela lenhina introduzida, e por isso, o material superficial rapidamente deixa de ser o termoplástico, o que inviabiliza a lubrificação.

A extrusão com a fiação de 250  $\mu\text{m}$  só foi possível nas duas misturas com proporções mais generosas de PHB, contudo, mesmo nestes cenários o equipamento sofre bloqueios regulares e só é possível extrudir alguns centímetros. A redução da massa alimentada para 5 e 8 g e o aumento da temperatura até aos 220 °C não alteraram os resultados.

### **3.2.5 Poli(ácido láctico)**

Apesar das características térmicas e do MFI do PLA e PHB das suas fichas técnicas serem idênticas, o PLA apresenta uma extrusão substancialmente mais fácil aos 200 °C, com a formação de um filamento brilhante. À semelhança do PHB, é um polímero com pouca elasticidade do fundido, e por isso tende a romper quando é estirado manualmente.

A Figura 38 contém as fotografias dos filamentos obtidos para os vários lotes. Em geral apresentam boa mistura e homogeneidade. As características gerais repetem-se com o aumento da concentração de lenhina, os filamentos são progressivamente mais frágeis e quebradiços, porque deixam de ter o termoplástico para sustentar o seu formato. Em particular, os fios dos lotes com mais de 95 % de lenhina, ver Figura 38 (d), são particularmente porosos. Sublinha-se nestes termos o filamento “100:0”, Figura 38 (f), que forma uma casca de lenhina e PLA muito brilhante à volta de um núcleo extremamente poroso, além disso este fio apresenta um inchamento elevado, e por isso tem um diâmetro à volta dos 4,5 mm, o que é 50 % maior que o diâmetro de 3 mm da fiação.

As diferenças observadas entre os filamentos Figuras 38 (c) e 38 (e), mostram respectivamente o que se obtém com uma limpeza eficiente do equipamento entre os lotes, e quando essa limpeza é insuficiente. Isto é resultado da aderência da lenhina aos componentes metálicos da extrusora. Se não for alimentado e extrudido termoplástico suficiente entre os lotes para remover toda a lenhina, ela permanece no interior e é arrastada com lote da mistura, e cria uma superfície rugosa e frágil.

Seguiu-se a extrusão na fiação de 250  $\mu\text{m}$ , e as fotografias dos resultados encontram-se na Figura 39. Pode-se observar pelo filamento na vertical da Figura 39 (a), que foi possível estira-los nestas condições. Isto é provavelmente resultado da redução da massa por comprimento, o que facilita os esforços à tracção.

Apesar da extrusão contínua ser possível em todas as proporções apresentadas, durante a sua



(a) 50:50.



(b) 75:25.



(c) 85:15.



(d) 95:5.



(e) 85:15 com "limpeza" insuficiente.

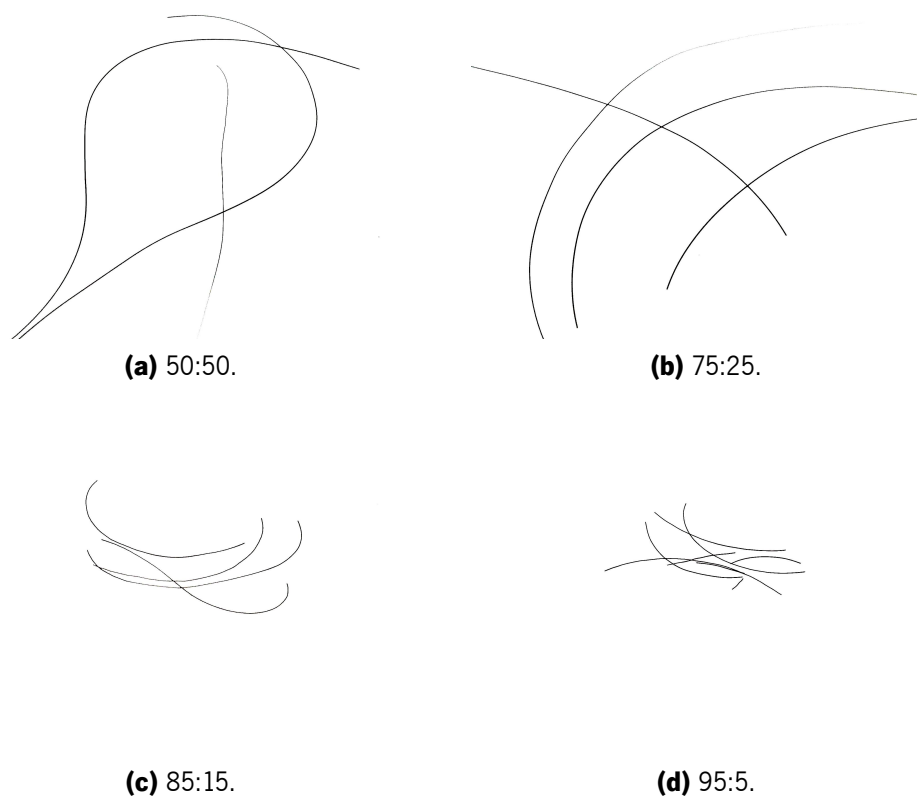


(f) 100:0.

**Figura 38:** Filamentos de lenhina com PLA.

recolha e manuseamento, os filamentos com mais lenhina tendem a fragmentar, devido à sua fragilidade ao corte. Isto é o que permite distinguir os filamentos uns dos outros, porque à medida que a concentração de lenhina aumenta o seu comprimento é menor.





**Figura 39:** Filamentos de lenhina com PLA obtidos fieira de 250  $\mu\text{m}$ .

À semelhança do PMMA, a extrusão na fieira de 150  $\mu\text{m}$  não foi possível porque incorreram nas mesmas limitações.

### 3.2.6 Acrilonitrilo-butadieno-estireno

O ABS apresenta uma viscosidade adequada para a operação do equipamento, e facilidade de estiramento aos 210  $^{\circ}\text{C}$ . Contudo apresenta um comportamento diferente dos restantes quando misturado com a lenhina, porque produz filamentos muito porosos, como se pode ver na Figura 40 (a). Não apresenta correspondência com os problemas observados com o PC e PBT relacionados com a degradação térmica do material, já que esta não se aparece observar, e o filamento apresenta uma porosidade muito homogénea. De modo a garantir-se que esta porosidade não foi induzida por humidade, o ABS e a lenhina foram sujeitos a nova secagem, e repetição da extrusão. No entanto o extrudido continuava a apresentar porosidade.

Observa-se que o reprocessamento do filamento extrudido origina um filamento liso e sem qualquer porosidade aparente, como mostra a Figura 40 (b). Dado que este processo não é muito dispendioso no tempo e em recursos, todas as misturas de lenhina com ABS foram obtidas com reprocessamento.

A Figura 41 apresenta os filamentos obtidos para as quatro proporções de lenhina com ABS na fieira

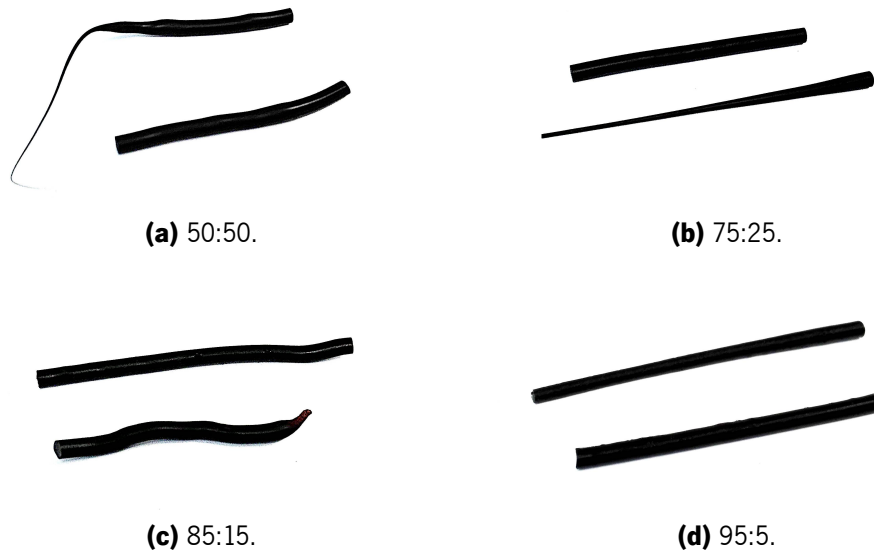


(a) Primeiro processamento.

(b) Reprocessamento.

**Figura 40:** Impacto do reprocessamento nos filamentos de lenhina com ABS.

de maior dimensão. Ao contrário da maioria das experiências anteriores, estes filamentos não são particularmente frágeis, são progressivamente mais rígidos, mas não tendem a fragmentar-se.



(a) 50:50.

(b) 75:25.

(c) 85:15.

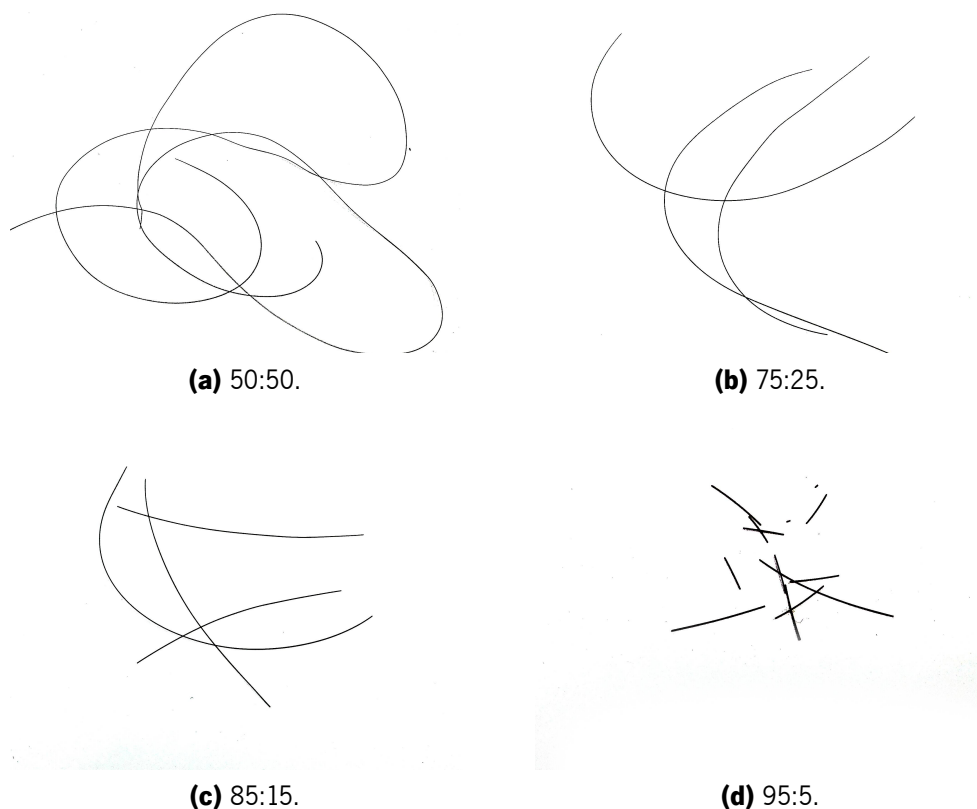
(d) 95:5.

**Figura 41:** Filamentos de lenhina com ABS obtidos na feira de 3 mm.

O seu estiramento é similar ao que se observou com PMMA, ou seja, para as concentrações mais elevadas de ABS os filamentos conseguem ser estirados até reduzir consideravelmente o seu diâmetro. Contudo com o aumento da percentagem de lenhina, esta característica progressivamente passa a ser mais limitada, ainda assim como mostra a Figura 41 (d), mesmo só com 5% de ABS, ainda se observa alguma elasticidade do fundido. Nota-se que a extrusão designada por 100:0 não foi possível para esta mistura com repetibilidade e obtenção de um filamento contínuo.

Por fim, a Figura 42 apresenta os filamentos obtidos com a feira de 250 mm. Neste caso o procedimento recorreu à extrusão prévia de cada uma das misturas usando a feira de 3 mm e a realimentação destes na extrusora para a produção dos filamentos mais finos. Novamente, reporta-se o comportamento observado com o PLA com esta feira, onde os filamentos com mais lenhina são mais propensos à fragmentação, e por isso as respectivas fotografias apresentam fios

com menor comprimento. Note-se que isto não significa que os filamentos de 50:50 ou 75:25 possam ser facilmente dobrados sem partirem, tal como se observa num filamento só de ABS, pois são menos dúcteis.

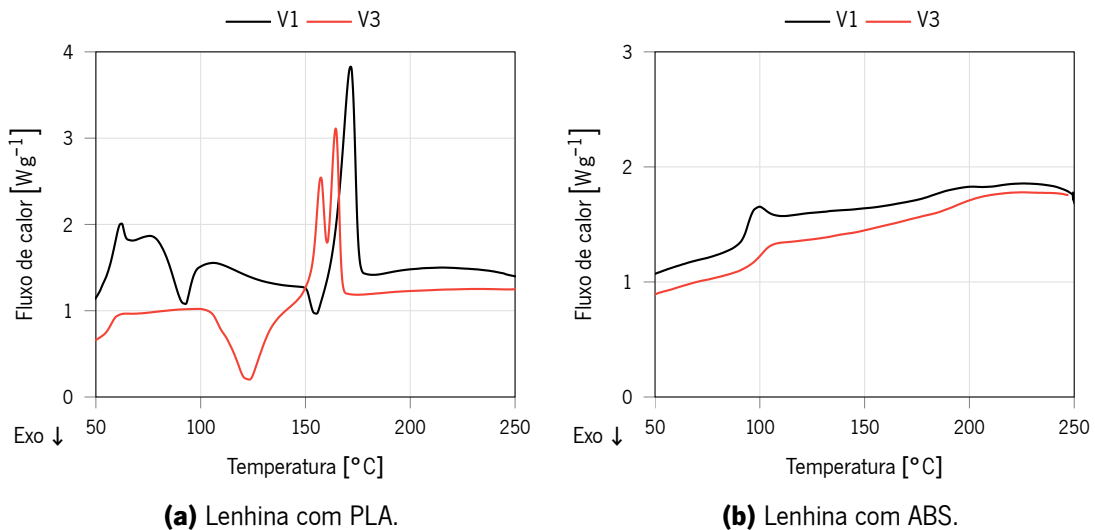


**Figura 42:** Filamentos de lenhina com ABS na fieira de 250 mm.

### 3.2.7 Selecção de materiais

Dos plasticizadores processados a escolha remete-se entre o PLA, que tem uma boa mistura inicial sem necessitar de reprocessamento, e o ABS que requer esse processo, mas que é menos rígido e permite um estiramento muito superior ao PLA nas misturas 50:50 e 75:25. Ou seja, só com a informação do processamento não é possível fazer-se uma selecção adequada do materiais, por isso, ela tem de ser feita em função da etapa seguinte para a fibra verde, a termoestabilização. Este é particularmente o passo mais limitador ao processamento de fibra de carbono de ex-lenhina porque muitas das misturas não conseguem ser processadas sem sofrerem fusão inter-filamentar.

Para comparar os materiais, amostras das suas misturas mais críticas e susceptíveis à influência da termoestabilização - as misturas 50:50 obtidas com a fieira de 250  $\mu\text{m}$ , foram caracterizadas em DSC. Os resultados dos varrimentos de aquecimento (1.º aquecimento referido como V1 e 2.º aquecimento como V3), podem ser observados na Figura 43.



**Figura 43:** Gráfico de DSC dos filamentos obtidos com a fieira 250  $\mu m$  das misturas 50:50.

A mistura lenhina/ABS apresenta as transições vítreas dos dois materiais, porque ocorrem a temperaturas diferentes, com a  $T_g$  do ABS a correr com relaxação molecular no V1 próxima dos 100  $^{\circ}C$ , e novamente na mesma temperatura no V3. A da lenhina aparece no V1 aos 180  $^{\circ}C$  também seguida de relaxação molecular, e aos 200  $^{\circ}C$  no V3, este aumento sugere a ocorrência de alguma interacção dela com a mistura.

O comportamento da mistura lenhina com ABS mostrou-se termicamente mais estável que a mistura com PLA, onde não é possível detectar a  $T_g$  da lenhina, porque esta ocorre quase em simultâneo com a  $T_m$  do PLA. O ponto de fusão deste poliéster encontra-se inicialmente nos 180  $^{\circ}C$ , contudo apresenta dois picos a uma temperatura inferior no V3. Isto está relacionado com o facto deste PLA ser termicamente sensível e tem tendência a degradar com a exposição a temperaturas acima dos 230  $^{\circ}C$ , isto significa que as moléculas obtidas após o final do aquecimento a 250  $^{\circ}C$  não apresentam a massa molecular inicial. Ao ser reaquecido o PLA apresenta duas polidispersividades diferentes, ambas inferiores à original, que resulta na presença de dois picos de fusão. Ao ultrapassar estas temperaturas o PLA perde resistência física, que é necessária para que um dado filamento de fibra verde não funda ou coalesça com os outros filamentos que estão na sua vizinhança. Desta forma, conclui-se que o PLA não é adequado para a função exigida.

O ABS é um co-polímero amorfo com uma  $T_g$  relativamente elevada, que origina uma boa mistura com a lenhina, termicamente estável, e por isso tem potencial para suportar o processo de termoestabilização da fibra de lenhina. Por isso, seleccionou-se o ABS para a produção de fibra verde.

### 3.3 Processamento de fibra verde

Como as misturas com ABS precisam de ser reprocessadas para a produção de fibra verde, recorreu-se a uma extrusora laboratorial *Coperion ZSK 26* para o primeiro processamento. Esta extrusora permite a selecção do perfil do parafuso de modo a gerar tensões de corte elevadas sobre o fundido para otimizar as misturas, neste caso com o objectivo de melhorar a mistura da lenhina no polímero. Produziram-se assim filamentos, pelos dois buracos da fieira, que foram granulados e usados como material de alimentação na micro-extrusora, e processar a fibra verde.

#### 3.3.1 Primeiro processamento

Produziram-se duas misturas de lenhina com ABS, uma de 50:50 e outra 60:40. Para ambos os casos o débito total na *Coperion* foi de  $2 \text{ kg h}^{-1}$ , o que se traduz para a composição de  $1 \text{ kg h}^{-1}$  para cada um dos materiais em 50:50, e  $1,2 \text{ kg h}^{-1}$  de lenhina e  $0,8 \text{ kg h}^{-1}$  de ABS para a composição de 60:40.

A proporção máxima de lenhina:ABS foi de 60:40 devido à dificuldade em extrudir composições com concentração de lenhina superior a esta. Apesar de ser possível misturar proporções mais elevadas de lenhina na micro-extrusora, encontrou-se esta limitação na extrusora de duplo-fuso de maior dimensão. Tratando-se de dois equipamentos com dimensões e geometrias muito diferentes, não é possível estabelecer comparações.

Os filamentos obtidos foram granulados, para poderem ser extrudidos na micro-extrusora, já que é esta que tem as fieiras com menor dimensão. As misturas granuladas podem ser vistas na Figura 44, que são distinguidas pela cor ligeiramente mais escura da 60:40.



**Figura 44:** Grânulos de lenhina com ABS.

### **3.3.2 Reprocessamento**

Os *pellets* foram secos a 80 °C durante 2 h, e reprocessados na micro-extrusora *Xplore MC15* com estiramento a uma velocidade controlada.

Novamente verificou-se que a extrusão com a fieira de 150 µm não foi viável. Deve-se notar que com o processamento prévio na *Coperion* é possível produzir-se um maior comprimento de um dado filamento antes do bloqueio da fieira, contudo ainda assim não é possível extrudir todo o material alimentado de forma constante.

Como alternativa decidiu-se processar usando a fieira de 250 µm e estirar o filamento de forma a que este atinja um diâmetro inferior aos 150 µm. Contudo isto revelou as limitações de operação do equipamento para produzir um filamento com diâmetro constante - ou com uma variação inferior a 30 µm de diâmetro ao longo do seu comprimento.

Isto acontece porque a componente mecânica da micro-extrusora não tem força e binário suficiente para manter os parafusos a uma rotação constante, e é por isso muito sensível a variações no material alimentado, o que tem impacto directo na massa de fundido que escoar pela fieira. A alimentação em lote é particularmente notória por isto, porque a massa que existe no interior do cilindro diminui com o tempo, também se reduz a pressão interna, e por consequência a quantidade de material extrudida, e por isso um filamento obtido a um enrolamento constante seria progressivamente mais fino. Por isso optou-se por tentar contornar este efeito com a alimentação contínua no equipamento.

### **3.3.3 Processamento de filamento contínuo**

A alimentação contínua apresentou novos problemas. Por um lado resolve o problema de trabalhar em lotes. No entanto o material não pode ser recirculado, e a operação contínua limita a fusão total do polímero na mistura.

O problema da alimentação dos grânulos obtidos na primeira extrusão é explicitado na seguinte lista, que elenca uma cadeia de causa-efeito:

1. Faz-se a alimentação de matéria-prima rígida, cujos grânulos têm dimensão heterogénea.
2. Este material apresenta grânulos maiores que outros, o que faz com que os parafusos não possam aplicar um binário constante, especialmente se um grânulo maior ficar entre eles e impedir que rodem à velocidade definida.
3. Os sensores detectam a redução da velocidade dos parafusos, e o sistema passa a fornecer mais energia ao motor para este induzir um binário superior.

4. A resistência é eventualmente ultrapassada, mas os parafusos encontram-se com uma aceleração excessiva, por causa do binário mais elevado, e por isso a sua rotação é temporariamente superior à definida.
5. O escoamento que se faz em função da rotação dos parafusos é progressivamente inferior até ao aumento do binário, e depois é abruptamente superior até regressar ao seu estado inicial.

Estas situações ocorrem geralmente durante curtos intervalos de tempo, contudo o seu impacto é observado no filamento obtido. Trata-se de um problema mecânico e físico para o filamento, porque deixa de ter as mesmas propriedades ao longo do comprimento, e potencialmente um problema químico e térmico na termoestabilização.

Os pontos 1 e 2 podem ser corrigidos com a moagem dos grânulos em pó, contudo isto é mais uma etapa ao processo, que é relativamente dispendiosa. Estes como o ponto 3, vão ser por isso considerados problemas inerentes que não serão aqui resolvidos.

O ponto 4 pode ser influenciado pelo operador, porque o equipamento permite ajustar a aceleração dos parafusos. Quanto maior esta for, teoricamente menor é o tempo de recuperação do parafuso após a indução de binário à velocidade definida. Contudo, isto induz variações mais abruptas no filamento obtido, e pode mesmo levar à sua rotura.

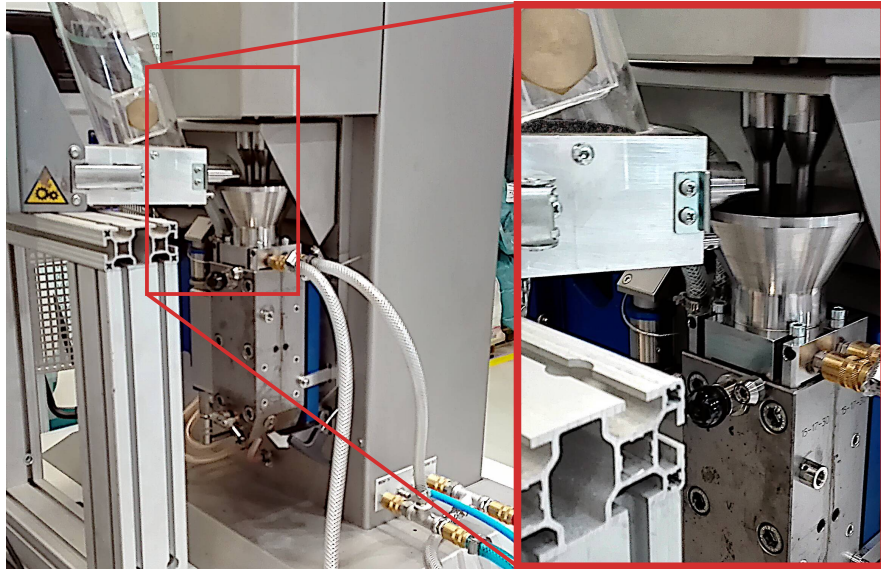
A solução encontrada para este problema foi sobrealimentar ligeiramente a micro-extrusora e operá-la em 50 RPM, sem recirculação\*. Alimentar a tremonha com um alimentador externo *Piovan MDP*, de forma a manter o débito constante e a força interna relativamente constante ao longo do tempo, com o objectivo de se ter um desvio padrão inferior a 50 N. A Figura 45 mostra a caixilharia metálica utilizada para colocar o alimentador junto à tremonha e as respectivas disposições destes componentes.

A inclusão do alimentador introduz novos parâmetros no processo, contudo verificou-se que o débito na alimentação é tão baixo que efectivamente o alimentador só pode operar no seu mínimo. Isto representa na interface um valor de rotação do parafuso de 0,01 %. Por isso o ajuste tem de ser feito na micro-extrusora em si.

O primeiro conjunto de condições ensaiadas na extrusora foi; rotação de 50 RPM e temperatura de 200 °C, com o início da alimentação controlada após escoar material suficiente para a força interna baixar para os 2400 N. Os resultados após 30 min de extrusão (onde se começa a contar o tempo

---

\* Já que isto não é possível em operação contínua.



**Figura 45:** Disposição do equipamento para a alimentação contínua.

inicial) encontram-se na Tabela 19.

**Tabela 19:** Registo da progressão da força para 50 RPM e 200 °C.

<b>t [min]</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
<b>F [N]</b>	2428	2433	2583	2510	2608	2700	2725	2710
<b>m [g]</b>	0,39	0,39	0,38	0,39	0,38	0,89	0,88	0,89
<b><math>\dot{m}</math> [g min<sup>-1</sup>]</b>	0,39	0,39	0,38	0,39	0,38	0,45	0,44	0,45

Desta primeira tentativa obtiveram-se os seguintes resultados de valores médios, desvios padrão e regressão linear:

$$\bar{F} = 2587 \pm 121 N$$

$$F(\text{min}) = m(\text{min}) + b = 31,5(\text{min}) + 2452$$

$$\bar{\dot{m}} = 0,41 \pm 0,03 \text{ g min}^{-1}$$

Para este cenário o desvio padrão é excessivo, e nota-se um aumento no valor da força ao longo do tempo, com uma boa aproximação linear. Isto é consequência de se estar alimentar mais massa do que aquela está a ser escoada pela feira.

Para a segunda experiência aumentou-se a temperatura de extrusão para os 220 °C para reduzir a viscosidade do fundido, e assim equiparar o escoamento à alimentação. O registo dos valores observados após 30 min encontra-se na Tabela 20.



**Tabela 20:** Registo da progressão da força para 50 RPM e 220 °C.

<b>t [min]</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
<b>F [N]</b>	2405	2508	2450	2468	2575	2543	2708	2768
<b>m [g]</b>	0,35	0,38	0,35	0,35	0,38	0,80	0,85	0,88
<b><math>\dot{m}</math> [g min<sup>-1</sup>]</b>	0,35	0,38	0,35	0,35	0,38	0,40	0,43	0,44

Desta segunda tentativa calcularam-se os seguintes valores:

$$\bar{F} = 2553 \pm 127 N$$

$$F(\text{min}) = m(\text{min}) + b = 34(\text{min}) + 2408$$

$$\bar{\dot{m}} = 0,35 \pm 0,04 \text{ g min}^{-1}$$

Os valores desta experiência foram piores que na primeira, com um desvio padrão maior, e um declive da aproximação recta maior. Além disso os valores de escoamento mássico foram menores, apesar de supostamente a viscosidade ser inferior e sobre condições equivalentes o seu escoamento dever ser maior. Isto é indicativo que neste cenário a temperatura não tem influência suficiente na viscosidade do fundido.

Como continuar com o aumento da temperatura não é viável porque já se está próximo da temperatura crítica, por isso regressou-se aos 200 °C e aumentou-se a velocidade de rotação do parafuso para os 75 RPM. Os registos encontram-se na Tabela 21.

**Tabela 21:** Registo da progressão da força para 75 RPM e 200 °C.

<b>t [min]</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
<b>F [N]</b>	2455	2468	2501	2480	2475	2487	2488	2475
<b>m [g]</b>	0,34	0,36	0,35	0,35	0,36	0,70	0,71	0,70
<b><math>\dot{m}</math> [g min<sup>-1</sup>]</b>	0,34	0,36	0,35	0,35	0,36	0,35	0,36	0,35

Os valores obtidos para o aumento da rotação dos parafusos foi:

$$\bar{F} = 2479 \pm 14 N$$

$$F(\text{min}) = m(\text{min}) + b = 3(\text{min}) + 2473$$

$$\bar{\dot{m}} = 0,35 \pm 0,01 \text{ g min}^{-1}$$

Observa-se pela primeira vez um desvio padrão da força abaixo dos 50 N, e uma aproximação linear

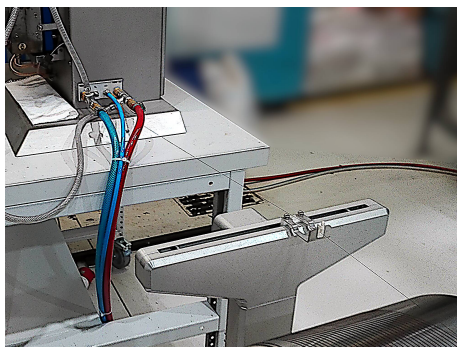
com declive muito pequeno. Isto reflecte-se também num valor médio do escoamento mássico muito uniforme. Deve-se registar que os valores da massa são inferiores aos da rotação inferior, contudo isto pode ser resultado da instabilidade causada por um escoamento insuficiente, e eventual acumulação de massa no cilindro, que progressivamente leva a um aumento da força, e por isso da massa.

### **3.3.4 Fibra verde com estiramento**

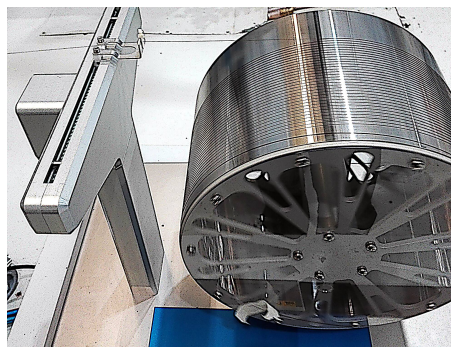
A etapa seguinte consistiu em processar a fibra verde e recolhê-la com estiramento utilizando um bobinador com velocidade controlada. O bobinador foi montado em linha com a extrusora a sensivelmente 1 m desta, como se pode ver na Figura 46 (a). Apesar da superfície da bobina ser muito lisa para evitar que o filamento se adira a esta, a distancia que o extrudido percorre até chegar a ela, define o tempo de arrefecimento, de modo a que esta esteja solidificada quando entra em contacto com a dita superfície. Como se pode ver na Figura 46 (b) os primeiros 0,5 m apresentam maior diâmetro, porque o estiramento ainda não é exercido. Por fim, menciona-se também que é recomendado neste equipamento utilizar o passo mínimo de 2 mm, como mostra a fotografia da Figura 46 (c). Isto serve para evitar que o filamento se desloque da sua posição inicial sobre a bobina, o que dificulta a sua remoção intacta do equipamento. Note-se que mesmo com este passo máximo, à medida que sucessivas camadas de filamento são enrolados uns sobre os outros, este fenómeno passa a ser inevitável, já que os filamentos passam a estar assentes só sobre os anteriores, e por isso não existe área suficiente para que o atrito entre eles sustentarem a sua posição.

Com as condições referidas anteriormente de 0,01 % de rotação no alimentador, 75 RPM e 200 °C na micro-extrusora, foi possível estirar os filamentos a uma velocidade de 20 m min<sup>-1</sup> e obter um filamento relativamente homogéneo para um diâmetro de 115 ± 13 µm. Os filamentos encontram-se representados na Figura 47.

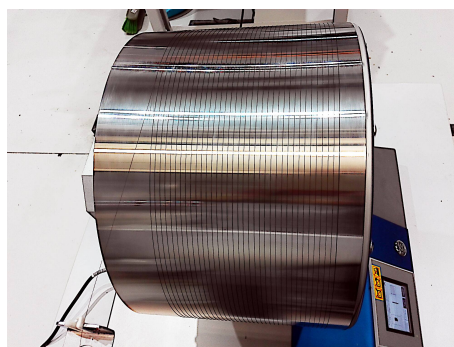
As características destes filamentos são similares às observadas nas misturas em lotes, em que o aumento da concentração de lenhina fragiliza os filamentos, algo que é representado nas fotografias, com os filamentos 60:40 a apresentarem maior fragmentação.



**(a)** Filamento entre a feira e bobina.

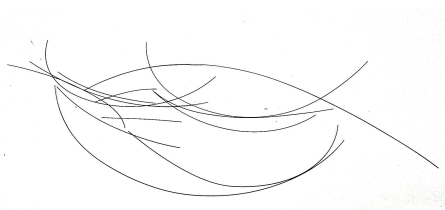


**(b)** Filamento na bobina.

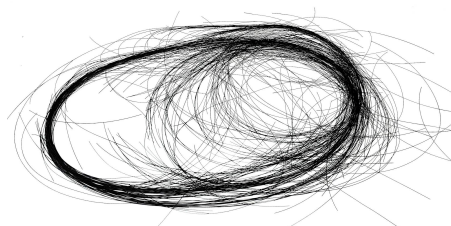


**(c)** Espaçamento entre os filamentos.

**Figura 46:** Enrolamento e estiramento da fibra verde.



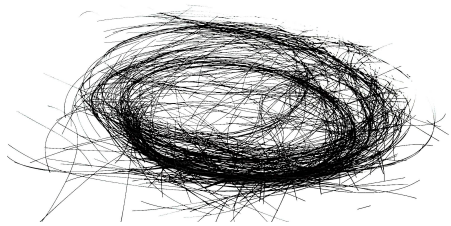
**(a)** Fragmentos isolados da composição 50:50.



**(b)** Filamento da composição 50:50 enrolado.



**(c)** Fragmentos isolados da composição 60:40.



**(d)** Filamento da composição 60:40 enrolado.

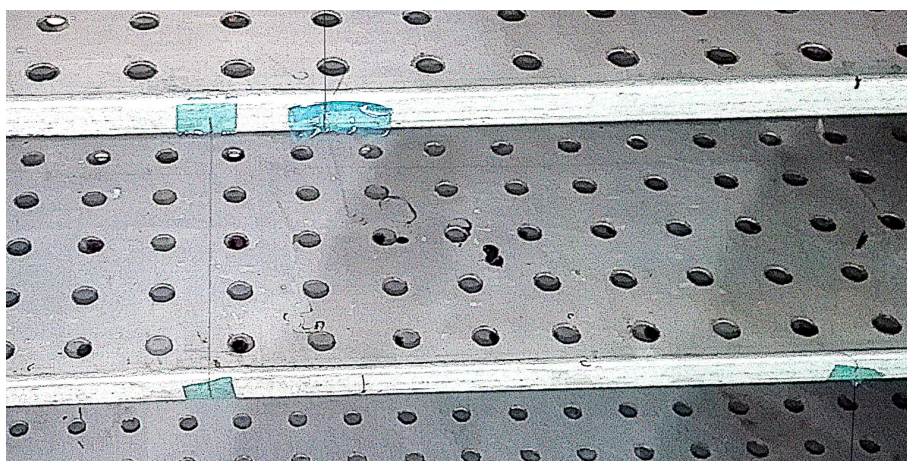
**Figura 47:** Fibra verde.

### 3.4 Termostabilização experimental e caracterização

Deve-se referir que as experiências descritas nesta secção não são um processo de termostabilização realizado em condições ideais, mas sim uma aproximação razoável ao processo em atmosfera de ar e sem aplicação de esforços mecânicos nas fibras, dois factores que têm impacto nos resultados obtidos.

#### 3.4.1 Termostabilização oxidativa

Os filamentos foram colocados na vertical com as suas extremidades coladas com fita-cola termicamente resistente nos tabuleiros da mufla *Memmert UFP 800*. As amostras foram separadas e colocadas entre diferentes tabuleiros sucessivos, como se pode ver na Figura 48. Isto é feito para evitar que com uma potencial rotura, colidam com a vizinhança e partam o próximo filamento ou coalesçam. Além disso ao estarem maioritariamente sem contacto com o metal evitam colarem-se a essa superfície. As amostras foram colocadas sob tensão, seguras pela fita-cola.

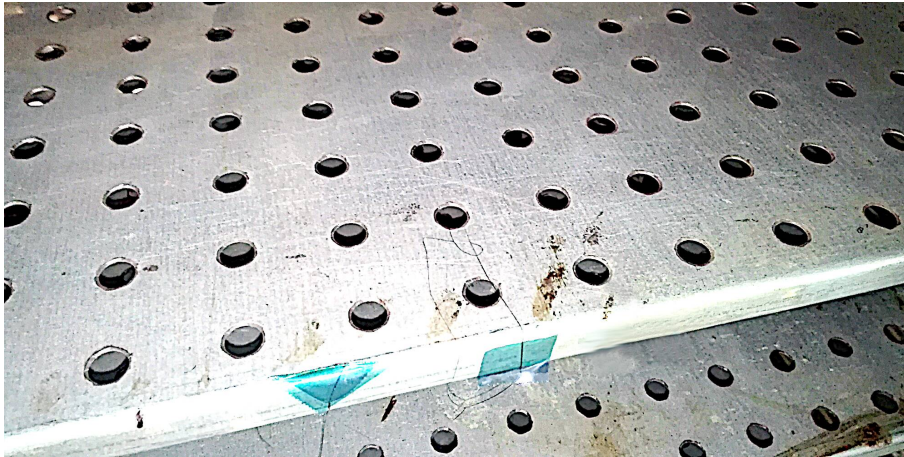


**Figura 48:** Fibra verde na disposição antes da termostabilização.

No final do processo todos os filamentos de 50:50 romperam, e apresentavam uma variação da sua espessura visível desde da zona da quebra até à extremidade. Isto mostra que o ABS, porque é termicamente menos resistente - com uma  $T_g$  inferior e comportamento termoplástico, funde e escoia por acção da gravidade ao ser aquecido. À medida que isto acontece o filamento deforma-se sobre acção da gravidade, até partir.

Ao partirem, estes filamentos colam-se sobre a superfície metálica e são difíceis de remover, a Figura 49 mostra exemplos. O único filamento que pode ser retirado dos 50:50, encontra-se à esquerda, porque o filamento ficou suspenso pela fita superior, e por isso não ficou agarrado à superfície ao tabuleiro.

Em contrapartida a maioria dos filamentos 60:40 permaneceram intactos até ao fim do processo. Ao ter menos termoplástico a resistência térmica destas misturas é necessariamente superior, mesmo que sujeita aos fenómenos descritos para a 50:50, o aumento da concentração da lenhina é evidentemente suficiente para que a sua secção tenha uma área maior e assim tenha resistência mecânica para não comprometer a sua forma.



**Figura 49:** Rotura da fibra verde de lenhina e ABS na proporção de 50:50.

A fibra-verde resultante desta termoestabilização experimental apresenta-se mais frágil do que aquela que foi inicialmente lá colocada. Isto é potencialmente resultado da relaxação molecular.

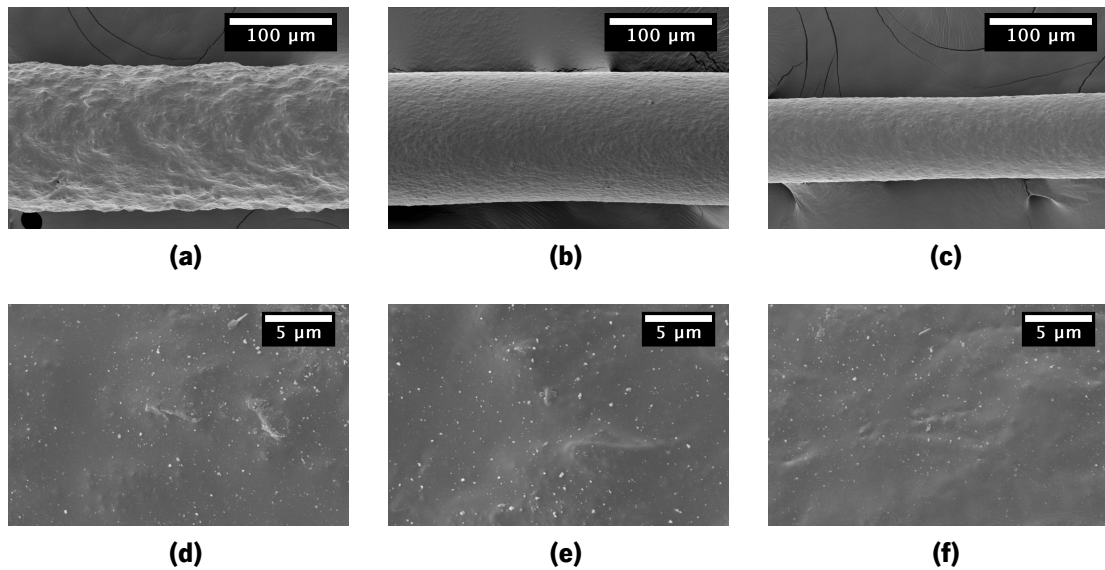
### **3.4.2 Caracterização da fibra termoestabilizada**

#### **Microscopia electrónica de varrimento**

As amostras analisadas em SEM foram ambas oriundas do mesmo filamento, e são observadas em regiões diferentes ao longo do seu comprimento. As micrografias das áreas de secção transversal são resultantes da quebra manual dos filamentos juntos à fita-cola.

A Figura 50 apresenta as imagens obtidas em SEM da fibra verde de lenhina e ABS na proporção de 50:50. Este filamento tem um diâmetro que aumenta à medida que se aproxima da zona da sua rotura. Note-se que este filamento é a metade superior de uma amostra partida. Por baixo de cada imagem superficial do filamento encontra-se uma ampliação respectiva da sua superfície.

A presença de maior quantidade de ABS origina um filamento de maior diâmetro e rugosidade superficial, algo que também é substanciado pela ampliação, que mostra uma superfície mais rugosa. A Tabela 22 apresenta os diâmetros médios e o desvio padrão retirados das micrografias anteriores. Estes valores são relativamente elevados para as fibras das Figuras 50 (a) e 50 (b), que são superiores aos valores máximos previamente observados na fibra verde com o paquímetro



**Figura 50:** Micrografias electrónicas da superfície da fibra verde 50:50.

digital.

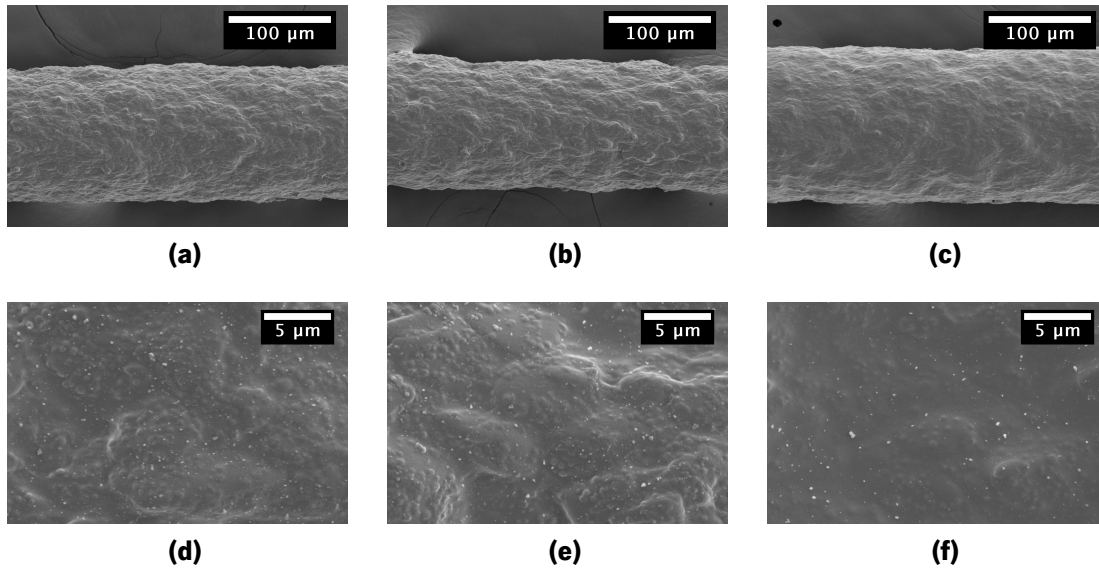
**Tabela 22:** Micrografias electrónicas da superfície da fibra verde 50:50.

Micrografia	Figura 50 (a)	Figura 50 (b)	Figura 50 (c)	$D_{med} \pm \sigma^2$
$D_{med} [\mu m]$	188,1	159,6	104,2	$151,0 \pm 41,1$

A Figura 51 contém as micrografias da fibra verde 60:40. Este filamento tem um diâmetro e aspecto mais uniforme, apesar da sua rugosidade. É similar à Figura 50 (c), da fibra verde 50:50. Contudo ao contrário da série de micrografias anteriores, estas não apresentam uma redução uniforme do diâmetro à medida que se move ao longo da fibra. A Figura 51 (a) apresenta uma fibra com alguma rugosidade, enquanto a fibra representada na Figura 51 (c) apresenta uma topografia comparativamente menos rugosa. Em suma, as diferentes zonas da fibra não apresentam uma morfologia muito diferente.

A Tabela 23 apresenta os valores dos diâmetros obtidos para a fibra de 60:40, que apresentam valores muito similares ao longo do seu comprimento. Como nesta fibra a migração de ABS por gravidade é inferior, e por isso não se observa nem a rotura da fibra nem zonas substancialmente mais finas que as outras. Observa-se no entanto um diâmetro médio superior ao diâmetro inicial da fibra produzida (aproximadamente  $150 \mu m$ ) que é resultado da relaxação molecular.

A avaliação da compatibilidade dos materiais é feita pela observação da sua secção transversal já que é mais fácil observar a separação de fases nessa zona, convém ter em conta o que é referido no Anexo E que serve de base teórica a este estudo. As micrografias relativas à observação da



**Figura 51:** Micrografias electrónicas da superfície da fibra verde 60:40.

**Tabela 23:** Micrografias electrónicas da superfície da fibra verde 60:40.

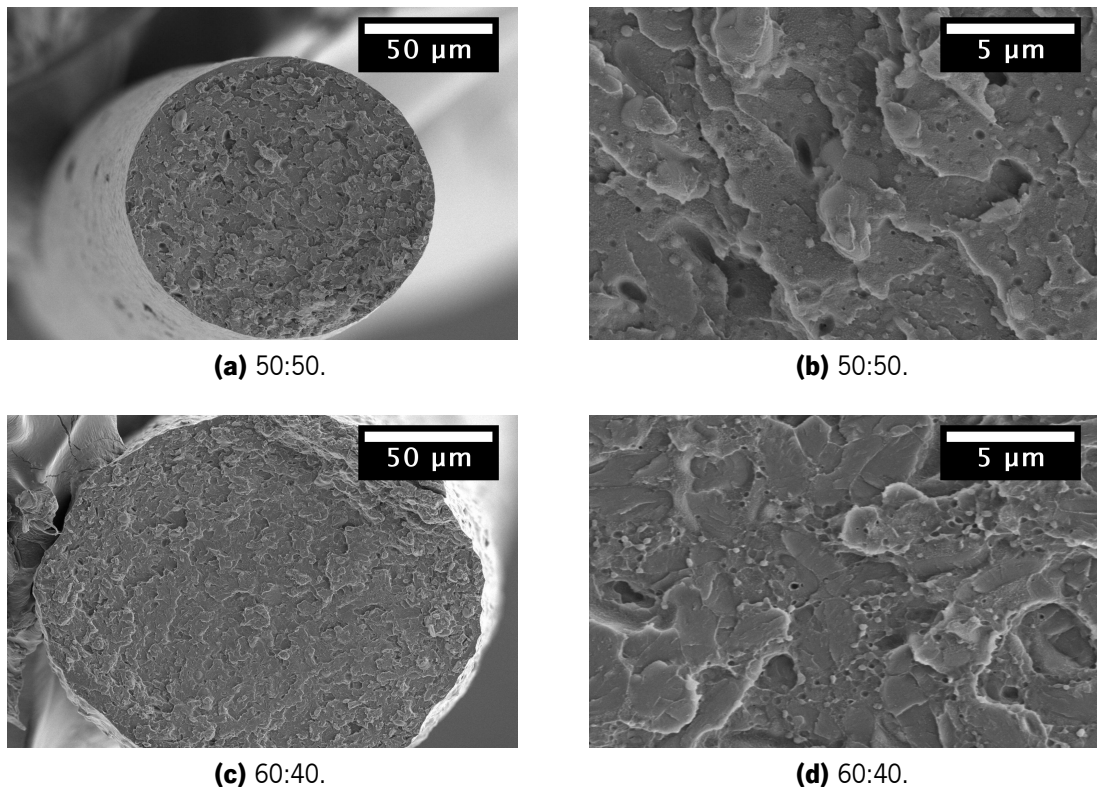
Micrografia	Figura 51 (a)	Figura 51 (b)	Figura 51 (c)	$D_{med} \pm \sigma^2$
$D_{med}$ [ $\mu\text{m}$ ]	194,3	178,6	185,7	$186,2 \pm 7,9$

secção transversal encontram-se na Figura 52.

Previamente nunca se referiu a compatibilidade de materiais, só a sua miscibilidade, porque era a única característica que podia ser observada. Há que ter em conta que a extrusão realizada não é reactiva, como é demonstrado pela estabilidade térmica em DSC, e a formação de uma interface entre a lenhina e os termoplásticos deve ser resultante da formação de pontes de hidrogénio. Esta é uma estratégia viável para a produção deste tipo de fibras, já que até na secção transversal dos filamentos é homogénea, e não é possível distinguir a lenhina do ABS. Uma análise mais detalhada da variação da composição ao longo da secção transversal requer a realização de mapeamento em SEM com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), ou em técnicas de espectroscopia, como por exemplo, a microscopia de Raman.

A Figura 52 (a) mostra as secções transversais de fibras com composição 50:50 e 60:40. A Figura 52 (a) apresenta um filamento com um diâmetro inferior, e é de salientar que o seu diâmetro varia muito para esta composição. Esta fibra mostra uma secção com forma circular muito regular, comparativamente à fibra que se pode observar na Figura 52 (c). No entanto a morfologia das superfícies de fractura de ambas as fibras é muito semelhante.

Outra observação que se pode fazer é que as fibras em geral não apresentam muitos buracos



**Figura 52:** Micrografias electrónicas da secção transversal da fibra verde.

resultantes da libertação de gases. Isto não é muito surpreendente quando se tem em conta que as fibras são reprocessadas, e provavelmente a maioria dos compostos voláteis foram expelidos durante a extrusão na *Coperion*. Isto é notório nas micrografias com maior ampliação que mostram sobre as superfícies mais planas, um número considerável de bolhas de pequena dimensão.

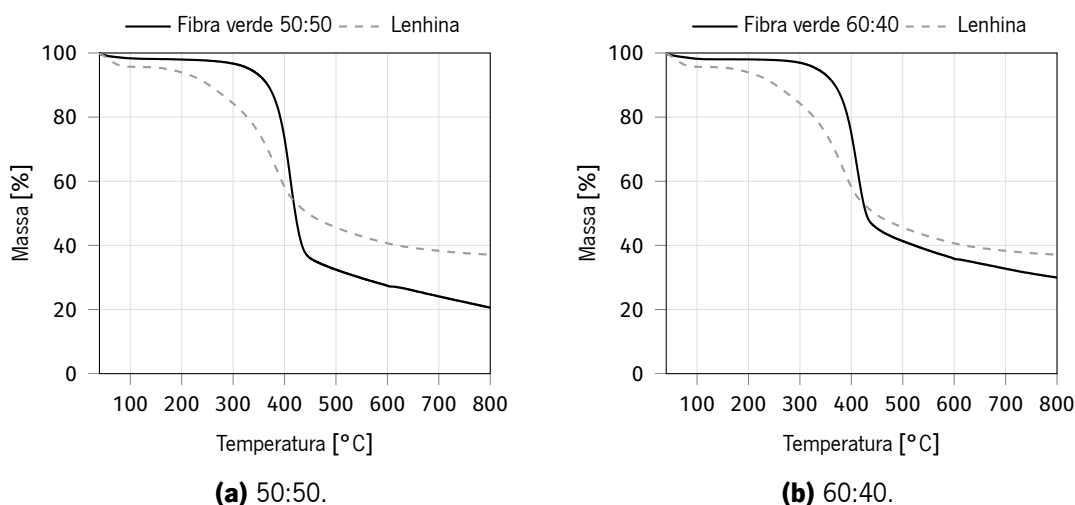
### **Análise termogravimétrica**

A caracterização térmica realizada sobre a fibra verde termoestabilizada é feita com vista a verificar o seu potencial de carbonização, pela massa residual obtida. Como já se devem encontrar reticuladas, a simulação da carbonização pode ser feita em ensaios de TGA até 800 °C em atmosfera inerte, para serem comparadas aos resultados da caracterização previamente obtidos.

Deve-se sublinhar que a  $v_c$  utilizada nestas experiências são cerca de duas a três vezes mais elevadas que os valores tipicamente aplicados para a carbonização da fibra verde. Além disso, a fibra encontra-se livre, sem uma aplicação de tensões. Isto tem implicações sobre a evolução dos estágios e a eficiência da carbonização, formação das estruturas grafiticas e a relaxação molecular associada a ambos estes fenómenos. Contudo nenhum destes processos afecta muito a determinação da massa residual, e por isso este é outro ensaio relativamente preliminar, que permite obter informação importante sobre a viabilidade da fibra verde obtida.



Os gráficos de TGA obtidos encontram-se na Figura 53. Ambas as fibras verdes apresentam resistência térmica superior à lenhina, com uma perda de massa marginal até aos 300 °C. Segue-se a principal perda de massa, no caso da 50:50 que representa mais de 50 % da massa e na 60:40 cerca de 40 % até aos 450 °C. Esta progressão entre os 300 e os 450 °C é a diferenciação entre as amostras, já que são idênticas antes disso, e após são paralelas, e é resultante da diferença de concentração de ABS entre as amostras. O paralelismo é particularmente notório porque aos 600 °C há uma ligeira estabilização da massa, seguida de uma alteração do declive, que não ocorre na lenhina.



**Figura 53:** Gráficos de TGA da fibra verde.

Para a fibra verde de 50:50 a massa final encontra-se nos 20,6 %, enquanto que a 60:40 conserva 30 %. Deve-se notar que estas amostras já sofreram processos de volatilização durante o processamento em duas extrusoras diferentes, e que isto pode explicar em parte o comportamento observado. Por outro lado estes resultados encontram-se em linha com o que foi registado como os valores de conversão nos estudos-base na Tabela 12 da Secção 1.4.5, que estão entre os 23 a 46 %.

Para extrapolar os valores obtidos da fibra verde para a carbonização, que no mínimo atinge os 1000 °C, e assumir que a progressão se mantém igual, utilizaram-se ambos os gráficos obtidos com os valores entre os 700 e 800 °C para realizar uma regressão linear. As equações são descritas como a função  $f(T)$  para os valores da fibra 50:50 e a função  $g(T)$  para a de 60:40:

$$f(T) = -3,5 \times 10^{-2}(T) + 48,58$$

$$g(T) = -2,74 \times 10^{-2}(T) + 51,85$$

Estas equações são boas aproximações quando se tem em conta que os  $R^2$  são respectivamente:

$$R^2(f) = 99.97 \times 10^{-2}$$

$$R^2(g) = 99.75 \times 10^{-2}$$

Isto traduz-se para 1000 °C em:

$$f(1000) = 13,58 \%$$

$$g(1000) = 24,45 \%$$

Estes resultados ilustram a necessidade de se produzir uma fibra verde com o máximo de lenhina possível, porque a diferença entre o declive das rectas não é zero. Ou seja, à medida que a temperatura aumenta a diferença da preservação da massa entre estas fibras será maior. Neste cenário isto é limitado aos 1000 °C, mas teoricamente a diferença é cada vez mais acentuada. Isto significa que em termos aproximados, uma diferença de 10 % de termoplástico faz com que uma fibra verde com 60:40 perca mais de  $\frac{3}{4}$  da sua massa, e uma fibra de 50:50 perca mais de  $\frac{6}{7}$ .

Quanto menor o valor da conversão, maior será a volatilização da fibra neste processo. Isto significa que a libertação de compostos é maior, o impacto na topografia da fibra é também maior, e por consequência as propriedades mecânicas da fibra serão menores, porque existe menos material na constituição da fibra de carbono, resultante da formação de vazios ao longo da sua secção.

## 4 Conclusões

O presente trabalho estudou o comportamento térmico de uma lenhina e dos seus compostos com diferentes polímeros com vista a avaliar o seu potencial para produzir fibras precursoras de fibra de carbono.

A lenhina *kraft* obtida é proveniente de uma espécie *softwood*, o que foi confirmado pela sua composição elementar. Esta conclusão é corroborada pelas suas características térmicas em DSC, em particular pela ausência de ponto de fusão, estrutura amorfa, e uma  $T_g$  relativamente elevada, que resulta da ramificação molecular superior das lenhinas *softwood*. O valor obtido para a  $T_g$  é superior ao valor estipulado na ficha técnica em 10 °C, com um valor observado e replicável nos 180 °C. A degradação térmica desta lenhina apresenta-se com curvatura exotérmica em DSC.

A sua janela operatória para a extrusão desta lenhina, no equipamento utilizado, é limitada inferiormente pela sua  $T_g$  aos 180 °C, e pela sua degradação térmica que se encontra próxima dos 230 °C.

A secagem desta lenhina é conseguida com uma temperatura de 100 °C durante um período de 2 h. Ambos os valores, em particular o tempo, são inferiores aos registados na literatura.

Apesar das limitações no processamento deste tipo de lenhina, foi possível produzir misturas miscíveis com termoplásticos como o PMMA, PHB, PLA e ABS que serviram de plasticizantes e suporte estrutural. Verificou-se a miscibilidade dos poliésteres com a lenhina, em particular o PLA já descrito na literatura, e também se ilustrou as limitações térmicas da utilização deste tipo de polímeros.

A selecção de termoplásticos para mistura com a lenhina foi feita em função do seu potencial de formação de uma interface de pontes de hidrogénio entre os materiais, massa molecular reduzida (com preferência por *grades* de injeção).

A lenhina utilizada, apesar da sua purificação elevada, com baixa concentração de inorgânicos e propriedades térmicas satisfatórias para uma *softwood*, é principalmente limitada na produção de fibra verde pela sua tendência em formar aglomerados microscópicos com dimensão superior a 100 µm.

A utilização do ABS permitiu a produção de filamentos com diâmetro reduzido, com valores inferiores a 150 µm. Note-se que esta mistura necessita de reprocessamento, ao contrário das restantes,

para formar um filamento com bom acabamento.

A utilização de misturas de termoplástico com lenhina é viável porque permite a extrusão fácil e a produção de fibra verde que pode ser manipulada, apesar da sua fragilidade a esforços de corte. Pode-se obter filamentos com estas misturas para concentrações inferiores a 15 % de plástico.

A lenhina apresenta uma fracção de mássica de resíduo em TGA relativamente alta quando a atmosfera do ensaio é inerte, à volta dos 35 % aos 800 °C. A realização deste ensaio em atmosfera oxidativa, apesar de inicialmente apresentar o material como termicamente mais resistente, eventualmente leva à sua combustão. Contudo isto não é um problema, já que a termoestabilização oxidativa só se realiza abaixo dessa temperatura, nos 250 °C, e a carbonização é feita numa atmosfera inerte.

Os ensaios realizados para simular a termoestabilização da fibra verde obtida com ABS e lenhina, mesmo para uma  $v_T$  elevada de quase  $0,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , indica que ocorre transformação oxidativa do filamento, substanciado pelo aumento da resistência térmica em TGA.

Os valores da fracção mássica de resíduo em TGA da fibra verde é inferior ao da lenhina, o que faz sentido, já que esta foi produzida com concentrações de 50 e 40 % de ABS que é um material com um resíduo de carbono muito inferior.

A fibra verde de lenhina e ABS forma uma mistura compatível e homogénea, verificada em SEM. Além disso demonstrou-se o impacto que a relaxação molecular tem no diâmetro da fibra, quando esta não é corrigida durante um processo de termoestabilização.

Os resultados experimentais sugerem que a lenhina estudada pode ser utilizada como um precursor para fibra de carbono.

## 5 Sugestões para trabalhos futuros

Prosseguir com a produção da fibra verde em fibra de carbono. Recorrer a um equipamento para estirar de forma constante a fibra ao longo do processo. Realizar o processo de estabilização térmica mantendo a fibra sob tensão para evitar a relaxação molecular.

Realizar a caracterização química, em particular, com uma técnica que identifique os grupos funcionais - como a espectroscopia de Raman ou EDS - desde a fibra verde, até à fibra carbonizada, passando pela fibra termo-oxidada. Além disto pode-se avaliar a evolução da composição elementar e diferenciação morfologia em SEM.

Realizar caracterização das propriedades mecânicas da fibra estabilizada e da fibra de carbono de ex-lenhina obtida no final, em particular as propriedades à tracção.

Testar a outros termoplásticos para a mistura com a lenhina para a produção de nova fibra verde, seleccionando uma de duas estratégias: seleccionar um polímero processável dentro da janela operatória de lenhina, que tenha um conteúdo de carbono que permaneça no final do processamento o mais elevado possível; em alternativa, obter um polímero cujo impacto da sua degradação térmica seja o menor possível, em particular com vista a que este tenha um monómero seja dador de H, mas com uma estrutura relativamente simples. Como sugestões respectivas para cada uma destas estratégias dá-se um co-polímero de PC/ABS com baixa massa molecular, ou uma poliamida com uma cadeia alifática longa (para reduzir a sua temperatura de processamento).

Em alternativa recorrer a outra lenhina, uma que seja *hardwood* com uma purificação ao nível da utilizada nesta dissertação, para servir de plasticizador. Apesar da potencial fragilidade da fibra verde obtida desta mistura, a conversão do processo é teoricamente ideal com este cenário. Contudo há que ter em conta a provável limitação da degradação térmica da lenhina *hardwood* ao ser processada próxima dos valores superiores da  $T_g$  da *softwood*.



# Bibliografia

- [1] A.P. de Candolle. “Des divers degrés d’association qu’on observe entre les végétaux”. Em: *Théorie élémentaire de la botanique, ou exposition des principes de la classification naturelle et de l’art de décrire et d’étudier les végétaux*. Paris, França, 1813. Cap. 3, p. 417.
- [2] John P. Rafferty. “Introduction”. Em: *The paleozoic era: diversification of plant and animal life*. Nova Iorque, E.U.A.: Britannica Educational Publishing, 2011, pp. 22–25. isbn: 978-1-61530-196-6.
- [3] Jing-Ke Weng e Clint Chapple. “The origin and evolution of lignin biosynthesis”. Em: *The new phytologist* 187.2 (2010), pp. 273–285. doi: 10.1111/j.1469-8137.2010.03327.x..
- [4] John Foster. “Natural mystic: an introduction to the cambrian”. Em: *Cambrian ocean world: ancient sea life of north america*. Life of the past. Indiana, E.U.A.: Indiana University Press, 2014. Cap. 1, pp. 23–24. isbn: 978-0-253-01182-4.
- [5] John P. Rafferty. “The cambrian period”. Em: *The paleozoic era: diversification of plant and animal life*. Nova Iorque, E.U.A.: Britannica Educational Publishing, 2011. Cap. 2, pp. 38–45. isbn: 978-1-61530-196-6.
- [6] Brian Lowry, David Lee e Charles Hébert. “The origin of land plants: a new look at an old problem”. Em: *Taxon* 29.2/3 (1980), pp. 183–197. doi: 10.2307/1220280.
- [7] S. Maruyama et al. “Initiation of leaking Earth: an ultimate trigger of the Cambrian explosion”. Em: *Gondwana Research* 25.3 (2014), pp. 910–944. doi: 10.1016/j.gr.2013.03.012.
- [8] L. V. Berkner e L. C. Marshall. “History of major atmospheric components”. Em: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 53.6 (1965), pp. 1215–1226. doi: 10.1073/pnas.53.6.1215.
- [9] Purbasha Sarkar, Elena Bosneaga e Manfred Auer. “Plant cell walls throughout evolution: towards a molecular understanding of their design principles”. Em: *Journal of Experimental Botany* 60.13 (2009), pp. 3615–3635. doi: 10.1093/jxb/erp245.
- [10] Zoë A. Popper et al. “Evolution and diversity of plant cell walls: from algae to flowering plants”. Em: *Annual Review of Plant Biology* 62.1 (2011), pp. 567–590. doi: 10.1146/annurev-arplant-042110-103809.
- [11] Edwards D. “Xylem in early tracheophytes”. Em: *Plant, Cell & Environment* 26.1 (2003). doi: 10.1046/j.1365-3040.2003.00878.x.

- [12] Mathias Schuetz, Rebecca Smith e Brian Ellis. "Xylem tissue specification, patterning, and differentiation mechanisms". Em: *Journal of Experimental Botany* 64.1 (2012), pp. 11–31. doi: 10.1093/jxb/ers287.
- [13] Brendt D. Mishler and Steven P. Churchill. "A cladistic approach to the phylogeny of the "bryophytes"". Em: *Brittonia* 36.4 (1984), pp. 406–424. doi: 10.2307/2806602.
- [14] K. J. Willis e J. C. McElwain. "The first forest". Em: *The evolution of plants*. Nova Iorque, E.U.A.: Oxford University Press, 2002. Cap. 4, pp. 81–93. isbn: 0-19-850065-3.
- [15] K. J. Willis e J. C. McElwain. "Major emergence of seed plants". Em: *The evolution of plants*. Nova Iorque, E.U.A.: Oxford University Press, 2002. Cap. 5, pp. 131–150. isbn: 0-19-850065-3.
- [16] Steven M. Stanley. "Geobiology of the phanerozoic". Em: *Fundamentals of geobiology*. Ed. por Andrew H. Knoll, Donald E. Canfield e Kurt O. Konhauser. Oxford, Reino Unido: Wiley-Blackwell, 2012. Cap. 21, pp. 406–409. isbn: 978-1-1182-8081-2.
- [17] John P. Rafferty. "The permian period". Em: *The paleozoic era: diversification of plant and animal life*. Nova Iorque, E.U.A.: Britannica Educational Publishing, 2011. Cap. 7, p. 209. isbn: 978-1-61530-196-6.
- [18] K. J. Willis e J. C. McElwain. "Flowering plant origins". Em: *The evolution of plants*. Nova Iorque, E.U.A.: Oxford University Press, 2002. Cap. 6, pp. 157–160, 181–185. isbn: 0-19-850065-3.
- [19] Wout Boerjan, John Ralph e Marie Baucher. "Lignin biosynthesis". Em: *Annual Review of Plant Biology* 54.1 (2003), pp. 519–520. doi: 10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938.
- [20] Hongzhang Chen. "Chemical composition and structure of natural Lignocellulose". Em: *Biotechnology of lignocellulose: theory and practice*. Dordrecht, Países Baixos: Springer, 2014. Cap. 2, pp. 25–30, 47–49, 51, 53, 55–57, 61. isbn: 978-94-007-6898-7.
- [21] E. Feofilova e I. Mysyakina. "Lignin: chemical structure, biodegradation, and practical application (a review)". Em: *Applied Biochemistry & Microbiology* 52.6 (2016), pp. 573–581. doi: 10.1134/S0003683816060053.
- [22] T. Higuchi. "Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation". Em: *Wood science and technology* 24.1 (1990), pp. 23–63. doi: 10.1007/BF00225306.
- [23] David L. Nelson e Michael M. Cox. "Glycolysis, gluconeogenesis and the pentose phosphate pathway". Em: *Lehninger principles of biochemistry*. 6ª ed. Nova Iorque, E.U.A.: W. H. Freeman, 2012. Cap. 14, pp. 543–546, 575–579. isbn: 1429234148.



- [24] Erich Adler. “Lignin chemistry: past, present and future”. Em: *Wood Science and Technology* 11.3 (1977), pp. 169–218. doi: 10.1007/BF00365615.
- [25] J.L. Braun, Kevin M. Holtman e John F. Kadla. “Lignin-based carbon fibers: oxidative thermostabilization of kraft lignin”. Em: *Carbon* 43.2 (2015), pp. 385–394. doi: 10.1016/j.carbon.2004.09.027.
- [26] Hongzhang Chen. “Brief introduction to the biotechnology of lignocellulose”. Em: *Biotechnology of lignocellulose: theory and practice*. Dordrecht, Países Baixos: Springer, 2014. Cap. 1, pp. 3–4. isbn: 978-94-007-6898-7.
- [27] Georg Kindermann et al. “A global forest growing stock, biomass and carbon map based on FAO statistics”. Em: *Silva Fennica* 42.3 (2008), pp. 387–396. doi: 10.14214/sf.244.
- [28] Yinon M. Bar-On, Rob Phillips e Ron Milo. “The biomass distribution on Earth”. Em: *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2018), pp. 1–6. doi: 10.1073/pnas.1711842115.
- [29] Christopher D. Risbrudt. “Wood and society”. Em: *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Ed. por Roger M. Rowell. Boca Raton, Florida, E.U.A.: CRC Press, 2005. Cap. 1, pp. 12–15. isbn: 0-8493-1588-3.
- [30] Sherwin Carlquist. “Living cells in wood 3. Overview: functional anatomy of the parenchyma network”. Em: *The Botanical Review* 84.3 (2018), pp. 242–294. doi: 10.1007/s12229-018-9198-5.
- [31] Johanna Rytioja et al. “Plant polysaccharide degrading enzymes from basidiomycetes”. Em: *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 78.4 (2014), pp. 614–649. doi: 10.1128/MMBR.00035-14.
- [32] Gunnar Henriksson. “Lignin”. Em: *Wood chemistry and biotechnology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 1. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 6, pp. 121–126, 143–144. isbn: 978-3-11-021339-3.
- [33] John Ralph et al. “Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids”. Em: *Phytochemistry Reviews* 3.1 (2004), pp. 29–30. doi: 10.1023/B:PHYT.0000047809.65444.a4.
- [34] Marcus Foston et al. “NMR a critical tool to study the production of carbon fiber from lignin”. Em: *Carbon* 52 (2013), pp. 65–73. doi: 10.1016/j.carbon.2012.09.006.

- [35] M. Asif. "Sustainability of timber, wood and bamboo in construction". Em: *Sustainability of construction materials*. Ed. por Jamal M. Khalib. Florida, E.U.A.: Woodhead Publishing, 2009. Cap. 2, pp. 31–33. isbn: 978-1-84569-584-2.
- [36] Dereca Watkins et al. "Extraction and characterization of lignin from different biomass resources". Em: *Journal of Materials Research and Technology* 4.1 (2015), pp. 26–32. doi: 10.1016/j.jmrt.2014.10.009.
- [37] Göran Gellerstedt. "Biological wood degradation". Em: *Wood chemistry and biotechnology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 1. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 10, pp. 223–225, 227–230. isbn: 978-3-11-021339-3.
- [38] Hongzhang Chen. "Biological fundamentals for the biotechnology of lignocellulose". Em: *Biotechnology of lignocellulose: theory and practice*. Dordrecht, Países Baixos: Springer, 2014. Cap. 3, pp. 81–83, 115. isbn: 978-94-007-6898-7.
- [39] Christopher D. Risbrudt. "Biological properties". Em: *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Ed. por Roger M. Rowell. Boca Raton, Florida, E.U.A.: CRC Press, 2005. Cap. 5, pp. 109–110. isbn: 0-8493-1588-3.
- [40] David N.-S. Hon. "Chemical modification of lignin". Em: *Chemical modification of lignocellulosic materials*. Nova Iorque, E.U.A.: Marcel Dekker, 1996. Cap. 5, pp. 131–137. isbn: 0-8247-9472-9.
- [41] Eero Sjöström. "Chemical composition of various wood species". Em: *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Nova Iorque, Nova Iorque, E.U.A.: Academic Press, 1981, p. 208. isbn: 0-12-647480-X.
- [42] Elisabet Brännvall. "Overview of pulp and paper process". Em: *Pulping chemistry and technology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 2. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 1, pp. 1–5. isbn: 978-3-11-021341-6.
- [43] David George Briggs. "Pulp and paper". Em: *Forest products measurements and conversion factors: with special emphasis on the U.S. pacific northwest*. Seattle, Washington, E.U.A.: College of Forest Resources, 1994. Cap. 8, pp. 96–97.
- [44] Hans Höglund. "Mechanical pulping". Em: *Pulping chemistry and technology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 2. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 4, pp. 57, 59–60, 67. isbn: 978-3-11-021341-6.

- [45] Martin Ragnar et al. "Pulp". Em: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. American Chemical Society, 2014. Cap. 1, p. 15. isbn: 978-3-527-30673-2. doi: 10.1002/14356007.a18\_545.pub4.
- [46] Eero Sjöström. "Pulping chemistry". Em: *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Nova lorque, Nova lorque, E.U.A.: Academic Press, 1981. Cap. 7, pp. 104–105, 108, 110, 114, 125. isbn: 0-12-647480-X.
- [47] Christopher J. Biermann. "Pulping fundamentals". Em: *Handbook of pulping and papermaking*. 2<sup>a</sup> ed. San Diego, California, E.U.A.: Academic Press, 1996. Cap. 3, pp. 59, 86, 91–93. isbn: 978-0-12-097362-0.
- [48] Göran Gellerstedt. "Chemistry of chemical pulping". Em: *Pulping chemistry and technology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 2. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 5, pp. 92–93, 97–100, 103–111, 115–117. isbn: 978-3-11-021341-6.
- [49] Elisabet Brännvall. "Pulping technology". Em: *Pulping chemistry and technology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 2. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 6, pp. 122, 132. isbn: 978-3-11-021341-6.
- [50] Marion Huet et al. "Hydrothermal treatment of black liquor for energy and phenolic platform molecules recovery in a pulp mill". Em: *Biomass and Bioenergy* 89 (2016), pp. 105–112. doi: 10.1016/j.biombioe.2016.03.023.
- [51] Elisabet Brännvall. "Wood handling". Em: *Pulping chemistry and technology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 2. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 2, p. 22. isbn: 978-3-11-021341-6.
- [52] Christopher J. Biermann. "Environmental impact". Em: *Handbook of pulping and papermaking*. 2<sup>a</sup> ed. San Diego, California, E.U.A.: Academic Press, 1996. Cap. 11, pp. 290–291. isbn: 978-0-12-097362-0.
- [53] Lihong Hu et al. "Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: a brief review". Em: *BioResources* 6.3 (2011), pp. 3515–3525. doi: 10.15376/biores.6.3.3515-3525.

- [54] Nicolas Brosse, Mohd Hazwan Hussin e Afidah Abdul Rahim. "Organosolv processes". Em: *Biorefineries*. Ed. por Kurt Wagemann e Nils Tippkötter. Vol. 166. Advances in biochemical engineering/biotechnology. Springer, 2017. Cap. 9, pp. 153–160. isbn: 978-3-319-97119-3. doi: 10.1007/978-3-319-97119-3.
- [55] Shurong Wang e Zhongyang Luo. "Biomass components and characteristics". Em: *Pyrolysis of biomass*. Vol. 1. Green alternative energy resources. Berlim, Alemanha: Walter de Gruyter, 2017. Cap. 1, pp. 23–24. isbn: 978-3-11-036963-2.
- [56] Francisco García Calvo-Flores e José A. Dobado. "Lignin as renewable raw material". Em: *ChemSusChem* 3.11 (2010), pp. 1227–1235. doi: 10.1002/cssc.201000157.
- [57] Jesse Kautto et al. "Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: a brief review". Em: *BioResources* 9.4 (2014), pp. 6041–6072. doi: 10.15376/biores.9.4.6041-6072.
- [58] Göran Gellerstedt et al. "Reactions of lignin in chlorine dioxide bleaching of kraft pulps". Em: *Research on Chemical Intermediates* 21 (1995), pp. 441–456. doi: 10.1007/BF03052269.
- [59] Christopher J. Biermann. "Pulping bleaching". Em: *Handbook of pulping and papermaking*. 2ª ed. San Diego, California, E.U.A.: Academic Press, 1996. Cap. 5, p. 123. isbn: 978-0-12-097362-0.
- [60] Ulf Germgård. "Pulp washing". Em: *Pulping chemistry and technology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 2. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 8, p. 166. isbn: 978-3-11-021341-6.
- [61] K. Sudo e K. Shimizu. "A new carbon fiber from lignin". Em: *Journal of Applied Polymer Science* 44.1 (1992), pp. 127–134. doi: 10.1002/app.1992.070440113.
- [62] Deborah D. L. Chung. "Introduction to carbon fibers". Em: *Carbon fiber composites*. Newton, Massachusetts, E.U.A.: Butterworth-Heinemann, 2014. Cap. 1, pp. 3, 4, 6. isbn: 0-7506-9169-7.
- [63] Erik Frank, Frank Hermanutz e Michael R. Buchmeiser. "Carbon fibers: precursors, manufacturing, and properties". Em: *Macromolecular Materials and Engineering* 297.6 (2012), pp. 493–501. doi: 10.1002/mame.201100406.
- [64] Xiaosong Huang. "Fabrication and properties of carbon fibers". Em: *Materials* 2.4 (2009), pp. 2369–2403. doi: 10.3390/ma2042369.
- [65] *IUPAC Gold Book - regular macromolecule*. (28 de Agosto de 2018). Retirado de: <https://goldbook.iupac.org/html/R/R05247.html>.

- [66] Hugh O. Pierson. "Graphite structure and properties". Em: *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications*. Park Ridge, Nova Jérсия, E.U.A.: Noyes Publications, 1993. Cap. 3, p. 47. isbn: 978-0-8155-1339-1.
- [67] Deborah D. L. Chung. "Structure of carbon fibers". Em: *Carbon fiber composites*. Newton, Masachusetes, E.U.A.: Butterworth-Heinemann, 2014. Cap. 3, p. 61. isbn: 0-7506-9169-7.
- [68] Hugh O. Pierson. "Carbon fibers". Em: *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications*. Park Ridge, Nova Jérсия, E.U.A.: Noyes Publications, 1993. Cap. 8, pp. 166, 169, 171, 173–174, 177–178, 183–184, 187. isbn: 978-0-8155-1339-1.
- [69] Hugh O. Pierson. "Elemental carbon". Em: *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications*. Park Ridge, Nova Jérсия, E.U.A.: Noyes Publications, 1993. Cap. 2, p. 35. isbn: 978-0-8155-1339-1.
- [70] E. Fitzer. "Carbon fibers: present state and future expectations". Em: *Carbon fibers filaments and composites*. Ed. por J. L. Figueiredo et al. Dordrecht, Países Baixos: Springer Science+Business Media, 1990. Cap. 1, pp. 5–6, 8. isbn: 978-94-015-6849-4.
- [71] *American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks: High Performance Carbon Fibers*. (30 de Agosto de 2018). Retirado de: <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carbonfibers.html>.
- [72] George B. Kauffman. "Rayon: the first semi-synthetic fiber product". Em: *Journal of Chemical Education* 70.11 (1993), pp. 887–893. doi: 10.1021/ed070p887.
- [73] D. A. Baker, N. C. Gallego e F. S. Baker. "On the characterization and spinning of an organic-purified lignin toward the manufacture of low-cost carbon fiber". Em: *Journal of Applied Polymer Science* 124.1 (2011), pp. 227–234. doi: 10.1002/app.33596.
- [74] A. A. Mukhamedzyanova et al. "Production of petroleum pitch from oil refinery residues". Em: *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 47.2 (2011), pp. 90–96. doi: 10.1007/s10553-011-0264-5.
- [75] Deborah D. L. Chung. "Processing of carbon fibers". Em: *Carbon fiber composites*. Newton, Masachusetes, E.U.A.: Butterworth-Heinemann, 2014. Cap. 2, pp. 14, 26, 31, 36. isbn: 0-7506-9169-7.
- [76] Daniele Cespi et al. "Life Cycle Assessment comparison of two ways for acrylonitrile production: the SOHIO process and an alternative route using propane". Em: *Journal of Cleaner Production* 69 (2014), pp. 17–25. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.01.057.

- [77] Y. Imura, R. M. C. Hogan e M. Jaffe. “Dry spinning of synthetic polymeric fibers”. Em: *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers*. Ed. por Dong Zhang. Woodhead Publishing, 2014. Cap. 10, pp. 187–189, 193–194. isbn: 978-0-85709-917-4. doi: 10.1533/9780857099174.2.187.
- [78] *CDC - Dimethylsulphoxide - International chemical safety cards - NIOSH*. (3 de Setembro de 2018). Retirado de: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0459.html>.
- [79] *CDC - N,N-Dimethylformamide - International chemical safety cards - NIOSH*. (3 de Setembro de 2018). Retirado de: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0457.html>.
- [80] B. Ozipek e H. Karakas. “Wet spinning of synthetic polymeric fibers”. Em: *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers*. Ed. por Dong Zhang. Woodhead Publishing, 2014. Cap. 9, pp. 174–175, 177–178, 183–184. isbn: 978-0-85709-917-4. doi: 10.1533/9780857099174.2.174.
- [81] Gerald Wolfgang Schmidl. “Molecular weight characterization and rheology of lignins for carbon fibers”. Tese de doutoramento. University of Florida, 1992, p. 21.
- [82] Shichao Wang et al. “Low cost carbon fibers from bio-renewable lignin/poly(lactic acid) (PLA) blends”. Em: *BioResources* 119 (2015), pp. 20–25. doi: 10.1080/02773813.2013.839707.
- [83] Omid Hosseinaei et al. “Improving processing and performance of pure lignin carbon fibers through hardwood and herbaceous lignin blends”. Em: *International journal of molecular sciences* 18.7 (2017), pp. 1–13. doi: 10.3390/ijms18071410.
- [84] J. F. Kadla et al. “Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications”. Em: *Carbon* 40.15 (2002), pp. 2913–2920. doi: 10.1016/S0008-6223(02)00248-8.
- [85] S. Kubo, Y. Uraki e Y. Sano. “Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping”. Em: *Carbon* 36.7 (1998), pp. 1119–1124. doi: 10.1016/S0008-6223(98)00086-4.
- [86] Nathan Meek et al. “Synthesis and characterization of lignin carbon fiber and composites”. Em: *Composites Science and Technology* 137 (2016), pp. 60–68. doi: 10.1016/j.compscitech.2016.10.016.
- [87] Satoshi Kubo e John F. Kadla. “Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding”. Em: *Journal of Applied Polymer Science* 98.3 (2005), pp. 1437–1444. doi: 10.1002/app.22245.

- [88] John F. Kadla e Satoshi Kubo. “Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding”. Em: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35.3, pp. 395–400. doi: 10.1016/j.compositesa.2003.09.019.
- [89] John F. Kadla et al. “Lignin-based carbon fibers”. Em: *Chemical modification, properties, and usage of lignin*. Ed. por Thomas Q. Hu. Nova Iorque, E.U.A.: Springer Science+Business Media, 2002. Cap. 7, pp. 124, 130. isbn: 978-1-4613-5173-3.
- [90] Mahendra Thunga et al. “Bio-renewable precursor fibers from lignin/polylactide blends for conversion to carbon fibers”. Em: *Carbon* 68 (2014), pp. 159–166. doi: 10.1016/j.carbon.2013.10.075.
- [91] Chunyu Mu et al. “Mechanical and thermal properties of toughened poly(L-ic) acid and lignin blends”. Em: *BioResources* 9.3 (2014), pp. 5557–5566.
- [92] Satoshi Kubo e John F. Kadla. “Lignin-based carbon fibers: effect of synthetic polymer blending on fiber properties”. Em: *Journal of polymers and the environment* 13.2 (2005), pp. 97–105. doi: 10.1007/s10924-005-2941-0.
- [93] Meng Zhang e Amod A. Ogale. “Effect of temperature and concentration of acetylated-lignin solutions on dry-spinning of carbon fiber precursors”. Em: *Journal of Applied Polymer Science* 133.45 (2016), pp. 43663–43673. doi: 10.1002/app.1992.070440113.
- [94] Rui Ding et al. “Processing and characterization of low-cost electrospun carbon fibers from organosolv lignin/polyacrylonitrile blends”. Em: *Carbon* 100 (2016), pp. 126–136. doi: 10.1016/j.carbon.2015.12.078.
- [95] Zehev Tadmor e Costas G. Gogos. “Appendix A: Rheological and thermophysical properties of polymers”. Em: *Principles of Polymer Processing*. 2ª ed. Wiley-Interscience, 2006, p. 912. isbn: 0-471-38770-3.
- [96] *Infrared Spectroscopy Table*. (7 de Janeiro de 2019). Retirado de: <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/IR/ir.html>.
- [97] *Infrared Spectroscopy Absorption Table*. (7 de Janeiro de 2019). Retirado de: [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Reference/Reference\\_Tables/Spectroscopic\\_Parameters/Infrared\\_Spectroscopy\\_Absorption\\_Table](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table).
- [98] *Infrared Spectra: Primary Clues*. (7 de Janeiro de 2019). Retirado de: [http://www.mpcfaculty.net/ron\\_rinehart/12A/IR/primclue.htm](http://www.mpcfaculty.net/ron_rinehart/12A/IR/primclue.htm).
- [99] “IR and Raman spectra-structure correlations: characteristic group frequencies”. Em: *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Ed. por Peter J. Larkin. 2ª ed. Elsevier, 2011. Cap. 6, pp. 76–113. isbn: 978-0-12-386984-5.

- [100] L.G. Akim, Jorge Colodette e Dimitris Argyropoulos. "Factors limiting oxygen delignification of kraft pulp". Em: *Canadian Journal of Chemistry* 79 (2001), pp. 201–210. doi: 10.1139/v01-007.



# **Anexos**



# A Caracterização preliminar de uma lenhina *hardwood*

A lenhina é um material cujas características dependem da sua natureza biológicas cujas variáveis são de difícil controlo, em particular quando esta é obtida após ser processada na pasta de papel. Se por um lado se conhecem os mecanismos gerais deste tipo do processamento, isso não inclui necessariamente os parâmetros utilizados, logo é conveniente estabelecer uma descrição interna do comportamento expectável.

Além disso a lenhina é o polímero menos reactivo da ligno-celulose, por isso é de esperar que os mecanismos de delignificação eventualmente provoquem danos colaterais nos polissacarídeos[1]. Quando o valor da delignificação se encontra à volta dos 90 % a selectividade dos reagentes passa para a celulose e hemicelulose, o que tem um impacto negativo na pasta de papel[2, 3] e conversão[2]. Além das acumulações inorgânicas a purificação deve mitigar este efeito na lenhina isolada.

## A.1 Materiais e métodos

Obtiveram-se 60 g de lenhina *kraft* previamente purificada através do *Laboratório Raiz - Instituto de Investigação da Floresta e Papel*, proveniente da produção da *Navigator Company, S.A.*, que é feita do *Eucalyptus Globulus*[4], uma espécie angiospérmicas, o que a classifica como *hardwood*. Trata-se de um pó fino aromático com tonalidade bege, como mostra a Figura 54.



**Figura 54:** Lenhina *hardwood*.

### A.1.1 Caracterização térmica

Realizaram-se ensaios DSC foram num *TA Instruments Q20* com recurso a uma micro-balança *Perkin Elmer AD600*. Os ensaios envolveram três varrimentos sequenciais\* com  $\Delta T=10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e temperatura inicial  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ .

Utilizou-se o mesmo equipamento de TGA e condições que no Capítulo 2.

\* 1.º aquecimento, arrefecimento e 2.º aquecimento.

Recorreu-se a uma estufa *Heraeus Instruments Vacutherm VT6025* para secar amostras às temperaturas de 60 e 120 °C durante 2 h em ar. Para verificar a progressão da sua massa numa balança analítica *Ohaus Pioneer PA214*. As amostras obtidas destas condições foram também ensaiadas em DSC e TGA.

Registaram-se também as alterações visuais de amostras do material com cerca de 1 g, medidas numa micro-balança *Sartorius 125D-1S*, quando aquecidas numa placa *IKA RCT Basic* acoplada com um termómetro de contracto electrónico *IKA ETS-D5* numa *hotte*.

### **A.1.2 Índice de fluidez e microscopia**

Utilizou-se o *MFI Deventest* com a utilização de duas cargas de 0,325 kg e 2,16 kg.

O extrudido obtido do MFI foi analisado num microscópio digital *Leica DMS1000* com recurso a uma objectiva *Leica 1.6x Achromat M60 10450163*.

### **A.1.3 Caracterização química**

Utilizou-se o mesmo equipamento e metodologia de FTIR em ATR que no Capítulo 2. Para o espectro de reflectância de luz difusa utilizou-se o *Perkin Elmer FTIR Spectrum 100* acoplado com o *Perkin Elmer Diffuse Reflectance Sampling Accesory*.

A caracterização elementar foi realizada nos mesmos termos do Capítulo 2.

### **A.1.4 Outras caracterizações**

Tanto a análise de granulometria como a massa volúmica foi feita conforme a metodologia do Capítulo 2.

## **A.2 Resultados e discussão**

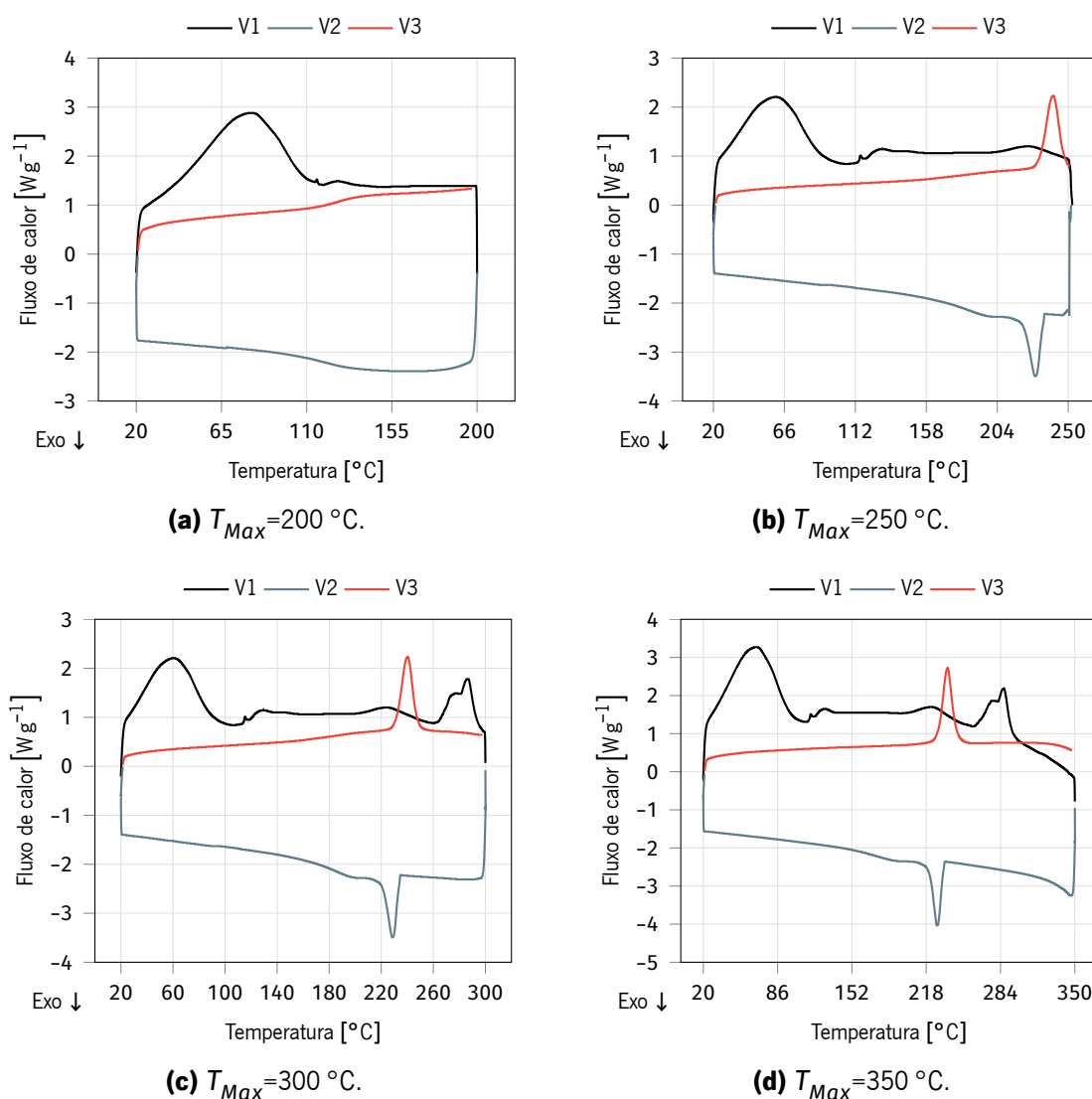
### **A.2.1 Caracterização térmica**

#### **Calorimetria diferencial de varrimento**

Como a lenhina foi obtida sem uma folha técnica, não existia informação específica quanto à suas propriedades térmicas, por isso os ensaios DSC foram sequenciais e partiram de uma temperatura relativamente conservadora (200 °C) em atmosfera inerte, cujo gráfico está representado na Figura 55 (a). Onde se observam reacções endotérmicas no primeiro aquecimento, resultantes do historial de

processos aplicados à matéria-prima, que não apresentam correlação com o comportamento no segundo aquecimento. Nestes ensaios é possível observar uma  $T_g$ , cujo valor se encontra à volta dos 125 °C.

Seguiram-se ensaios com temperaturas progressivamente superiores 250 °C na Figura 55 (b), 300 °C na Figura 55 (c) e 350 °C na Figura 55 (d).

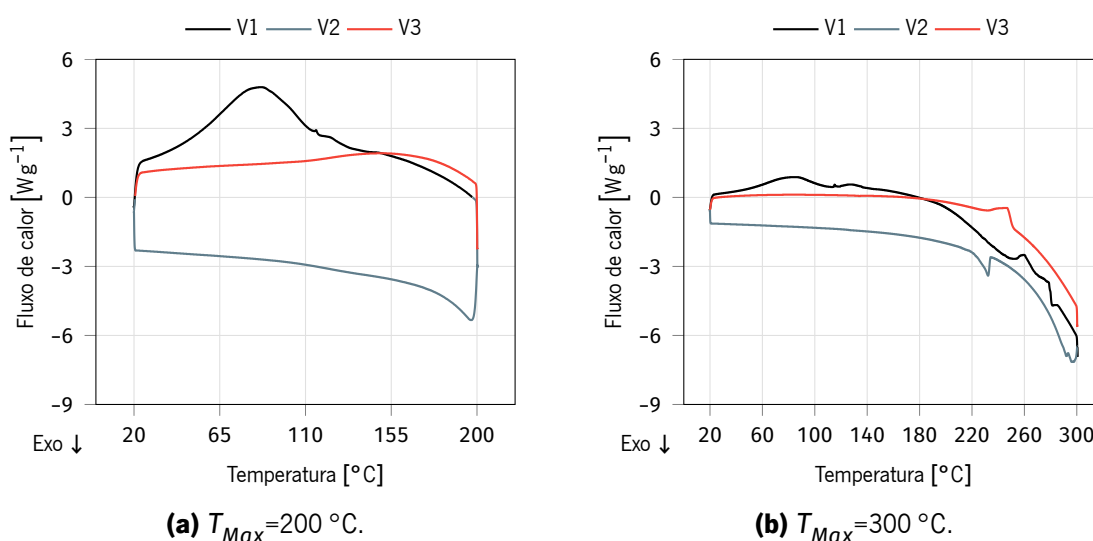


**Figura 55:** Gráficos de DSC em  $N_2$ .

Os gráficos mostram que o material sofre alguma transformação térmica irreversível com os aquecimentos superiores a 200 °C que impossibilitam a subsequente detecção da  $T_g$ . Observa-se também um pico de cristalização no arrefecimento, cujas estruturas fundem no 2.º aquecimento, apesar de não existir correlação entre este pico endotérmico e os do 1.º aquecimento. Além disto, no ensaio até 350 °C, a degradação térmica do material é difícil de estimar devido a estas alterações, porque aos 290 °C encontra-se supostamente em degradação no 1.º varrimento - pode-se também interpretar

que este processo se inicia à volta dos 240 °C, logo após o pico de fusão, seguido de um par de reacções endotérmicas - contudo, no 3.º varrimento, o material é aparentemente termicamente mais resistente, e a sua degradação só se inicia no final do ensaio após os 340 °C.

Os gráficos dos ensaios em oxigénio estão representados na Figura 56. Os resultados são equivalentes aos obtidos em N<sub>2</sub>, com a repetição da detecção da  $T_g$  só nos ensaio até 200 °C. A principal diferença é que a degradação térmica do material é substancialmente mais clara, e é observável mesmo no ensaio à temperatura mais baixa, neste caso, inicia-se quase imediatamente a seguir à transição vítrea.



**Figura 56:** Gráficos de DSC em O<sub>2</sub>.

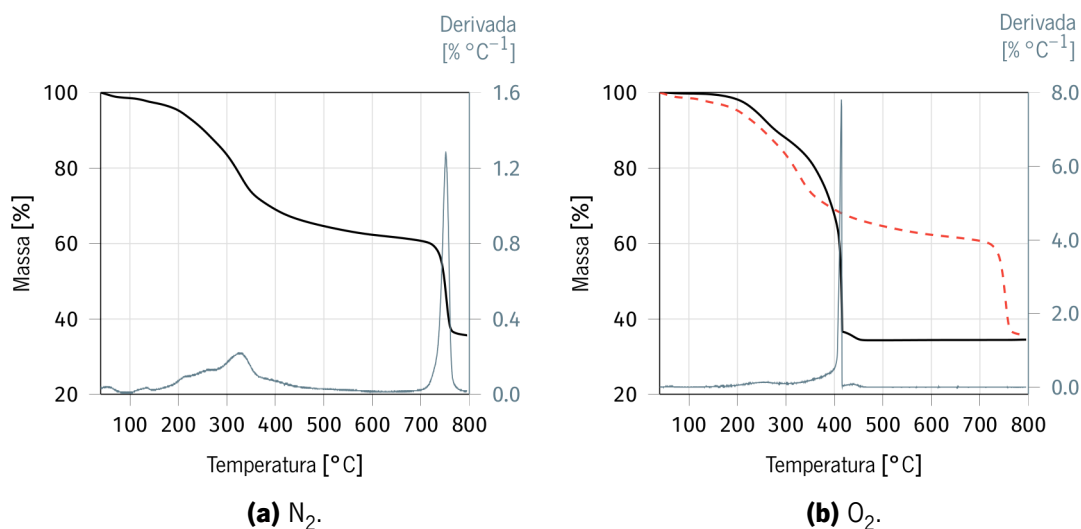
Novamente o material reaquecido aparenta ter resistência térmica superior ao seu estado inicial. Sublinha-se por fim, que tanto em N<sub>2</sub> como em O<sub>2</sub>, existe um pequeno pico nos 115 °C, sugestivo da evaporação de água ligada ao material - algo que se espera da formação de pontes de H entre H<sub>2</sub>O e os grupos OH.

### **Análise termogravimétrica**

A Figura 57 (a) apresenta um gráfico de TGA em atmosfera de N<sub>2</sub>, onde se observam principalmente duas regiões de perda de massa, uma mais progressiva e amena cujo máximo se encontra nos 330 °C, e uma mais abrupta aos 750 °C. No final do ensaio conserva-se 35% da massa inicial.

Para oxigénio a Figura 57 (b) apresenta os resultados para atmosfera de O<sub>2</sub> sobre a curva em N<sub>2</sub> para uma comparação directa. Neste gás a perda de massa dá-se entre os 200 e 420 °C, e a partir dos 500 °C não só estabiliza, como aumenta ligeiramente no mínimo à volta dos 34,1% entre os

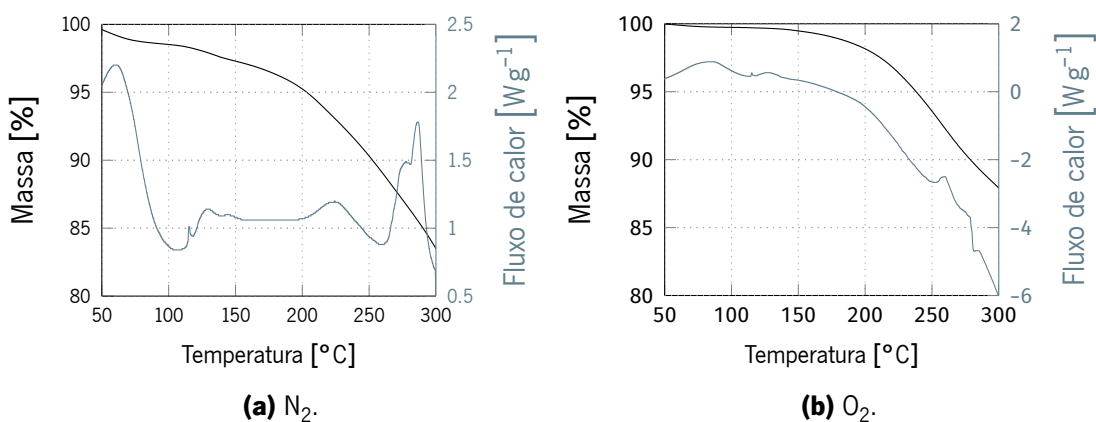
500 e 600 °C e acaba nos 34,4%\*.



**Figura 57:** Gráficos de TGA.

A conservação do material, ao contrário do que o DSC por si só pode indicar, é inicialmente maior em O<sub>2</sub>, e a partir dos 400 °C passa a ser em N<sub>2</sub>. No final a conservação de massa é maior em N<sub>2</sub> apesar da aparente oxidação e acumulação de massa na amostra. No final dos ensaios as amostras em N<sub>2</sub> são um pó preto - basicamente a lenhina torrada - enquanto que em O<sub>2</sub> são um pó esbranquiçado, indicativo da oxidação do material.

A Figura 58 apresenta os gráficos sobrepostos de DSC e TGA. Apesar das diversas reacções endotérmicas observadas, a sua relação com a variação da massa não é clara, especialmente acima dos 200 °C, contudo, pela curvatura de ambos os gráficos, pode-se dizer que a esta temperatura se inicia a degradação térmica desta lenhina.



**Figura 58:** Gráficos cumulativos de DSC e TGA.

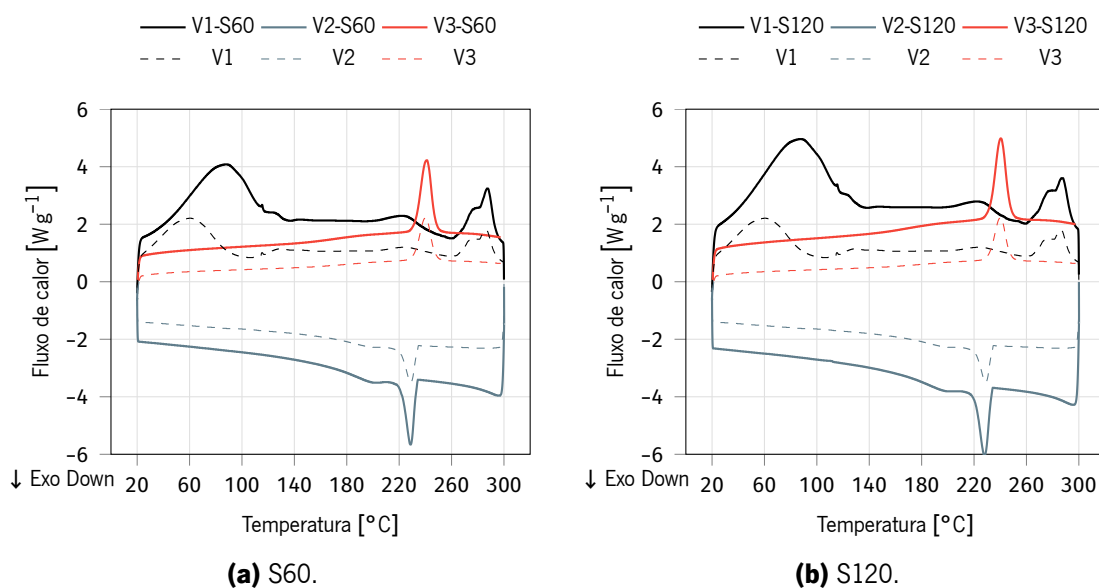
\* A derivada negativa no gráfico é indicativa deste aumento ligeiro da massa ao longo do ensaio.

Note-se que nos ensaios TGA em  $N_2$  liberta-se um odor sulfatado similar ao que é associado às fábricas *kraft*. Isto não significa que as reacções são iguais, às indicadas na Secção 1.2.2, mas que o seu resultado por ser equivalente. Isto é particularmente estranho quando isto acontece na atmosfera inerte, e em  $O_2$  não há libertação de qualquer odor.

### Efeito da secagem em estufa

As amostras obtidas foram designadas como S60 e S120, com o número relativo à temperatura de secagem, a perda de massa no final foi respectivamente 1,8 e 3,2%. Ambos os valores têm uma diferença inferior a 1% comparado com o TGA às respectivas temperaturas em  $N_2$ . As amostras foram preservadas num exsicador até serem ensaiadas em DSC e TGA em menos de 48 h.

A Figura 59 contém os gráficos de ambas as amostras até  $300\text{ }^\circ\text{C}^*$ . A única diferença é o fluxo de calor entre os gráficos e a intensidade e gama de temperaturas da primeira reacção endotérmica do 1.º varrimento. O pico aos  $115\text{ }^\circ\text{C}$  permanece inalterado, mesmo para a amostra seca a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , isto refuta a interpretação de que se trata da libertação de água.



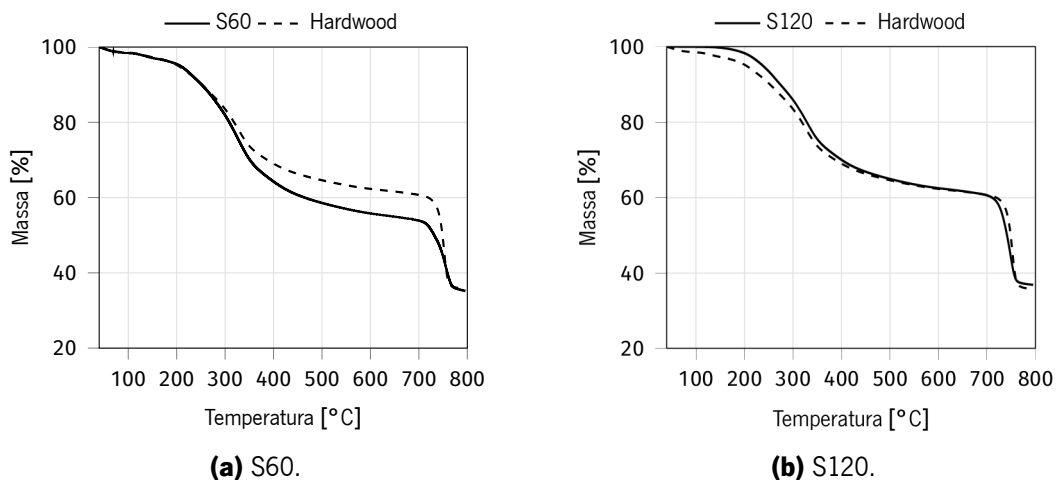
**Figura 59:** Gráficos de DSC das amostras secas.

Os resultados em TGA são muito similares à lenhina como fornecida. A Figura 60 (a) é comparativamente ao ensaio não-seco (a tracejado) termicamente menos resistente, particularmente a partir dos  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , mas a massa final é idêntica nos 34,6%, ou seja, é insignificante. No caso da S120 esta é ligeiramente mais resistente ao longo da maioria do ensaio, e conserva 36,8% da massa inicial. Contudo, como já foi mencionado, a amostra S120 já perdeu 3,2% da sua massa, ou seja,

\* Justifica-se a selecção desta temperatura por conter mais reacções, apesar de não se observar a  $T_g$ .



parte da volatilização já ocorreu.



**Figura 60:** Gráficos de TGA das amostras secas em N<sub>2</sub>.

### Aquecimento em estufa

A exposição do material a temperaturas superiores a 150 °C provoca uma alteração rápida, mas gradual e progressiva ao longo deste do seu estado inicial - um pó bege - para um pó escuro, praticamente preto, à medida que isto decorre observa-se o início da libertação de gases. A emissão de voláteis na RAIZ continua ao longo do aquecimento.

Um comportamento só observável enquanto se manipula o material, por intermédio de um objecto, é que aparenta ter transitado de fase, apresentando um comportamento quasi-viscoso, à volta dos 230 °C e 270 °C. À medida que o material se aproxima dos 300 °C a decomposição acelera-se substancialmente.

## A.2.2 Índice de fluidez e microscopia

### Índice de fluidez

Devido ao comportamento do material ao ser aquecido no equipamento, descrito de seguida, não foi possível determinar o índice de fluidez deste material.

O material ao ser colocado no cilindro quente (desde da temperatura mínima de 150 °C) escurece e inicia a libertação de gases, dado que a quantidade de material colocada é superior aos 1 g do aquecimento na placa, esta volatilização é mais violenta, e por isso recorreu-se ao uso de exaustores. Regista-se novamente o odor é característico das fábricas *kraft*, neste caso a atmosfera é ar, ou seja, este comportamento evidentemente ocorre na presença de uma atmosfera principalmente

composta por azoto.

Desde do primeiro ensaio o material foi difícil de remover do cilindro, por isso as tentativas seguintes recorreram à inserção de menos massa, aproximada com um volume próximo de 1/4 do cilindro.

O material não se comporta de maneira diferente na gama de 150 a 250 °C. Apresenta uma resistência inicial à carga, que uma vez ultrapassada, a maioria do material a escoo rapidamente pela fieira. Existe sempre um excedente que permanece no cilindro, que forma uma pasta muito viscosa e pegajosa.

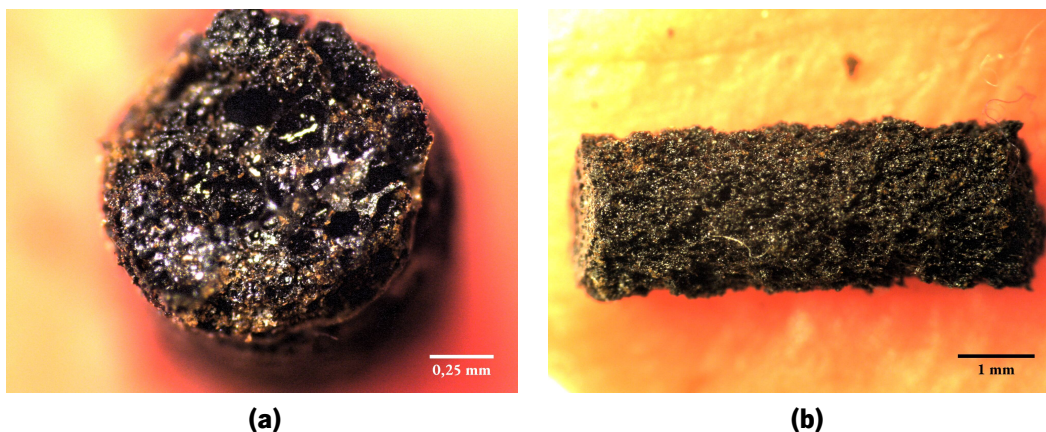
A resistência inicial ao escoamento é tal que a colocação da massa de 0,325 kg não induz qualquer efeito no pistão. Contudo a introdução da massa de 2,16 kg, ultrapassa quase imediatamente a resistência e o pistão atinge a fieira quase instantaneamente. A manipulação manual do pistão replica o mesmo efeito, ou seja, uma vez ultrapassada resistência mínima o escoamento acontece muito rapidamente. Esta é a principal razão porque os ensaios não foram possíveis, o fluxo é tão rápido que não foi possível obterem-se amostras viáveis.

Ainda assim obtiveram-se algumas amostras de filamento com diâmetro próximo dos 2 mm - a dimensão do buraco da fieira - muito frágeis, e com uma topografia muito acidentada.

### **Microscopia**

A Figura 61 apresenta imagens obtidas em microscópio dos filamentos de MFI à temperatura de 220 °C. Ambas as micrografias apresentam buracos originadas volatilização, algo particularmente observável na secção transversal na Figura 61 (a). Além disto na Figura 61 (b), pode-se observar ao longo da sua superfície imperfeições associadas a defeitos reológicos, resultantes em parte do escoamento rápido, e a interacção entre o material que extrudiu, e aquele que permaneceu no cilindro.

Observa-se também uma heterogeneidade de cores e rugosidade ao longo das amostras. Em parte resultantes da diferenciação da topografia, partes mais brilhantes e lisas contra outras menos brilhantes e rugosas, enquanto outras apresentam uma coloração distinta sem ser factor do brilho e reactância.



**Figura 61:** Amostras dos filamentos de MFI a 220 °C.

### A.2.3 Caracterização química

#### Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros estão na Figura 62 onde a Figura 62 (a) e a Figura 62 (b), por serem representativas com mais picos, identificados com cores alternadas, servem de base à análise da Tabela 24.

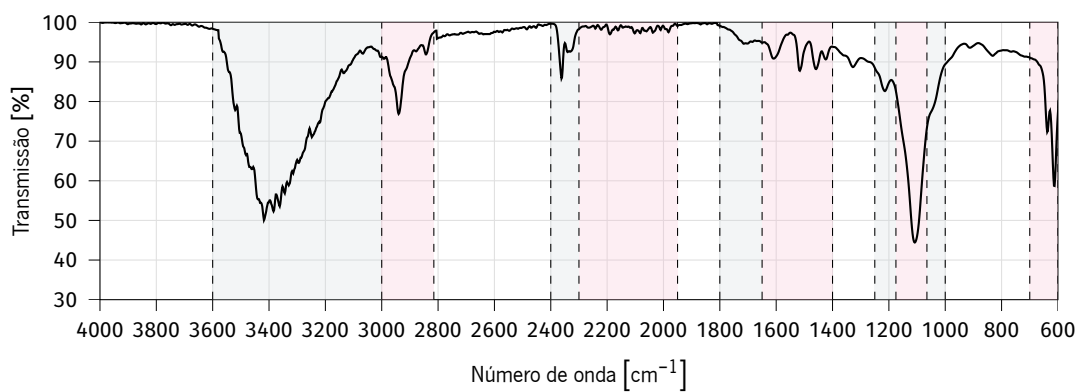
**Tabela 24:** Detecções em FTIR.

Região [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Sinal	Ligação	Grupo	Referência
3600–3050	S Br	O–H	Álcool	[5]
3000–2815	S Sh	C–H	Alcano saturado	[6]
2400–2300	Var	C–O	Dióxido de carbono	[6]
2300–1950	W	C $\equiv$ C	Terminais alifáticos	[6]
1800–1650	W	—	<i>Overtones</i> aromáticos	[7]
1650–1400	Var Sh	C=C	Aromáticos	[7]
1250–1175	S	S=O	Sulfato	[6]
1175–1065	M	C–O	Éter alifático	[5]
1065–1000	S Sh	C–O	Álcool primário	[8]
700–600	S	C–Cl	Cloroalcano	[6]

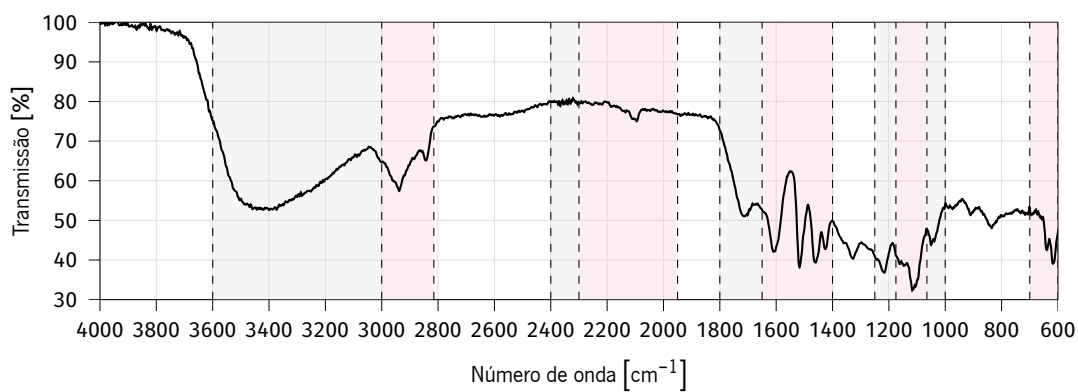
Legenda da intensidade de sinal: S - Strong (forte); M - Medium (médio); W - Weak (fraco); Var - Variable (variável); Br - Broad (largo); Sh - Sharp (agudo).

A Tabela 25 apresenta a interpretação das estruturas da lenhina com base nas detecções verificadas.

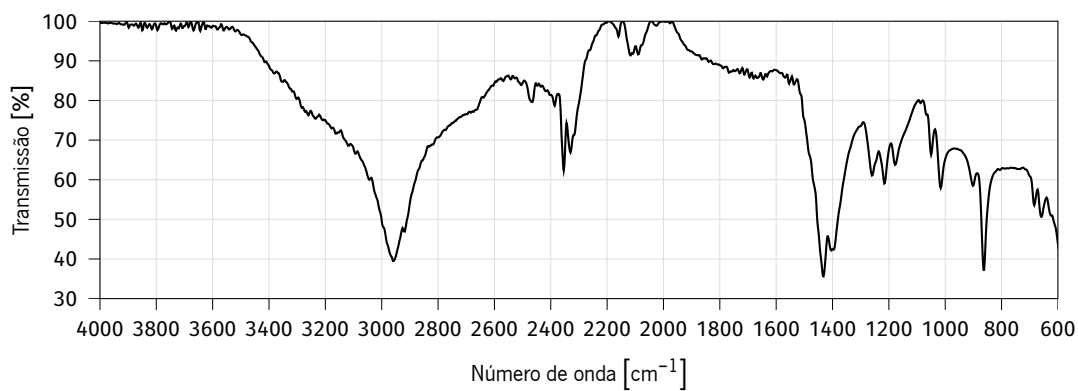
No espectro resultante do TGA em  $\text{N}_2$  regista-se a ausência dos grupos metoxilo (C), que corrobora os odores libertados durante o ensaio TGA. A ausência dos aromáticos, fenóis e grupos carboxilo indicam que ocorreu decomposição destes, provavelmente devido à resistência térmica insuficiente da lenhina não-termoestabilizada. Contudo estes dados estão em contra-ponto com a amostra de



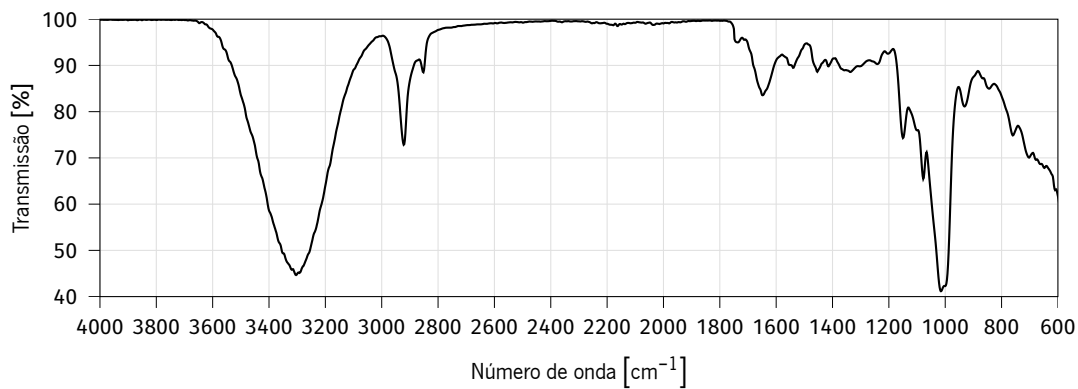
**(a)** ATR.



**(b)** RLD.



**(c)** ATR da amostra de TGA em  $\text{N}_2$ .



**(d)** ATR da amostra de TGA em  $\text{O}_2$ .

**Figura 62:** Espectros de FTIR.

TGA em O<sub>2</sub>, indicativos da reacção da lenhina com o oxigénio. Este último espectro é particularmente marcado pela ausência do cloro, o que indica a sua libertação com o aumento da temperatura.

**Tabela 25:** Detecções em FTIR.

Região [cm <sup>-1</sup> ]	Ligação	Interpretação
3600–3050	O–H	Álcool alifático.
3050–2815	C–H	Carbono $\alpha$ ou $\beta$ do propanoide.
2400–2300	C–O	Dióxido de carbono atmosférico.
2300–1950	C≡C	Carbonos condensados pelas reacções alcalinas.
1800–1650	—	Monómeros.
1650–1400	C=C	Monómeros.
1250–1175	S=O	Acumulações inorgânicas do processamento.
1175–1100	C–O	Unidades $\beta$ -O-4 que sobreviveram à delignificação.
1065–1000	C–O	Álcool alifático $\gamma$ -OH.
700–600	C–O	Acumulações inorgânicas do branqueamento.

### Análise elementar

A Tabela 26 apresenta os resultados da análise elementar. Deve-se ter em conta que o oxigénio é assumido por defeito, ou seja, qualquer elemento que não seja carbono, hidrogénio, azoto ou enxofre, é somado ao resíduo que se assume ser de oxigénio. Isto é relevante, porque não permite refutar a interpretação em FTIR, que identifica a presença de cloroalcanos.

**Tabela 26:** Resultados da análise elementar.

C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]
33,0	3,5	0,3	10,9	52,3

Esta análise mostra que esta lenhina tem uma purificação insuficiente, porque a presença de quase 11 % de enxofre é um valor muito elevado e mostra que ocorreu mitigação insuficiente da acumulação de inorgânicos.

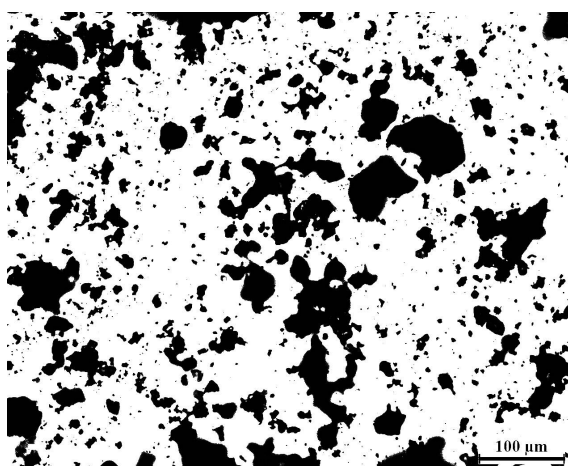
## A.2.4 Outras caracterizações

### Massa volúmica

Os valores obtidos para esta material são  $\rho = 1826 \text{ kgm}^{-3}$  e  $\rho_{ap} = 564 \text{ kgm}^{-3}$ . As respectivas contas encontram-se no Anexo C.

## Granulometria

A Figura 63 apresenta uma das micrografias utilizadas para obter os resultados da Tabela 27. Tanto as partículas como os aglomerados desta lenhina apresentam-se como pouco esféricos com forma relativamente abstracta.



**Figura 63:** Micrografia da granulometria.

**Tabela 27:** Resultados da granulometria.

<b>Análise</b>	<b>Espécimenes</b>	<b>D<sub>med</sub> [µm]</b>	<b>D<sub>Max</sub> [µm]</b>	<b>Rejeição [%]</b>
Directa	1421	10,51 ± 6,72	83,41	0
Com selecção	853	7,47 ± 2,31	13,14	39,9

## A.3 Considerações

Esta lenhina apresenta uma  $T_g$  aos 125 °C dentro de certas condições em DSC, contudo este tipo de experiência revela um material que sofre transformações ao longo dos ensaios.

A realização de ensaios em  $O_2$  não fornece para este material informação relevante. Além disso pode induzir em erro quanto à resistência térmica da lenhina entre os gases, que em TGA se verifica ser maior em  $N_2$  do que em  $O_2$ . A utilização de gráficos TGA/DSC permite estabelecer o início da degradação térmica do material\*.

O resíduo de carbono em ambos os gases desta lenhina é entre os 34 e 35% aos 800 °C. O que demonstra o seu potencial como precursor de fibra de carbono.

A secagem desta lenhina não aparenta alterar as suas propriedades, mesmo quando a secagem é feita a uma temperatura já próxima da sua  $T_g$ .

A análise em FTIR desta lenhina permite interpretar a sua estrutura, e observar alguma progressão química. Contudo isto só confirma informação que poderia ser inferida indirectamente do TGA,

\* É suficiente utilizar os resultados de DSC em  $N_2$  com TGA em ambos os gases.

ou seja, deve-se realizar este tipo de ensaio caso as lenhinas apresentem odores indicativos da decomposição ou exista indicação de reactividade com o oxigénio.

Dada a alta percentagem de enxofre deste material não se recomenda o processamento desta lenhina sem lhe realizar uma purificação mais extensa. Além disso apresenta pouca resistência térmica e muita volatilidade, o que em geral exclui este material como precursor para extrusão.

## Referências

- [1] Elisabet Brännvall. “Overview of pulp and paper process”. Em: *Pulping chemistry and technology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 2. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 1, pp. 1–5. isbn: 978-3-11-021341-6.
- [2] Göran Gellerstedt. “Chemistry of chemical pulping”. Em: *Pulping chemistry and technology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 2. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 5, pp. 92–93, 97–100, 103–111, 115–117. isbn: 978-3-11-021341-6.
- [3] Eero Sjöström. “Pulping chemistry”. Em: *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Nova Iorque, Nova Iorque, E.U.A.: Academic Press, 1981. Cap. 7, pp. 104–105, 108, 110, 114, 125. isbn: 0-12-647480-X.
- [4] *Eucalyptus: Our paper starts here*. (14 de Janeiro de 2019). Retirado de: <http://en.thenavigatorcompany.com/Sustainability/Sustainable-Forest/Eucalyptus>.
- [5] *Infrared Spectroscopy Table*. (7 de Janeiro de 2019). Retirado de: <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/IR/ir.html>.
- [6] *Infrared Spectroscopy Absorption Table*. (7 de Janeiro de 2019). Retirado de: [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Reference/Reference\\_Tables/Spectroscopic\\_Parameters/Infrared\\_Spectroscopy\\_Absorption\\_Table](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table).
- [7] *Infrared Spectra: Primary Clues*. (7 de Janeiro de 2019). Retirado de: [http://www.mpcfaculty.net/ron\\_rinehart/12A/IR/primclue.htm](http://www.mpcfaculty.net/ron_rinehart/12A/IR/primclue.htm).
- [8] “IR and Raman spectra-structure correlations: characteristic group frequencies”. Em: *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Ed. por Peter J. Larkin. 2ª ed. Elsevier, 2011. Cap. 6, pp. 76–113. isbn: 978-0-12-386984-5.





## B Caracterização de um ligno-sulfonato

Ambas as principais técnicas de processamento de papel, sulfito e *kraft*, desenvolveram-se entre as décadas 50 e 70 do século XIX, com a proliferação das primeiras fábricas de sulfito nas décadas subsequentes[1], isto é, até na década de 1940 serem quase completamente substituídas pela *kraft*[2].

Ao contrário da lenhina *kraft* que é principalmente utilizada como combustível ainda como parte do licor negro[3], os ligno-sulfonatos são os sub-produtos inerentes ao processamento por sulfito[2], que não têm reaproveitamento por parte da sua indústria produtiva.

A produção destes ligno-sulfonatos, particularmente comuns durante a segunda revolução industrial, explica porque foram os primeiros produtos derivados exclusivamente da lenhina a terem aplicações industriais. Isto fez-se principalmente na forma de diversos aditivos na forma de agentes: de estabilização de solos, emulsão no asfalto, dispersão em corantes e outros tipos de ligantes[4].

À semelhança destas utilizações, os ligno-sulfonatos foram também os primeiros precursores de lenhina a serem convertidas em fibra de carbono. A começar pela primeira patente deste tipo de procedimento[5, 6]. Patente esta que foi aplicada nos finais da década de 1960 e comercializada como *Kayacarbon*[7] pela *Nippon Kayaku Co.*[6, 8, 9], até ser descontinuada nos meados da década seguinte, por apresentarem propriedades mecânicas reduzidas[10], face aos então precursores emergentes: PAN e piche[9].

A produção de fibras de carbono a partir dos ligno-sulfonatos tem algumas particularidades e limitações. Se por definição, uma fibra tem uma composição de carbono igual ou superior a 92 %, e como é possível que uma fibra produzida a partir deste tipo de precursor não liberte todo o seu enxofre, pode-se obter uma fibra - independentemente das suas propriedades - que é aparentemente de carbono, mas restritamente não é definida como tal.

## B.1 Material e métodos

Adquiriu-se uma ligno-sulfonato de magnésio comercializada com o nome *Lignex MG F* pela *Sappi Biotech, GmbH*. Novamente a origem biológica é desconhecida, mas ao tratar-se de uma ligno-sulfonato essa informação é menos relevante. Este material foi fornecido como um pó muito fino, com um forte aroma característico e ligeiramente amarelado, como mostra a Figura 64.



**Figura 64:** Ligno-sulfonato.

### B.1.1 Caracterização térmica

Realizaram-se ensaios com três varrimentos consecutivos em  $N_2$  com  $\Delta T=10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  dos 20 aos 200 e 300  $^\circ\text{C}$ . Utilizou-se o *Netzsch DSC 200 F3 Maia* e a micro-balança *Perkin Elmer AD-4*. Repetiram-se ensaios DSC com secagem prévia do material.

Os ensaios de TGA foram realizados nas mesmas condições e equipamento do Capítulo 2.

### B.1.2 Caracterização química

Recorreu-se à mesma metodologia do Capítulo 2 para a realização de FTIR e análise elementar.

### B.1.3 Outras caracterizações

A massa volúmica e granulometria foi realizada nos termos descritos no Capítulo 2.

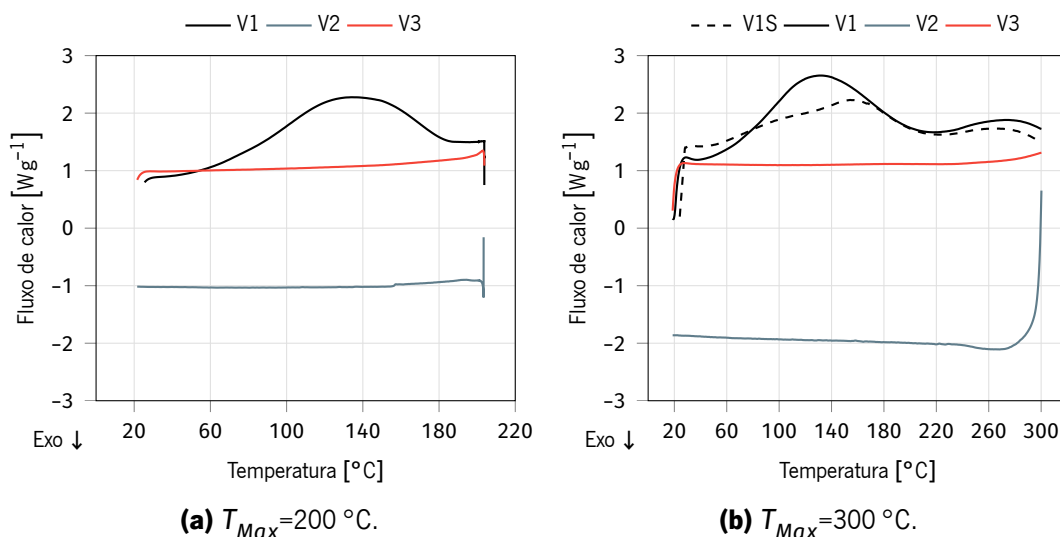
## B.2 Resultados e discussão

### B.2.1 Caracterização térmica

#### Calorimetria diferencial de varrimento

A Figura 65 contem os gráficos de DSC. Realizaram-se a duas temperaturas máximas, na expectativa de replicar os resultados da lenhina *kraft* do Anexo A, contudo não se detectou uma  $T_g$  em nenhum dos ensaios DSC. Não é claro se os ligno-sulfonatos apresentam  $T_g$ , dado que a ficha técnica fornecida não apresenta um valor.

A Figura 65 (b) apresenta os resultados do ligno-sulfonato seco e sem secagem às mesmas condições, onde só se apresenta a linha “V1S” como o primeiro varrimento da amostra seca, já que os restantes varrimentos são idênticos e sobrepõem-se sobre a amostra não-seca. Neste caso observa-se uma degradação térmica mais típica no 3.º varrimento com a amostra a entrar numa reacção endotérmica, que se inicia próximo dos 220 °C e progressivamente tem maior declive.



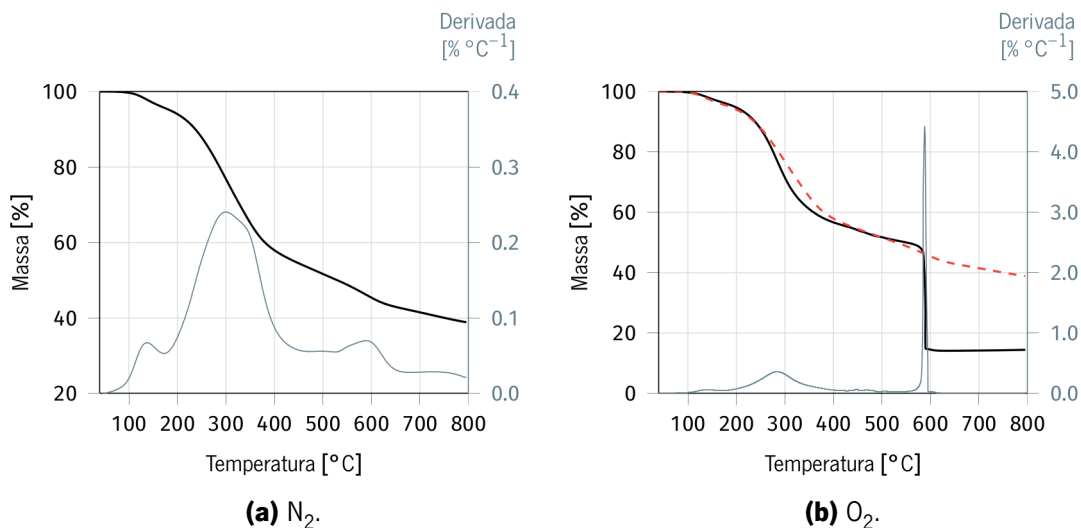
**Figura 65:** Gráficos de DSC.

O sumário de reacções é substancialmente mais simples que a lenhina do Anexo A, Existe a curva endotérmica do 1.º varrimento associada ao processamento, que se estende até aos 180 °C. Contudo onde a degradação térmica existe no 3.º varrimento no 1.º observa-se uma reacção contrária, ligeiramente exotérmica. Não se registam quaisquer transições de fase neste material.

### **Análise termogravimétrica**

A Figura 66 (a) mostra que o ligno-sulfonato sofre uma série de quatro etapas ao longo do processo, que podem ser delimitadas pelos três picos da derivada. Contudo como a variação da massa em função da temperatura é muito ligeira, na prática existe uma progressão rápida entre os 200 e 300 °C que vai desacelerando até aos 800 °C. A conservação da massa fica nos 38,4%, contudo não há indicação da sua estabilização.

O comportamento em oxigénio é particularmente diferente, como se pode ver na Figura 66 (b), onde a conservação em  $N_2$  massa está na linha tracejada a vermelho. A resistência térmica preferencial entre os gases alterna em função da gama de temperatura observada. Contudo, eventualmente ao ultrapassar os 600 °C dá-se uma abrupta perda de massa, que não só estabiliza como leva a um aumento de massa, do mínimo de 14,1 % próximo dos 700 °C até aos 14,4% no final do ensaio.



**Figura 66:** Gráficos de TGA.

O material preservado no final do ensaio é aparentemente idêntico, um pó preto, em ambos os gases.

### Aquecimento em placa

O ligno-sulfonato não apresenta qualquer alteração de fase, torra aos 220 °C para um pó preto, e a partir dos 250 °C a degradação térmica do material induz-lhe a libertação de voláteis visíveis no estado gasoso.

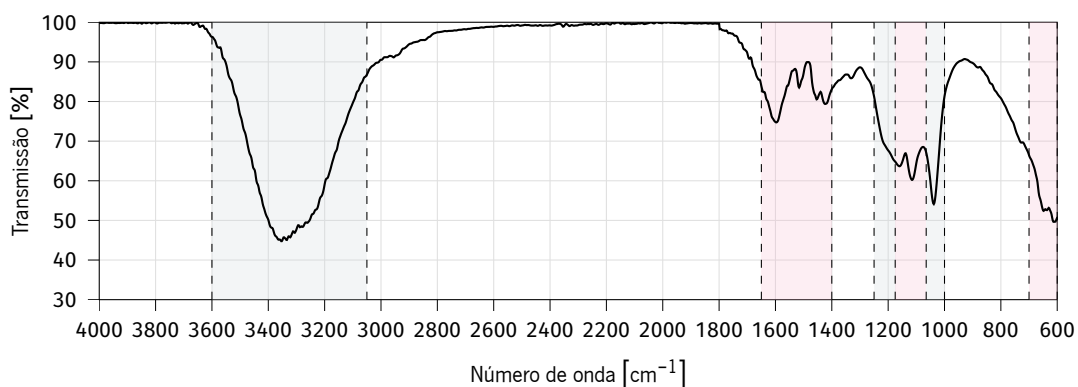
## B.2.2 Caracterização química

### Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 67 apresenta o espectro do ligno-sulfonato, que é geralmente similar ao do Anexo A, se bem que é mais simples, porque tem menos registos e a maior diferença . como seria de esperar - na região da “impressão digital” (*fingerprint*), entre os 1300 e 1000 cm<sup>-1</sup>. Estas novas marcações estão descritas na Tabela 28.

Os picos relativos este material estão descritos no Tabela 28. E a Tabela 29 apresenta a interpretação respectiva. A principal diferença deste espectro com aquele que se pode ver na Anexo A, é que o número de picos observáveis é inferior.

Isto não significa que o material não contém complexidade química, mas que o ligno-sulfonato não sinaliza por esta caracterização os componentes da sua estrutura química.



**Figura 67:** Espectro de FTIR.

**Tabela 28:** Detecções em FTIR.

Região [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Sinal	Ligação	Grupo	Referência
3600–3050	S Br	O–H	Álcool	[11]
1650–1400	Var Sh	C=C	Aromáticos	[12]
1250–1175	S	S=O	Sulfato	[13]
1175–1065	M	C–O	Éter alifático	[11]
1065–1000	S Sh	C–O	Álcool primário	[14]
700–600	S	C–Cl	Cloroalcano	[13]

Legenda da intensidade de sinal: S - Strong (forte); M - Medium (médio); W - Weak (fraco); Var - Variable (variável); Br - Broad (largo); Sh - Sharp (agudo).

**Tabela 29:** Detecções em FTIR.

Região [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Ligação	Interpretação
3600–3050	O–H	Álcool alifático.
1650–1400	C=C	Monómeros.
1250–1175	S=O	Acumulações inorgânicas do processamento.
1175–1100	C–O	Unidades $\beta$ -O-4 que sobreviveram à delignificação.
1065–1000	C–O	Álcool alifático $\gamma$ -OH.
700–600	C–O	Acumulações inorgânicas do branqueamento.

## **Análise elementar**

A Tabela 30 apresenta as percentagens elementares desta matéria-prima. Comparativamente à análise do Anexo A existe menos enxofre e carbono, o que no caso do primeiro é vantajoso, contudo como o oxigénio é assumido por defeito, e existe maior concentração deste, também se pode assumir, que existe maior percentagem de existência de outros elementos neste número, porque o FTIR indica a presença de cloroalcanos.

**Tabela 30:** Resultados da análise elementar.

<b>C [%]</b>	<b>H [%]</b>	<b>N [%]</b>	<b>S [%]</b>	<b>O [%]</b>
31,5	5,5	0,4	6,7	55,9

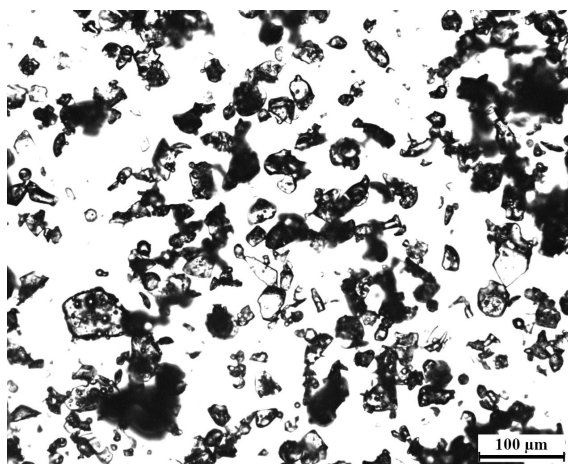
## **B.2.3 Outras caracterizações**

### **Massa volúmica**

A massa volúmica deste material é  $1367 \text{ kg m}^{-3}$ . A sua massa volúmica aparente é de  $735 \text{ kg m}^{-3}$ , um valor comparativamente alto face ao Anexo A relacionado com o facto de ser um pó mais fino. Os cálculos encontram-se no Anexo C

### **Granulometria**

A Figura 68 apresenta uma das micrografias da ligno-sulfonato, onde se pode observar que as partículas são translúcidas, isto implica que as regiões completamente negras da imagem são as aglomerações de partículas. A Tabela 31 contém os resultados.



**Figura 68:** Micrografia da granulometria.

**Tabela 31:** Resultados da granulometria.

<b>Análise</b>	<b>Espécimenes</b>	<b>D<sub>med</sub> [µm]</b>	<b>D<sub>Max</sub> [µm]</b>	<b>Rejeição [%]</b>
Directa	712	18,90 ± 14,03	53,38	0
Com selecção	519	12,08 ± 4,57	20,41	27,1

### **B.3 Considerações**

O ligno-sulfonato analisado não apresenta qualquer tipo de transição de fase em DSC. Este material é termicamente mais estável que a lenhina do Anexo A. A sua degradação térmica inicia-se acima dos 220 °C.

O resíduo de carbono é diferente entre o gás utilizado em TGA, onde em azoto se encontra próximo dos 40 %, sem estabilização da massa. Enquanto que em oxigénio esse valor é inferior, próximo dos 14 % mas com estabilização.

A interpretação de FTIR revela a presença dos grupos sulfatados na lenhina, que é substanciado pela análise elementar. Esta última também mostra uma percentagem ainda relativamente elevada (6 %) de enxofre.

### **Referências**

- [1] Christopher J. Biermann. “Pulping fundamentals”. Em: *Handbook of pulping and papermaking*. 2ª ed. San Diego, California, E.U.A.: Academic Press, 1996. Cap. 3, pp. 59, 86, 91–93. isbn: 978-0-12-097362-0.
- [2] Eero Sjöström. “Pulping chemistry”. Em: *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Nova Iorque, Nova Iorque, E.U.A.: Academic Press, 1981. Cap. 7, pp. 104–105, 108, 110, 114, 125. isbn: 0-12-647480-X.
- [3] Elisabet Brännvall. “Pulping technology”. Em: *Pulping chemistry and technology*. Ed. por Monika Ek, Göran Gellerstedt e Gunnar Henriksson. Vol. 2. Pulp and paper chemistry and technology. Berlim, Alemanha: Walter De Gruyter, 2009. Cap. 6, pp. 122, 132. isbn: 978-3-11-021341-6.
- [4] Stephen Y. Lin. “Lignin utilization: potential and challenge”. Em: *Progress in biomass conversion*. Ed. por David A. Tillman e Edwin C. Jahn. Vol. 4. Nova Iorque, E.U.A.: Academic Press, 1983. Cap. 2, pp. 32–36. isbn: 0-12-535904-7.

- [5] Sugio Otani, Yoshihiko Fukuoka and Bunjiro Igarashi e Kesao Sasaki. *Method for producing carbonized lignin fiber*. 1969.
- [6] Sabornie Chatterjee e Tomonori Saito. *Lignin-derived advanced carbon materials*. Em: *ChemSusChem* vol. 8.23 (2015), pp. 3941–3958. doi: 10.1002/cssc.201500692.
- [7] J. F. Kadla et al. “Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications”. Em: *Carbon* 40.15 (2002), pp. 2913–2920. doi: 10.1016/S0008-6223(02)00248-8.
- [8] Felipe Souto, Veronica Calado e Nei Pereira Jr. *Lignin-based carbon fiber: a current overview*. Em: *Materials Research Express* vol. 5 (2018), pp. 1–55. doi: 10.1088/2053-1591/aaba00.
- [9] John F. Kadla et al. “Lignin-based carbon fibers”. Em: *Chemical modification, properties, and usage of lignin*. Ed. por Thomas Q. Hu. Nova Iorque, E.U.A.: Springer Science+Business Media, 2002. Cap. 7, pp. 124, 130. isbn: 978-1-4613-5173-3.
- [10] Gerald Wolfgang Schmidl. “Molecular weight characterization and rheology of lignins for carbon fibers”. Tese de doutoramento. University of Florida, 1992, p. 21.
- [11] *Infrared Spectroscopy Table*. (7 de Janeiro de 2019). Retirado de: <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/IR/ir.html>.
- [12] *Infrared Spectra: Primary Clues*. (7 de Janeiro de 2019). Retirado de: [http://www.mpcfakulty.net/ron\\_rinehart/12A/IR/primclue.htm](http://www.mpcfakulty.net/ron_rinehart/12A/IR/primclue.htm).
- [13] *Infrared Spectroscopy Absorption Table*. (7 de Janeiro de 2019). Retirado de: [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Reference/Reference\\_Tables/Spectroscopic\\_Parameters/Infrared\\_Spectroscopy\\_Absorption\\_Table](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table).
- [14] “IR and Raman spectra-structure correlations: characteristic group frequencies”. Em: *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Ed. por Peter J. Larkin. 2ª ed. Elsevier, 2011. Cap. 6, pp. 76–113. isbn: 978-0-12-386984-5.



## C Cálculos da massa volúmica

### C.1 Definição das equações

$$\rho_L = \frac{m_L}{V_L} \quad (C.1)$$

Onde,

$\rho_L$  - Massa volúmica do líquido de imersão.

$m_L$  - Massa do líquido de imersão no volume do picnómetro.

$V_L$  - Volume do picnómetro.

$$m_I = M_L - M_{AL} \quad (C.2)$$

Onde,

$m_I$  - Massa da amostra imersa.

$m_L$  - Massa do líquido de imersão no volume do picnómetro.

$m_{AL}$  - Massa da amostra imersa e o líquido de imersão.

$$\rho_A = \frac{m_A \times \rho_L}{m_A - m_I} \quad (C.3)$$

Onde,

$\rho_A$  - Massa volúmica da amostra

$m_A$  - Massa da amostra.

$\rho_L$  - Massa volúmica do líquido de imersão.

$m_I$  - Massa da amostra imersa.

Além disto também se estimou a massa volúmica aparente, já que as matérias-primas estão todas em pó, com recurso a um gobelé com material até à marca dos 50 ml e à já referida balança. Isto resulta na Equação (C.4).

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad (C.4)$$

Onde,

$\rho_{ap}$  - Massa aparente.

$m$  - Massa da amostra até ao volume utilizado.

$V$  - Volume utilizado do gobelé.

## C.2 Cálculos

A massa volúmica do líquido de imersão está calculada na Equação (1.1)

$$\rho_L = \frac{m_L}{V_L} = \frac{50,002}{50,117} \approx 0,998 \text{ g cm}^{-3} \quad (1.1)$$

A massa amostral da lenhina *hardwood* (*hw*) foi de 1,147 g, e as Equações (2.1) e (3.1) apresentam os seus cálculos.

$$m_{hwI} = M_L - M_{hwL} = 50,002 - 49,482 = 0,520 \text{ g} \quad (2.1)$$

$$\rho_{hw} = \frac{m_{hw} \times \rho_L}{m_{hw} - m_{hwI}} = \frac{1,147 \times 0,998}{1,147 - 0,420} \approx 1,826 \text{ g cm}^{-3} = 1826 \text{ kg m}^{-3} \quad (3.1)$$

Para o ligno-sulfonato (*ls*) o valor foi de 1,041 g com os cálculos nas Equações (2.2) e (3.2).

$$m_{lsI} = 50,002 - 49,757 = 0,245 \text{ g} \quad (2.2)$$

$$\rho_{ls} = \frac{1,041 \times 0,998}{1,041 - 0,245} \approx 1,367 \text{ g cm}^{-3} = 1367 \text{ kg m}^{-3} \quad (3.2)$$

Com uma massa de 0,907 g, as equações apresentam os resultados para a lenhina *softwood* (*sw*).

$$m_{swl} = 50,002 - 49,675 = 0,327 \text{ g} \quad (2.3)$$

$$\rho_{sw} = \frac{0,907 \times 0,998}{0,907 - 0,327} \approx 1,455 \text{ g cm}^{-3} = 1455 \text{ kg m}^{-3} \quad (3.3)$$

Para a massa volúmica aparente adapta-se a Equação (C.1), e utiliza-se os valores das amostras de matéria-prima, para o volume de  $50 \text{ cm}^3$ . As Equações (4.1) a (4.3) apresentam as contas.

$$\rho_{hwAp} = \frac{m}{V} = \frac{28.213}{50} \approx 0,564 \text{ g cm}^{-3} = 564 \text{ kg m}^{-3} \quad (4.1)$$

$$\rho_{lsAp} = \frac{36.739}{50} \approx 0,735 \text{ g cm}^{-3} = 735 \text{ kg m}^{-3} \quad (4.2)$$

$$\rho_{swAp} = \frac{26.071}{50} \approx 0,521 \text{ g cm}^{-3} = 521 \text{ kg m}^{-3} \quad (4.3)$$

## D Notas sobre a selecção do precursor

Como se obtiveram três precursores, duas lenhinas *kraft* e um ligno-sulfonato, existiu a necessidade de avaliar qual destes três materiais era o mais apto para o processamento de fibra verde com vista à produção de fibra de carbono.

A selecção recaiu sobre a lenhina *softwood* da West Fraiser. A justificação para tal está relacionado com as suas características térmicas e químicas, e com o comportamento apresentado por esta quando foi experimentalmente colocada na extrusora por si só.

Da caracterização térmica, regista-se que foi o único precursor com uma  $T_g$  facilmente observável em todos os ensaios. Diferenciação clara do seu comportamento em oxigénio e azoto em TGA, com uma relação da resistência térmica que substancia os limites de temperatura dos tratamentos térmicos vistos na literatura.

Da caracterização elementar, é o precursor com maior concentração de carbono, e menor de enxofre e oxigénio. Como este último elemento é assumido por defeito - face ao C, H, N e S - este pode incluir outros elementos, contudo neste material em particular, a percentagem observada é provavelmente quase toda ela oxigénio. Em suma, existe menor probabilidade de erro na análise, e menor percentagem do elemento inorgânico potencialmente nocivo e limitador do processo.

Apesar das limitações térmicas de uma lenhina *softwood* há que ter em conta que já se assume a necessidade de um plasticizador para a sua extrusão ser possível. Algo que é analisado em anexos subsequentes.



## E Notas sobre a mistura de polímeros

A mistura, com vista à miscibilidade, entre a lenhina e outros compostos é explorada nestas notas como base teórica para a sua aplicação experimental.

Como o equipamento é geralmente controlado em função da temperatura, esta análise baseia-se particularmente no seu impacto. Isto é feito em oposição às varias características normalmente encontradas na teoria, sejam dimensões moleculares, volumétricas, etc. Note-se que isto representa uma metodologia grosseira, que não é necessariamente aplicável em todas as situações, mas que foi suportada pelos resultados experimentais desta tese.

Pode-se partir da equação geral da termodinâmica de soluções (1), que é um requisito necessário à mistura polímero-polímero, mas que por si só não o garante. Esta equação também assume que o sistema é isobárico e isotérmico, o que não é efectivamente verdade, mas para o tempo de mistura pode-se considerar uma aproximação razoável. Contudo a determinação das grandezas relacionadas a estas variáveis não é prática nem dentro do âmbito deste trabalho, por isso recorre-se à teoria relacionada com esta equação, em vez de se lidar com ela directamente.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} < 0 \quad (1)$$

Primeiro, a utilização de pontes de hidrogénio, de onde se baseia a mistura lenhina-polímero da parte experimental desta tese, é um dos mecanismos moleculares comuns na mistura polímero-polímero[1]. Isto é comum em poliéteres, poliésteres e polímeros com grupos halogenados. Além disso é possível a indução electrão-electrão entre fenilos e oxigénios, por exemplo entre PS e grupos que contenham oxigénio (carbonilos ou éteres.)

Segundo, a mistura de polímeros em função da temperatura ocorre acima ou abaixo da uma certa temperatura crítica. O comportamento mais típico é quando a temperatura crítica cria um limite às temperaturas máximas do processamento, ou seja, a mistura tem uma fase abaixo da temperatura crítica. Na prática isto traduz-se, na ausência de controlo de outros factores, na tentativa de realizar as misturas à mínima temperatura possível.

Para a lenhina *softwood* em questão define-se uma janela operatória limitada no mínimo pelos 180 °C da sua  $T_g$ , algo substanciado pela sua extrusão preliminar, e também por estas experiências o seu limite máximo seja nos 230 °C. As misturas são por isso realizadas o mais próximo dos

180 °C possível, limitado sempre pelo termoplástico utilizado na mistura.

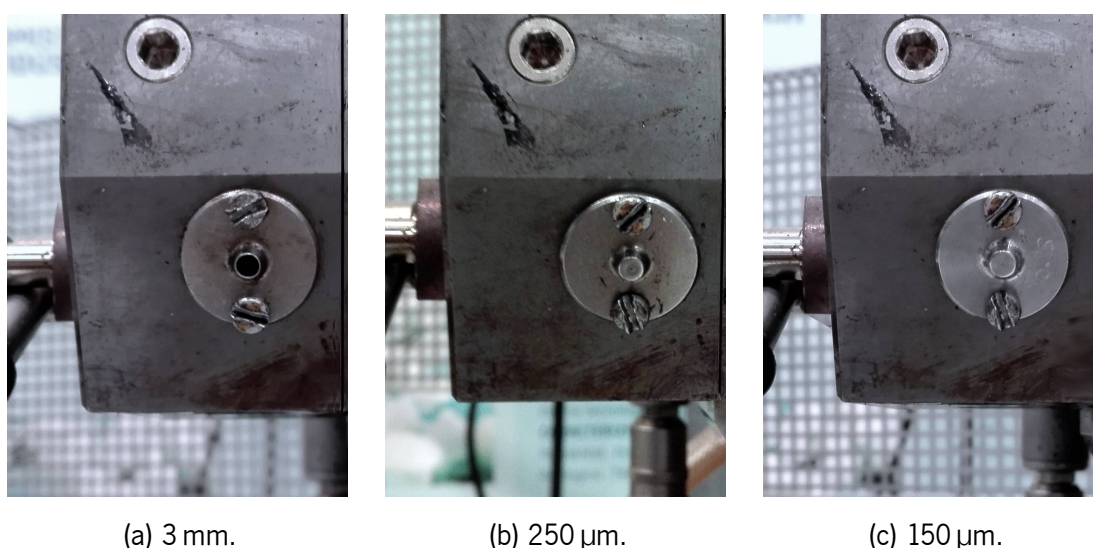
## Referências

- [1] Ulf W. Gedde. "Polymer solutions". Em: *Polymer physics*. Londres, Reino Unido: Chapman & Hall, 1995. Cap. 4, pp. 55–57, 68–72. isbn: 0-412-62640-3.



## F Notas sobre o equipamento

O principal equipamento de processamento utilizado é uma micro-extrusora ou misturadora vertical Xplore MC15. A numeração do modelo está associada à capacidade máxima de 15 ml. A Figura 71 apresenta o esquema dos componentes principais bem como uma legenda com o nome e as descrições relevantes a cada um deles. A Figura 69 apresenta as três feiras utilizadas durante o processamento que foram fornecidas com o equipamento. A sua interface está exposta no Figura 70. Note-se que este anexo não é um manual de utilização, mas uma descrição geral para ajudar a compreender o processamento no equipamento.

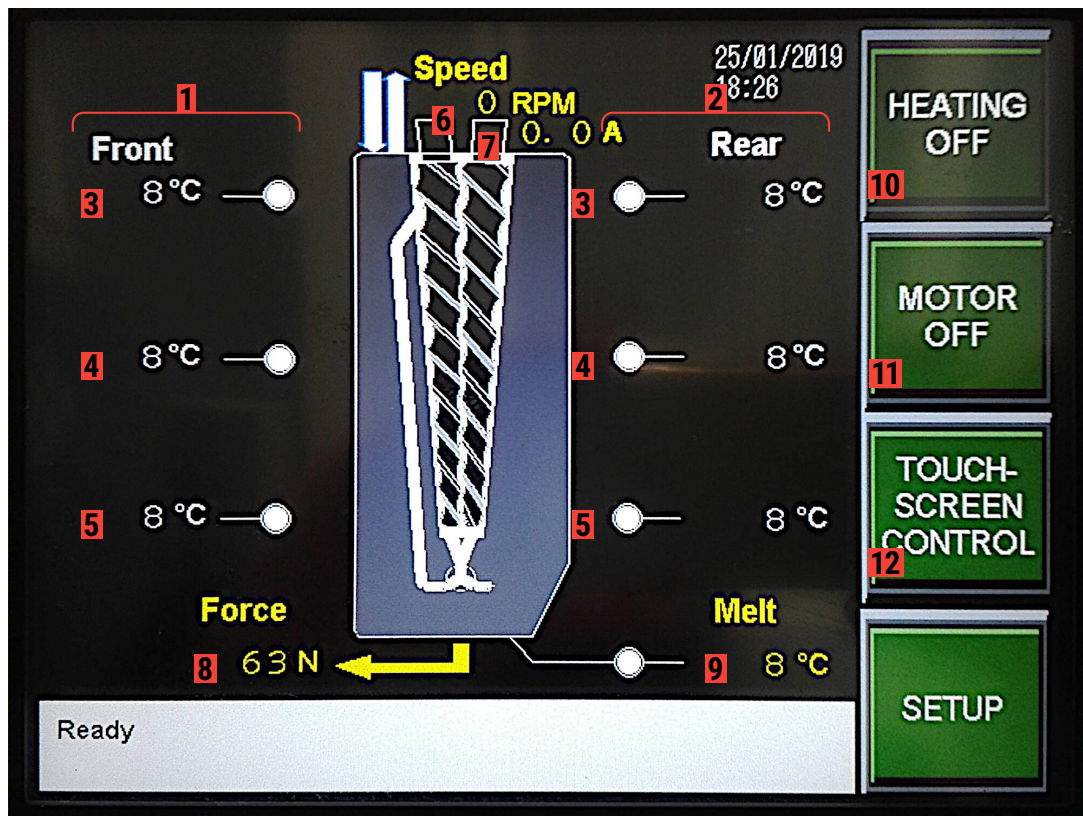


**Figura 69:** Feiras incluídas na Xplore MC15.

O motor tem um sistema de bloqueio que é accionado quando a força interna ultrapassa os 8 kN ou a corrente necessária à rotação dos parafusos atinge os 10 A.

A extrusora opera além da temperatura em função da parametrização da velocidade dos parafusos ou da força interna, e ao seleccionar-se uma pode-se limitar a outra. Isto baseia-se que em geral os materiais ao estarem sujeitos a uma rotação mais elevada dos parafusos, os seus esforços visco-elásticos aplicam uma força contra o cilindro mais elevada, e vice-versa. Por exemplo, se se definir uma rotação de 100 RPM, o equipamento tenta rodar os parafusos sempre a essa velocidade - isto deixa de ser verdade se as condições de segurança forem ultrapassadas. Contudo, a esta velocidade de 100 RPM pode-se limitar a força abaixo dos 8 kN, por exemplo aos 4 kN, isto significa que as condições de bloqueio são metade das originais, ou seja, se possível, os parafusos rodam à velocidade estipulada, mas só se os esforços forem inferiores a esta força.

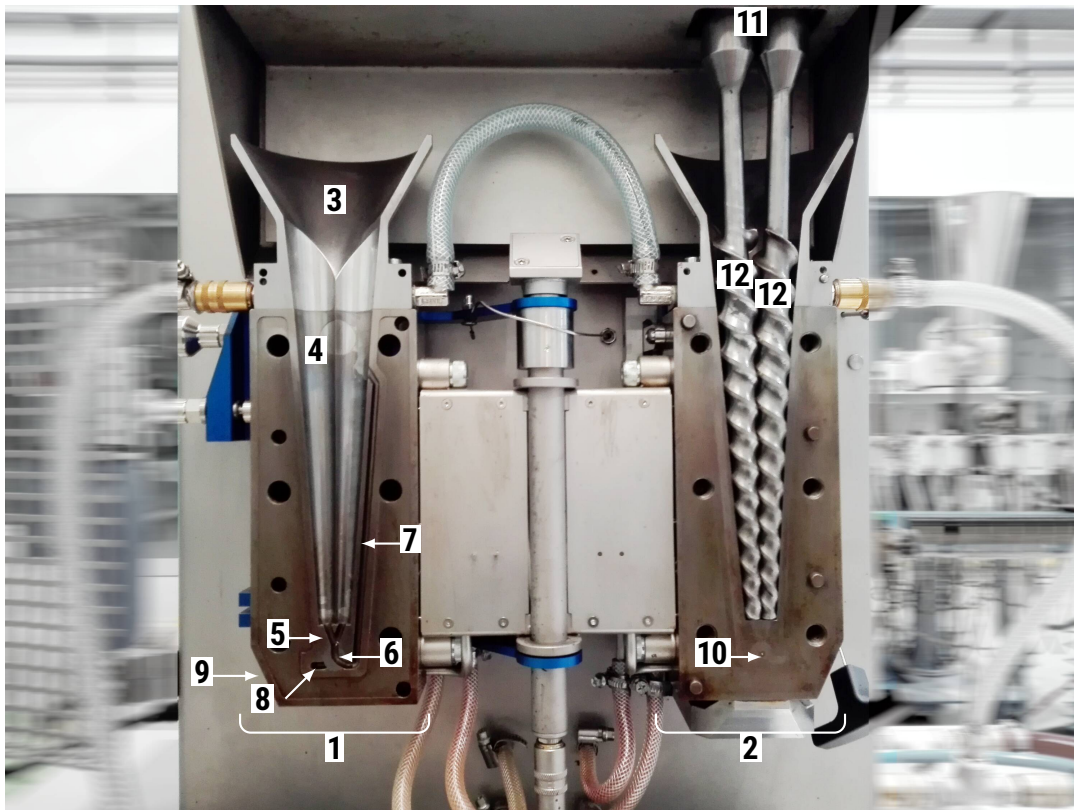
Um exemplo mais coerente é a parametrização da força com limitação da velocidade: definir que a extrusão se deve realizar para um esforço de 500 N, mas só a uma rotação até 100 RPM. Isto faz com que o equipamento tente manter o esforço constante, e irá movimentar os parafusos a qualquer velocidade para tal, dentro dos limites definidos.



Legenda:

- 1 Parte frontal Temperaturas registadas e estado relativo aos termopares da parte frontal.
- 2 Parte traseira Temperaturas registadas e estado relativo aos termopares da parte traseira.
- 3 Zona superior Temperaturas registadas nos termopares superiores, que são definidos de forma dependente.
- 4 Zona média Temperaturas registadas nos termopares médios, que são definidos de forma dependente.
- 5 Zona inferior Temperaturas registadas nos termopares inferiores, que são definidos de forma dependente.
- 6 Velocidade Velocidade registada pelos parafusos.
- 7 Corrente Corrente eléctrica necessária para o motor movimentar os parafusos à velocidade registada.
- 8 Força Força interna aplicada contra o cilindro.
- 9 Fundido Temperatura registada pelo termopar do fundido.
- 10 Aquecimento Ligar ou desligar o aquecimento.
- 11 Motor Ligar ou desligar o motor (rotação dos parafusos).
- 12 Controlo Controlo local do equipamento (pela interface) ou externo (por um computador ligado em rede).

**Figura 70:** Esquema da interface da Xplore MC15.



Legenda:

- 1 Parte frontal Parte móvel do equipamento que efectivamente "abre" a extrusora para a sua preparação e limpeza. Em operação é apertada com 6 parafusos M12 a com um binário de 50 N m.
- 2 Parte traseira Acoplada à parte fixa do equipamento, os parafusos de extrusão [12] estão são montados nesta parte.
- 3 Tremonha Divide-se entre as duas partes. Tem um ângulo de 28,5°.
- 4 Cilindro Similar à tremonha (3) na sua divisão, tem uma estrutura convergente cuja distância à crista dos parafusos é constante. Tem à sua volta - nas respectivas partes - termopares, resistências, canais de arrefecimento e um sensor que mede a força exercida contra este.
- 5 Canal terminal Inicia-se em dois rasgos à jusante da parte frontal junto à região onde ficam as cabeças dos parafusos, estes cortes convergem num canal único que leva o fundido ao canal alternável (6).
- 6 Canal alternável Componente cilíndrico com um rasgo curvo a jusante, que roda em torno do seu eixo. É controlado por uma alavanca acessível no exterior. Ao rodar leva o material em exclusivo para o canal de recirculação (7) ou para o canal de extrusão (8).
- 7 Canal de recirculação Um rasgo jusante à parte móvel que leva o material do canal alternável a  $\frac{2}{3}$  da altura do cilindro.
- 8 Canal de extrusão Um rasgo e um buraco a direito que leva o material do canal alternável até à feira (9).
- 9 Feira O equipamento inclui três feiras de dimensão 3 mm, 250 e 150 m, acopláveis sobre a superfície do canal de extrusão (8) com dois parafusos M3.
- 10 Sensor do fundido É um termopar que mede a temperatura do fundido directamente no canal alternável (6).
- 11 Motor Tem dois veios onde encaixam os parafusos (12), permite uma rotação entre os 1 a 250 r min<sup>-1</sup>.
- 12 Parafusos Parafusos co-rotativos só com zona de transporte.

**Figura 71:** Esquema da Xplore MC15.



## G Extrusão preliminar

A mistura dos precursores baseados na lenhina com termoplásticos é um dos mecanismos prevalentes para o processamento de fibras de carbono de ex-lenhina. Apesar das limitações e consequências desta estratégia: degradação térmica de uma parte das misturas ou a eventual volatilização do termoplástico nos tratamentos térmicos.

Em particular as poliolefinas são imiscíveis com a lenhina[1, 2], não só tendem a criar um material com duas fases distintas, como existem outras consequências associadas, como o filamento é mais difícil de extrudir com o aumento da concentração destes polímeros na mistura. Além disso a extrusão de lenhina/PE pode nem produzir um filamento contínuo[3]. O comportamento oposto observa-se em polímeros cujos monómeros são capazes de formar pontes de hidrogénio, principalmente aqueles que têm grupos doadores de hidrogénios, em termos imediatamente práticos, se um termoplástico necessita de secagem antes do processamento, é provavelmente um exemplar deste tipo de polímero.

### G.1 Materiais e métodos

#### G.1.1 Materiais

Utilizou-se como lenhinas o ligno-sulfonato caracterizado no Anexo B e a lenhina *softwood* caracterizada no Capítulo 3. A lenhina *softwood* foi previamente seca a 100 °C durante 2 hour.

Como termoplásticos recorreu-se a grade de PP co-polímero de extrusão e uma PA6, da qual só existiam cerca de 200 g, e por isso não pode ser utilizada como material de produção. As propriedades relevantes ao processamento estão descritas na Tabela 32 bem como as condições de secagem aplicadas. Pode-se encontrar mais informação sobre estes materiais no Anexo J.

**Tabela 32:** Propriedades e secagem termoplásticos utilizados.

Termo-plástico	Grade	Secagem	$T_m$ [°C]	JRP [°C] <sup>1</sup>
PP	Teldene B20ML	—	167 <sup>2</sup>	190–210
PA6	Badamid B70	80 °C 2 h	222	240–260

<sup>1</sup> Janela Recomendada de Processamento segundo a folha técnica. <sup>2</sup> Temperatura genérica tabulada[4].

As misturas foram medidas previamente em função da massa ( $w/w$ ) numa balança *Denver Instrument SI 4002*, e misturadas directamente na extrusora, com o polímero a ser introduzido

primeiro, seguido do precursor.

### **G.1.2 Extrusão**

Realizou-se a extrusão das lenhinas e misturas lenhinas:termoplástico numa *Xplore MC15* com a freira incluída de 3 mm. As misturas foram todas expostas a um período de recirculação de 1,5 min.

## **G.2 Resultados e discussão**

### **G.2.1 Extrusão sem plasticizador**

Não foi possível realizar-se a extrusão do ligno-sulfonato. O material não apresenta plasticidade suficiente para a extrusão ser possível entre as temperaturas de 170 e 200 °C\*, e não permite a rotação dos parafusos que bloqueiam mesmo com a alimentação de massas relativamente reduzidas à volta dos 3 g. Ao abrir-se a extrusora observou-se no topo do cilindro, aproximadamente à altura do final do canal de recirculação alguma “caramelização” do material, mas o restante permaneceu virtualmente inalterado.

No caso da lenhina *softwood*, a extrusão directa é possível aos 180 °C, contudo a plasticidade do material é extremamente baixa, e o escoamento é por consequência muito baixo, abaixo de 1 mm min<sup>-1</sup>. Isto induz uma exposição prolongada, do material no interior da extrusora, o que leva à sua degradação, e eventualmente ao degradar deixa de ser possível a sua extrusão. O extrudido é muito frágil e quebradiço, o que torna a sua manipulação e transporte inviável.

### **G.2.2 Extrusão com PP**

#### **Ligno-sulfonato**

A alimentação dos grânulos de PP mostrou que neste equipamento o aumento da temperatura da zona superior em 10 °C facilita o procedimento. Estes filamentos foram por isso extrudidos com um perfil de temperatura (de cima para baixo) de 190, 180 e 180 °C. Em geral define-se então a temperatura-base como a temperatura geral (média e inferior) com a zona superior a ter temperatura-base + 10 °C.

A extrusão de ligno-sulfonato com PP foi realizada nas proporções de 50:50 e 75:25, cada um resultante de uma massa total de 10 g. A Figura 72 mostra filamentos resultantes da extrusão de ligno-sulfonato (LS) realizada. Ambos os filamentos são bastante rugosos, em especial o filamento

---

\* Para evitar entrar na degradação térmica do material.

com mais lenhina. As forças internas aquando o início da extrusão encontraram-se à volta dos 5 kN para os 50:50 e 7 kN. Isto indica que há uma relação positiva entre a viscosidade do extrudido e a concentração de lenhina.



**Figura 72:** Filamentos LS:PP.

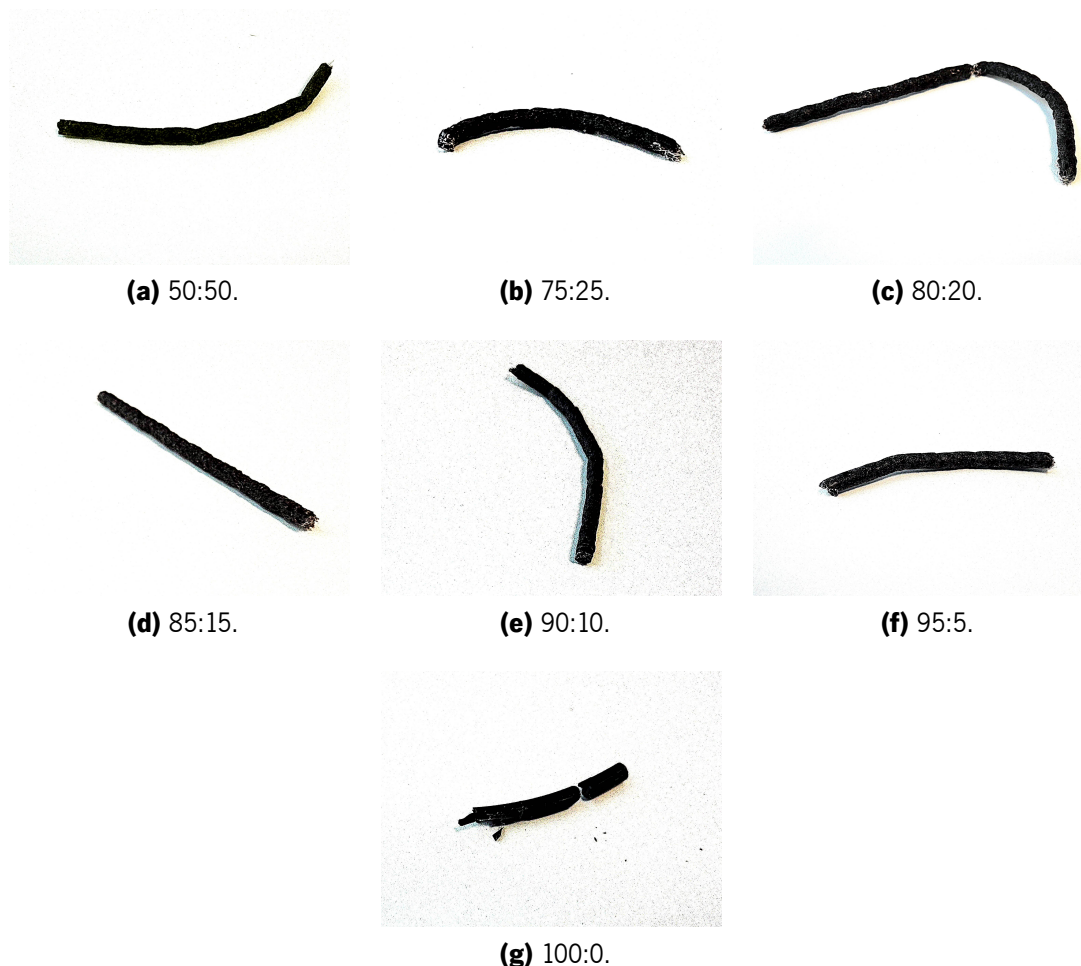
Pela secção do filamento, como se pode ver na Figura 72 (c), observa-se que a lenhina está dispersa em aglomerados, distinguíveis pela diferença de cor.

O aumento da temperatura em 20 °C destas misturas impossibilita a extrusão do material, porque deixa de ser possível obter-se um filamento consistente. Por esta razão e pela a aproximação à

força interna de segurança devido à viscosidade dos filamentos terminarem-se aqui os ensaios com esta mistura. Note-se que apesar de rígidos, estes filamentos não são frágeis e permitem uma manuseação fácil.

### **Lenhina *softwood***

Os filamentos obtidos com a lenhina *kraft* e PP processados a 180 °C apresentam uma topografia comparativamente menos rugosa ao equivalente com ligno-sulfonatos, como se pode observar na Figura 73. Visualmente estes filamentos são muito similares, contudo são progressivamente mais rígidos e frágeis à medida que a concentração de lenhina aumenta. Se os filamentos são partidos, pode-se observar micro-filamentos brancos de PP pela sua secção, isto é notório na Figura 73 (b). A única excepção encontra-se no filamento 100:0 (Figura 73 (g)), que ao contrário dos restantes é brilhante e liso, mas particularmente susceptível a estilhar.



**Figura 73:** Filamentos da lenhina SW:PP.

O aumento da temperatura continua a permitir a produção deste tipo de filamento, contudo o acabamento e mistura são também piores. Tanto que o filamento chega a só ser extrudido com



puxo manual, o que resulta num filamento com dimensão inconsistente. Os filamentos apresentam aglomeração da lenhina e PP em zonas distintas, algo particularmente visível na extremidade do filamento da Figura 74 (a).

A Figura 74 (b) exagera a influência da redução da concentração de PP na mistura, face as condições anteriores, visíveis na Figura 73 (b). Observa-se que o filamento tem comparativamente um acabamento geral mais perfeito que o da proporção 50:50 à mesma temperatura. Apesar de em geral, o aumento da temperatura produzir filamentos que têm um acabamento mais irregular e com separação dos materiais mais evidente.



(a) 50:50.

(b) 75:25.

**Figura 74:** Filamentos da lenhina *kraft* com PP a 210 °C.

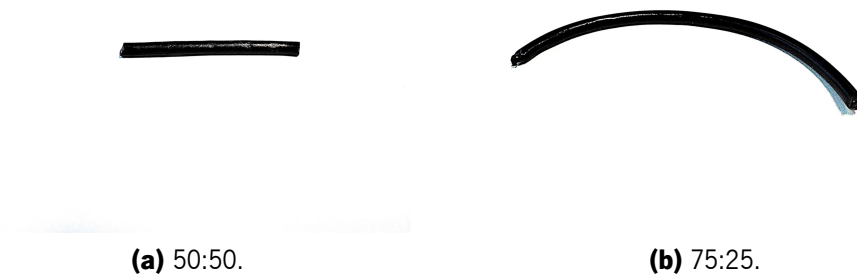
### G.2.3 Extrusão com PA6

A extrusão realizada a 240 °C apresentou bastante inchamento à saída da feira, isto pode ser particularmente observado na secção direita da Figura 75. Apesar de haver uma dispersão razoável entre os materiais, porque deixam de ser visíveis as separações de fase claras das misturas com PP, ainda assim há zonas onde a lenhina se aglomera.



**Figura 75:** Filamento da SW:PA6 processado a 240 °C.

O processamento próximo da temperatura de fusão da PA6, aos 225 °C produz filamentos com boa mistura e dispersão, com um acabamento liso, ligeiramente brilhante, dúctil e até estirável a frio.



**Figura 76:** Filamentos de SW:PA6 processados a 225 °C.

Por fim compara-se o comportamento dos filamentos quando estirados manualmente à saída da fieira, ou seja, ainda quentes, na Figura 77. Os filamento à esquerda é 50:50 com PP processado a 180 °C, enquanto que à esquerda é um filamento de 50:50 com PA6 processados a 225 °C. A diferença entre a qualidade da mistura é particularmente evidente nestas amostras estiradas já que a separação de fase é particularmente evidente para as misturas com PP.



**Figura 77:** Filamentos estirados.

### G.3 Considerações

Os ligno-sulfonatos apresentam pior capacidade de mistura que a lenhina *kraft*, além disso a sua limitação operatória aparenta ser mais restrita.

Verifica-se o comportamento da literatura na mistura de uma lenhina *kraft* com PP, onde os filamentos resultantes têm progressivamente melhor topografia com a redução da poliolefina.

As misturas confirmam que a influência da temperatura deste tipo de mistura segue o modelo LCST, ou seja, quanto maior a temperatura do processamento maior a probabilidade de ocorrer separação

das fases.

A miscibilidade com a PA6 evidencia que a utilização de um termoplástico capaz de formar pontes de H é uma estratégia viável para a produção de fibra verde.

A janela operatória da lenhina *softwood* é evidentemente limitada pela sua  $T_g$  aos 180 °C, e pela sua degradação térmica aos 230 °C.

## Referências

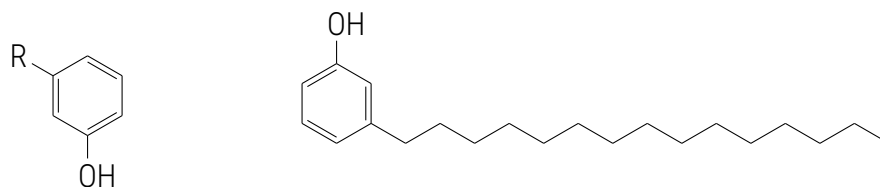
- [1] Omid Hosseinaei et al. “Improving processing and performance of pure lignin carbon fibers through hardwood and herbaceous lignin blends”. Em: *International journal of molecular sciences* 18.7 (2017), pp. 1–13. doi: 10.3390/ijms18071410.
- [2] John F. Kadla e Satoshi Kubo. “Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding”. Em: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35.3, pp. 395–400. doi: 10.1016/j.compositesa.2003.09.019.
- [3] John F. Kadla et al. “Lignin-based carbon fibers”. Em: *Chemical modification, properties, and usage of lignin*. Ed. por Thomas Q. Hu. Nova Iorque, E.U.A.: Springer Science+Business Media, 2002. Cap. 7, pp. 124, 130. isbn: 978-1-4613-5173-3.
- [4] Zehev Tadmor e Costas G. Gogos. “Appendix A: Rheological and thermophysical properties of polymers”. Em: *Principles of Polymer Processing*. 2ª ed. Wiley-Interscience, 2006, p. 912. isbn: 0-471-38770-3.



# H Extrusão com cardanóis como plasticizadores

Como evidenciado no Anexo F os precursores disponíveis requerem um plasticizador para poderem ser extrudidos em fibra verde. Neste anexo apresenta-se a tentativa de realizar esta tarefa com recurso a um óleo proveniente de fontes renováveis.

O óleo de cardanóis é produzido a partir de um ácido anacárdico, que existe no líquido da casca do caroço da pêra de caju[1], o pseudo-fruto da espécie *Anacardium occidentale*. Os cardanóis são lípidos fenólicos cuja estrutura química está representada na Figura 78, onde o radical é uma longa cadeia alifática, como se mostra no exemplar saturado à direita.



**Figura 78:** Estrutura química dos cardanóis.

## H.1 Materiais e métodos

### H.1.1 Materiais

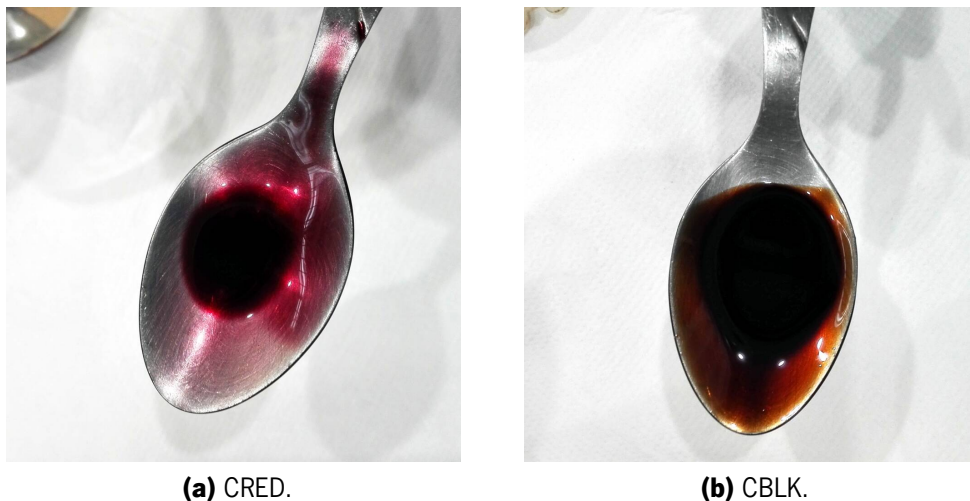
Obtiveram-se dois tipos de óleos de cardanól, um refinado - ligeiramente avermelhado e referido como CRED - e um não refinado - mais escuro e viscoso referido como CBLK. Estes materiais são referidos respectivamente como CRED e CBLK, e representados na Figura 79.

Utilizaram-se como lenhinas o ligno-sulfonato e a lenhina *kraft softwood*.

### H.1.2 Caracterização térmica

Recorreu-se ao *Netsch DSC 200 F3 Maia* e uma micro-balança *Perkin Elmer AD-4*, para a realização de ensaios entre as temperaturas de 20 e 230 °C em atmosfera de N<sub>2</sub>, com  $\Delta T$  de 10 °C min<sup>-1</sup> com três varrimentos sequenciais.

Realizou-se o TGA dos cardanóis num equipamento *TA Q500* entre as temperaturas de 40 a 800 °C, em atmosfera de N<sub>2</sub>, com  $\Delta T$  de 10 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 79:** Fotografias dos cardanóis.

### **H.1.3 Mistura**

As proporções foram determinadas em função da massa numa balança *Denver Instrument SI-4002*, com uma massa total de 20 g.

A mistura recorreu a um misturador vertical *IKA RW20* utilizado a uma velocidade entre os 280-400 rpm com os materiais dentro de um gobelé de 250 ml. Os tempos de mistura foram geralmente à volta dos 10 a 15 min já que a homogeneidade visual era atingida dentro desse período.

### **H.1.4 Extrusão**

A extrusão foi feita com recurso à *Xplore MC15*.

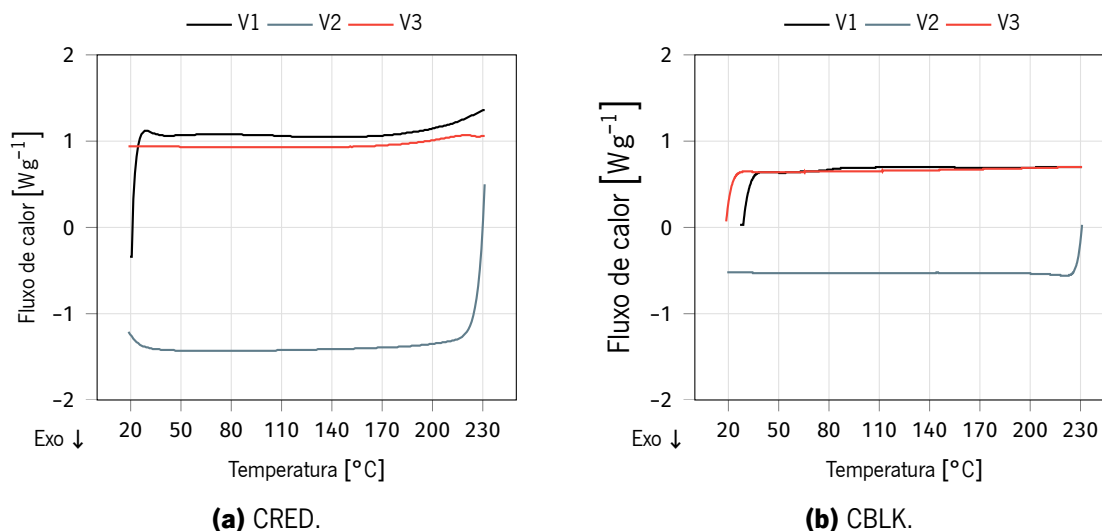
## **H.2 Resultados e discussão**

### **H.2.1 Caracterização térmica**

#### **DSC**

Os gráficos dos ensaios DSC estão na Figura 80, e como se pode observar não é possível determinar nenhuma reacção clara, contudo nota-se que o material ao aproximar-se dos 230 °C aparenta já entrar em degradação térmica.

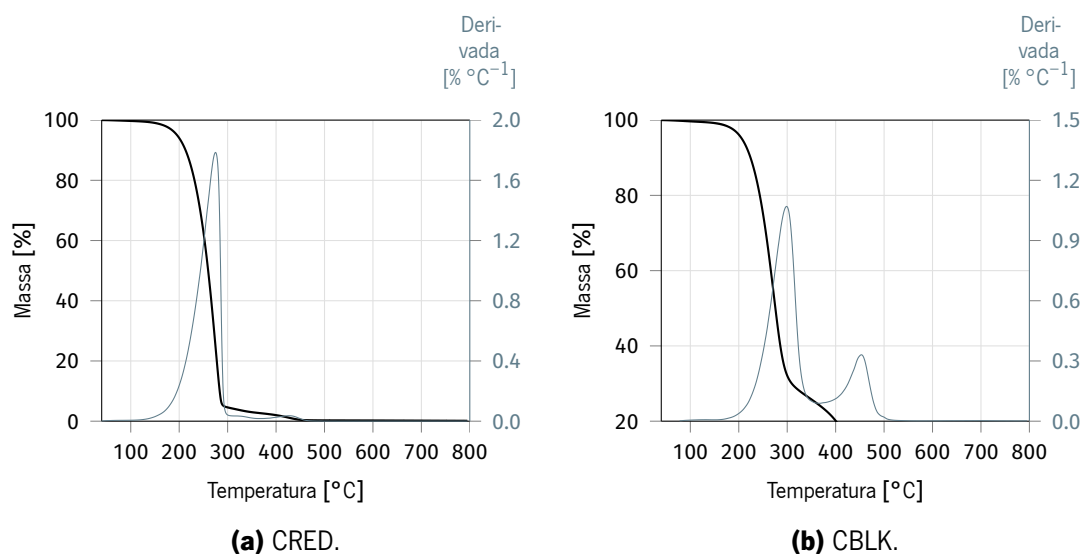
No final do ensaio os cadinhos foram abertos para verificar o estado do material, e ambos eram visualmente indistinguíveis das amostras inicialmente inseridas.



**Figura 80:** Gráficos de DSC dos cardanóis.

## H.2.2 TGA

Os gráficos obtidos no TGA incluindo a derivada da massa em função da temperatura estão na Figura 81. Verifica-se que em ambos os materiais a degradação inicia-se pelos 200 °C.



**Figura 81:** Gráficos de TGA dos cardanóis.

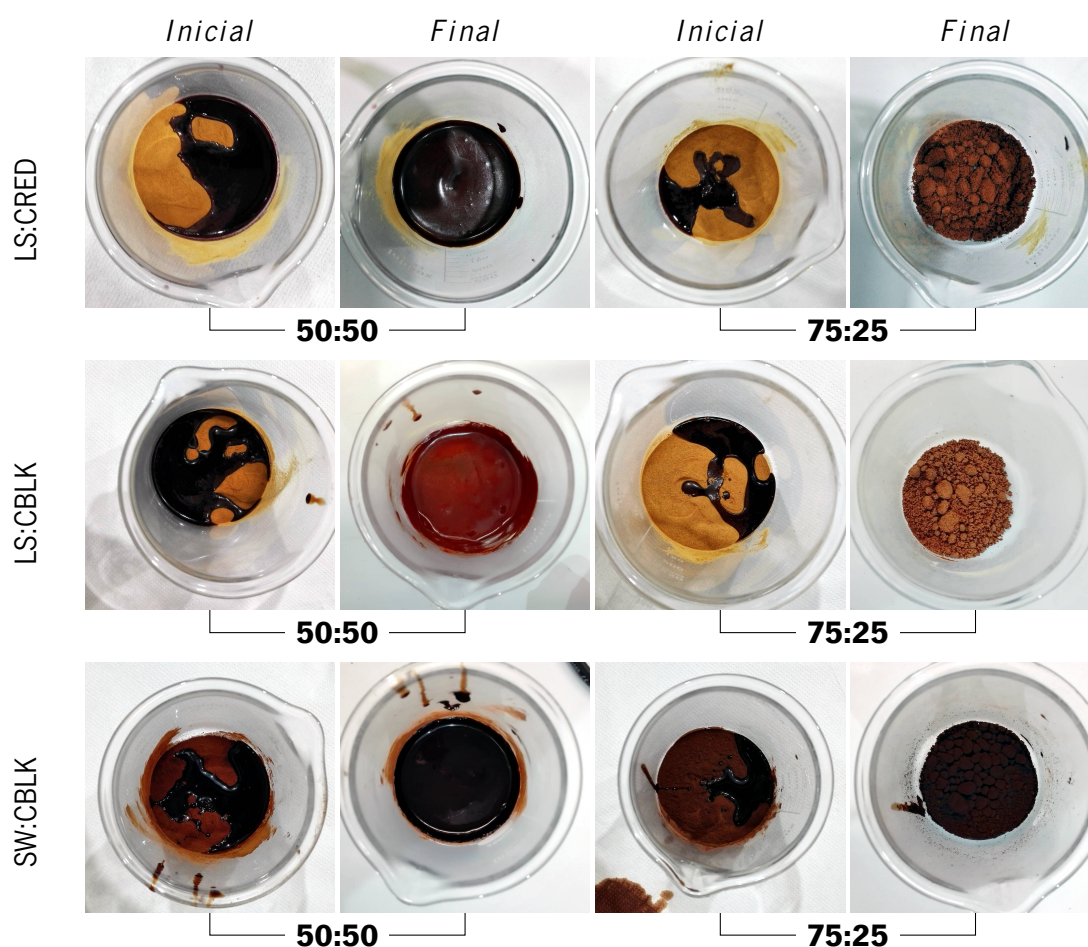
Enquanto CRED apresenta uma única região de perda de massa, entre os 200 e 300 °C, e a massa a partir daí passa ser residual\*. Enquanto que CBLK apresenta duas regiões de perda de massa distintas, a primeira, na mesma gama de temperaturas que CRED, e outra entre os 400 e 450 °C, a massa no final do ensaio encontra-se nos 3,4%.

\* A massa passa a ser sempre abaixo dos 3% da massa inicial.

Deve-se notar que durante os ensaios, CBLK liberta pelo escape do equipamento fumos indolores, mas visíveis. CRED não apresenta qualquer comportamento nestes termos.

### H.2.3 Mistura de materiais

As misturas utilizadas para a extrusão estão fotografadas na Figura 82. Apesar das tonalidades iniciais de vermelho e preto dos cardanóis, quase indistinguíveis no início, após a mistura, as tonalidades alternam - o CBLK dá origem a uma mistura ligeiramente avermelhada, enquanto o CRED a uma mais escura.



**Figura 82:** Fotografias das misturas de cardanóis e lenhinas.

A homogeneidade aparente atinge-se em menos de 10 min no misturador, ainda assim nenhuma das misturas extrudidas foi realizada num período de tempo inferior.

Nas proporções de 50:50 o resultado é uma mistura escura e viscoso. As misturas com proporção de 75:25 apresentam-se com aglomerados esferoidais e ovais, com uma tonalidade mais escura que o pó utilizado. Quando comprimidos não se desfazem em pó, mantendo uma consistência maleável.



Por uma questão de verificação também se realizaram misturas com tempo superior aos 15 min, até um total de 2 h, e não apresentaram comportamento nem aspecto diferente às restantes. Parte de um destes lotes de mistura prolongada foi isolado no gobelé ao longo das 48 h não apresentou separação dos materiais nem das fases.

## **H.2.4 Extrusão**

Pode-se sumarizar os resultados da extrusão da seguinte maneira, as misturas com CRED nunca puderam ser extrudidas com nenhuma das lenhinas. As misturas CBLK só puderam ser realizadas com as proporções de 75:25, independentemente da lenhina utilizada.

As temperaturas mínimas para a extrusão do ligno-sulfonato plasticizado foi de 150 °C, enquanto que para a lenhina *softwood* foi de 170 °C.

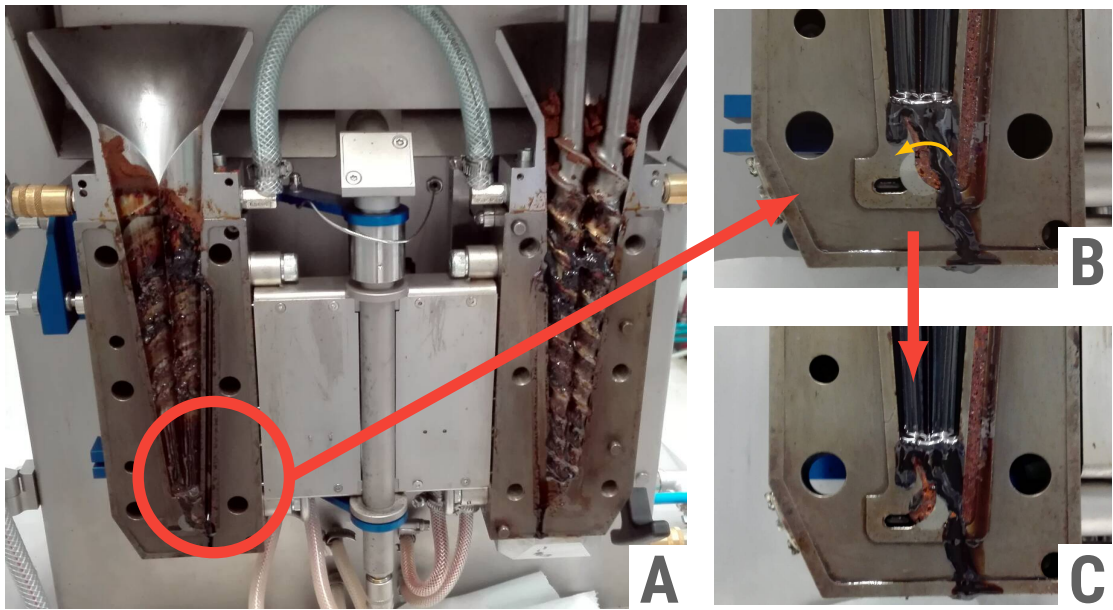
### **Ligno-sulfonatos**

As extrusões com ligno-sulfonatos só foram possíveis sem a recirculação do material, ou seja, com a extrusão directa aquando da alimentação do material, e mesmos nestas condições, a extrusão eventualmente deixa de ser possível após um terço do material alimentado ter escoado.

Isto acontece independentemente do tempo aplicado à mistura prévia ou do tempo de recirculação, seja de minutos a alguns segundos.

O problema resume-se à separação dos materiais ao entrarem no canal de recirculação, que força o escoamento na vertical e contra a gravidade. Isto resulta no óleo retido no cilindro junto aos parafusos, e o ligno-sulfonato comprimido dentro do canal que impede o movimento de mais material. Como o canal alternável também sofre o mesmo fenómeno, ao rodá-lo para “abrir” o equipamento, como este já está bloqueado a extrusão não é possível. Isto explica porque a solução é extrudir sem recorrer à recirculação. Isto é ilustrado na Figura 83. Note-se que as fotografias B e C são parte da mesma experiência que a A, só que foram tiradas cerca 2 min após esta, ou seja, o volume de óleo que permanece no cilindro escoar por acção da gravidade e deixa para trás o ligno-sulfonato tingido de óleo agarrado ao equipamento.

Quando se alimenta a proporção 50:50 o material extrudido é idêntico ao alimentado, ou seja, não se obtém um filamento. Novamente sublinha-se que a mistura pré-extrusão não teve qualquer efeito neste processo. A Figura 84 mostra o resultado universal da tentativa de extrusão das misturas 50:50, onde ocasionalmente - quando se acumula massa sólida suficiente - há a formação de algo que se assemelha a um filamento, mas nunca tem mais que alguns centímetros de comprimento.



**Figura 83:** Separação das fases nos ligno-sulfonatos com cardanóis.



**Figura 84:** Extrusão da lenhina *kraft* com CBLK em 50:50.

A Figura 85 ilustra o que ocorre quando se tenta extrudir o ligno-sulfonato com CBLK. O filamento à saída da fieira tem um diâmetro inferior a esta, porque parte do material deposita-se nas paredes do canal e da própria fieira. A separação das fases reflecte-se no filamento obtido, que é apesar de ligeiramente estirável, é quase completamente ligno-sulfonato isso é frágil e quebradiço.



**Figura 85:** Extrusão da LS:CBLK na proporção 75:25.

### **Lenhina kraft**

As limitações de processamento com esta lenhina são similares às registadas para o ligno-sulfonato. Contudo sua mistura com CBLK na proporção de 75:25 é facilmente extrudida, sem separação de fases e sem problemas de recirculação. A Figura 86 apresenta um exemplo deste tipo de extrusão. O filamento tem um acabamento relativamente brilhante, mas é extremamente frágil já que não existe nenhum elemento de ligação a sustentar a lenhina nesta forma.

Com esta mistura a recirculação aparenta poder ser prolongada indefinidamente, já que é possível parar e continuar a recirculação arbitrariamente, e deixar a mistura dentro da extrusora a misturar durante um período superior a 30 min sem isso afectar o escoamento ou o filamento obtido. Isto está relacionado com a temperatura relativamente baixa a que o processo é possível (170 °C) e os esforços relativamente baixos que se formam dentro do cilindro, isto é, a medir pela força interna medida pelo equipamento, e a necessidade de sobrealimentar a extrusora. Como o CBLK funciona

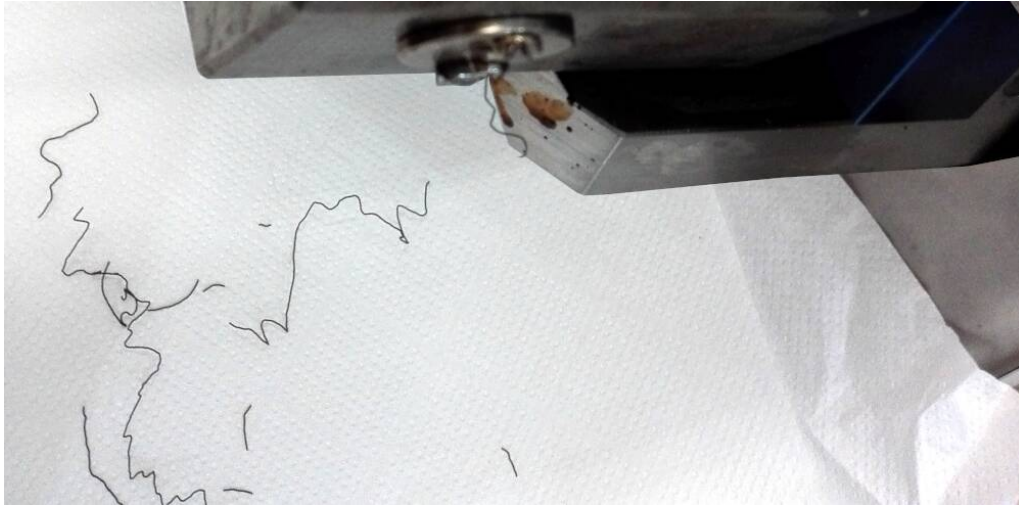


**Figura 86:** Extrusão do kraft com cardanóis na fieira de 3 mm.

como um lubrificante esta mistura é menos viscosa que as preliminares com termoplásticos (ver o Anexo G), e por isso requer mais de 10 g de material para a extrusão ser possível, daí a utilização de lotes de mistura de 20 g, que efectivamente ultrapassa o volume de 15 ml da extrusora. Isto também implica que nem todo o material alimentado é extrudido, porque eventualmente deixa de se formar pressão interna suficiente para escoar o material no cilindro, e este fica retido. Isto é problemático porque a mistura SW:CLBK é particularmente viscosa e pegajosa, e por isso, difícil de remover - algo que só se consegue efectivamente realizar com recurso a álcool etílico para diluir a mistura.

Também se extrudiu esta mistura com a fieira de 250  $\mu$ m, como se pode ver na Figura 87. A extrusão dá-se nos mesmos termos da fieira de maior dimensão, só que o filamento, por ter menos material por comprimento, devido à secção inferior, é ainda mais frágil, ao ponto que parte sobre o próprio peso.

O processamento a 180 °C produz resultados equivalentes, e por uma questão de redução de desperdícios energéticos, recomenda-se utilizar a temperatura inferior. Quando se eleva a temperatura para 190 °C ou mais, os cardanóis entram em ebulição, e o extrudido apresenta bolhas que tendem a rebentar após a saída da fieira. Isto inviabiliza a produção de filamento, para não mencionar o perigo de um material quente a borbulhar.



**Figura 87:** Extrusão da *kraft* com CBLK na proporção 50:50.

### H.3 Considerações

A mistura e miscibilidade entre as lenhinas e os cardanóis é possível, contudo a extrusão do óleo de cardanól refinado não foi possível.

O ligno-sulfonato apresentam uma mistura inicial equivalente à lenhina *kraft* contudo, ao ser extrudido leva à separação das fases dos materiais, o que eventualmente impossibilita a extrusão.

A lenhina *kraft* é efectivamente plasticizada pelos cardanóis na gama de temperaturas entre 170 e 180 °C, contudo o filamento resultante é demasiado frágil para lhe poder ser aplicado futuros tratamentos sem excessivos desperdícios de material.

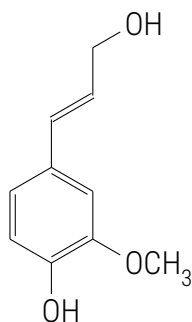
### Referências

- [1] Ryohei Ikeda et al. "A new crosslinkable polyphenol from a renewable resource". Em: *Macromolecular Rapid Communications* 21.8 (2000), pp. 496–499. doi: 10.1002/(SICI)1521-3927(20000501)21:8<496::AID-MARC496>3.0.CO;2-G.



# I Cálculo da composição química do modelo de uma lenhina *softwood*

Se a estrutura química em questão é o álcool cumarílico, que é:



Então a composição química é  $C_{10}H_{12}O_3$ , e com os valores de massa atômica de uma tabela periódica, onde:

$$C = 12,011 \text{ g mol}^{-1} \quad H = 1,008 \text{ g mol}^{-1} \quad O = 15,999 \text{ g mol}^{-1}$$

Isto significa que a composição total (100 %) é:

$$10 \times 12,011 + 12 \times 1,008 + 3 \times 15,999 = 120,110 + 12,096 + 47,997 = 180,203 \text{ g mol}^{-1}$$

Então a composição em percentagem de carbono é:

$$\frac{120,110}{180,203} \times 100 \approx 66,7 \%$$

Hidrogénio:

$$\frac{12,096}{180,203} \times 100 \approx 6,7 \%$$

E oxigénio:

$$\frac{47,997}{180,203} \times 100 \approx 26,6 \%$$





## J Resumo das fichas técnicas dos materiais

### J.1 Propriedades típicas da *West Fraser Lignin A*:

Propriedade	Gama
Sólidos [% do total]	45–50
pH	3,4–4,0
Cinzas [% nos sólidos]	0,5–1,5
Na [% de sólidos]	0,1–0,4
S [% de sólidos]	1–2
Hidratos de carbono [% de sólidos]	1–2
N.º de hidroxilo [mg KOH/gm]	250–275
$T_g$ [°C]	170
Massa molecular [kDa]	6–10
Índice de polidispersividade	3.0–4.6

### J.2 Propriedades da *SappiBiotech Lignex Mg F*:

Propriedade	Gama
Odor	Característico
Cor	Castanha
pH a 20 °C	3–7
Temperatura de ignição [°C]	530
Solubilidade/miscibilidade em água	Solúvel
Sólidos [%]	93 ± 2
Mg [% de sólidos]	6 ± 2

### J.3 Propriedades do Teldene B20ML:

“Co-polímero de PP para extrusão resistente ao impacto.”

<b>Propriedade</b>	<b>Método</b>	<b>Valores</b>
Massa volúmica a 23 °C [g cm <sup>-3</sup> ]	ISO 1183	0,905
MFR com 2,16 kg a 230 °C [g 10 min <sup>-1</sup> ]	ASTM D1238-13	21
Módulo de elasticidade [MPa]	ISO 527	1600
HDT a 0,45 MPa [°C]	ISO 75B	111
Vicat a 50 °C h <sup>-1</sup> com 10 N [°C]	ISO 306	150

### J.4 Propriedades da Badamida B70:

“PA6 de baixa viscosidade para injeção.”

<b>Propriedade</b>	<b>Método</b>	<b>Valores</b>
Massa volúmica a 23 °C [g cm <sup>-3</sup> ]	ISO 1183	1130
Módulo de elasticidade [MPa]	ISO 527-1/2	3100
Temperatura de fusão [°C]	ISO 3146	222
Temperatura de processamento [°C]		240-260
Temperatura de secagem [°C]		80
Tempo de secagem [h]		2-4

## J.5 Propriedades do *Lexan 223R*:

“PC de baixa viscosidade, com estabilizador de UV e contém um agente de desmoldagem.”

Propriedade	Método	Valores
Massa volúmica a 23 °C [g cm <sup>-3</sup> ]	ISO 1183	1130
Módulo de elasticidade [MPa]	ISO 527-1/2	3100
HDT a 0,45 MPa [°C]	ISO 75B	133
Vicat a 50 °C h <sup>-1</sup> com 10 N [°C]	ISO 306	140
Temperatura de processamento [°C]		280-300
Temperatura de secagem [°C]		120
Tempo de secagem [h]		2-4

## J.6 Propriedades do *Valox 325FC*:

“PBT não reforçado para moldação por injeção com agente de desmoldagem.”

Propriedade	Método	Valores
Massa volúmica a 23 °C [g cm <sup>-3</sup> ]	ISO 1183	1310
Módulo de elasticidade [MPa]	ISO 527	2550
HDT a 0,45 MPa [°C]	ISO 75B	150
Vicat a 50 °C h <sup>-1</sup> com 10 N [°C]	ISO 306	185
Temperatura de processamento [°C]		250-270
Temperatura de secagem [°C]		110-120
Tempo de secagem [h]		2-4

## J.7 Propriedades do *Altuglas VSUVT*:

“PMMA de injeção para produção de peças médicas, com resistência a álcoois e lípidos.”

Propriedade	Método	Valores
Massa volúmica a 23 °C [g cm <sup>-3</sup> ]	ISO 1183	1180
HDT a 1,82 MPa [°C]	ISO 75B	80
Vicat com 50 N [°C]	ISO 306	93
Temperatura de processamento [°C]		195-200
Temperatura de secagem [°C]		80
Tempo de secagem [h]		4

## J.8 Propriedades do *Biomer P226*:

“PHB processável como os termoplásticos clássicos, baixa tendência a encolher, à prova de água e biodegradável.”

Propriedade	Método	Valores
Massa volúmica a 23 °C [g cm <sup>-3</sup> ]	ISO 1183	1180
MFR a 180 °C com 5 kg [g 10 min <sup>-1</sup> ]		10
Módulo de elasticidade [MPa]	1 mm min <sup>-1</sup>	1140-1900
HDT [°C]	ISO 75A	59
Vicat [°C]	ISO 306/A/120	147
Temperatura de secagem [°C]		50
Tempo de secagem [h]		2

## J.9 Propriedades do *Inzea F29 HT 10*:

“PLA bio-baseado e bio-degradável para produção em moldação por injeção.”

Propriedade	Método	Valores
Massa volúmica a 23 °C [g cm <sup>-3</sup> ]	ISO 1183	1180
MFR a 180 °C com 5 kg [g 10 min <sup>-1</sup> ]		10
Módulo de elasticidade [MPa]	ISO 527	3700
Temperatura de fusão [°C]	ISO 11357-1/3	177
HDT a 0,45 MPa [°C]	ISO 75A	60
Temperatura de processamento [°C]		200–210
Temperatura de secagem [°C]		50
Tempo de secagem [h]		2

## J.10 Propriedades do *Magnum 8391*:

“ABS para injeção com acabamento brilhante, alto escoamento e resistência média ao impacto.”

Propriedade	Método	Valores
Massa volúmica a 23 °C [g cm <sup>-3</sup> ]	ISO 1183	1050
MFR a 220 °C com 5 kg [g 10 min <sup>-1</sup> ]	ASTM D1238	8
Módulo de elasticidade [MPa]	ISO 527	2400
HDT a 1,85 MPa [°C]	ISO 75A	95
Vicat a 50 °C com 50 N [°C]	ISO 306	92