



III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência
e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

Caracterização da evolução microestrutural do compósito de lignina kraft extraída da madeira

Hedielle Brasil Fernandes¹

Armando Armando Cirilo de Souza²

Jesualdo Luiz Rossi³

Luis G. Martinez³

Francisco C. Cione³

Adriana de Fátima Gomes Gouvêa¹

Aline Cardoso da Silva¹

¹ Departamento de Engenharia Florestal, UEMS, Brasil

² Departamento de Física - CEPEMAT/ UEMS; INFI/ UFMS; IPEN/ USP, Brasil

³ Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – CCTM/IPEN/USP, Brasil.



CARACTERIZAÇÃO DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO DE LIGNINA KRAFT EXTRAÍDA DA MADEIRA

Resumo: A ciência e tecnologia da madeira, tem apresentado diversas novas matérias utilizando resíduos da indústria de polpa de celulose. A lignina kraft é um dos exemplos que podemos citar, a qual é extraída do licor negro kraft utilizando resíduo da indústria de madeira, apresentando excelentes propriedades na produção de aromáticos, adesivos e como substituto fenólico em resina. Portanto para o estudo da caracterização da evolução microestrutural foi processado um compósito de lignina kraft e tungstênio. O metal de tungstênio é utilizado em diversas aplicações, no setor nuclear apresenta uma boa resistência mecânica e uma excelente seção de choque com nêutrons térmicos. O objetivo deste trabalho é analisar a evolução microestrutural do compósito metálico-orgânico usando a lignina kraft extraída da madeira como matriz, realizar análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectro de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (XRD). As análises mostraram a morfologia do compósito, formação das fases alfa (α) e beta (β) e ausência do processo de oxidações após os tratamentos térmicos. Os resultados poderão serem aplicados na confecção de um receptáculo para transportar radiofármacos.

Palavras-chave: Madeira, Compósito orgânico, Tungstênio.

CHARACTERIZATION OF THE MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT OF LIGNINA KRAFT COMPOSITE EXTRACTED TO MADEIRA

The science and technology of wood, has presented several new materials using waste from the pulp cellulosic industry. The kraft lignin is one of the examples that can be mentioned, which is extracted from the kraft black liquor using waste from the wood industry, presenting excellent properties in the production of aromatics, adhesives and as a phenolic substitute in resin. Therefore, a composite of kraft lignin and tungsten was processed for the study of the microstructural evolution characterization. Tungsten metal is used in several applications, in the nuclear sector presents a good mechanical resistance and an excellent section of shock with thermal neutrons. The objective of this work is to analyse the microstructural evolution of the metallic-organic composite using kraft lignin extracted from the wood as matrix, to carry out analyses of scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectrum (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The analyses showed the composite morphology, formation of the alpha (α) and beta (β) phases and absence of the oxidation process after the thermal treatments. The results may be applied in the manufacture of a receptacle to transport radiopharmaceuticals.

Keywords: Wood, Organic composite, Tungsten.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de polpa celulósica apresenta um dos mais expressivos setores econômicos do mundo, justificando um interesse crescente nas pesquisas de desenvolvimento tecnológico, direcionado ao refinamento desses resíduos, produzidos após os processos de extração das fibras da madeira. A lignina é obtida de forma abundante em todo o mundo como subproduto da polpação da madeira, se tornando objeto de diversas pesquisas com finalidade de aumentar o seu valor agregado



(LAWOKO, 2005). Uma das alternativas seria a utilização da lignina na produção de aromáticos, adesivos fenólicos para madeira e como substituto fenólico em resina (PAIVA, 2002).

Considerando o avanço na indústria de celulose no Brasil, e a grande quantidade de resíduos produzidos, há um interesse da utilização tecnológico no refinamento desses resíduos, nesse processo temos a lignina kraft de madeira como a segunda fonte mais abundante de matéria-prima natural, atrás da celulose, e a maior fonte de polímeros aromáticos de natureza fenólica (LORA & GLASSER, 2002 *apud* CARROTT & RIBEIRO CARROTT, 2007). A lignina de madeira é um polímero natural de baixo custo e subproduto da indústria de papel kraft e celulose, podendo substituir alguns derivados do petróleo e ser utilizada como óleo ou resina para diferentes aplicações tecnológicas (KIM, 2015). Portanto para o estudo da caracterização da evolução microestrutural foi processado um compósito de lignina kraft e tungstênio. O metal de tungstênio é utilizado em diversas aplicações; no setor nuclear apresenta uma boa resistência mecânica e uma excelente seção de choque com nêutrons térmicos.

A ciência e tecnologia da madeira tem contribuído no desenvolvimento de diversos setores econômico do País, portanto o objetivo deste trabalho é analisar a evolução microestrutural do compósito metálico-orgânico usando a lignina kraft extraída da madeira como matriz, através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectro de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (XRD). De forma que os resultados possam contribuir diretamente na obtenção de um novo compósito de tungstênio-lignina e que possa ser utilizado na atenuação da radiação gama e possivelmente na confecção de um dispositivo para transporte de material radioativo e radiofármacos utilizados em hospitais para diagnóstico e terapia do câncer.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e processamento dos precursores do compósito

2.1.1 Lignina Kraft

A lignina utilizada foi obtida a partir do licor negro proveniente do processo kraft de extração de polpa celulósica. Para isolar a lignina da madeira, foi utilizado o método de precipitação ácida, proposto por (Öhman, 2006) com modificações conforme (Gouvêa, 2012), sendo realizado em duas etapas. Na primeira, o gás carbônico é borbulhado no licor negro quente, recuperando entre 75 e 80% da lignina por filtração e em seguida após concentração, o filtrado é tratado com ácido sulfúrico, recuperando mais de 10% de lignina kraft, que será utilizada como precursora na formação do compósito.

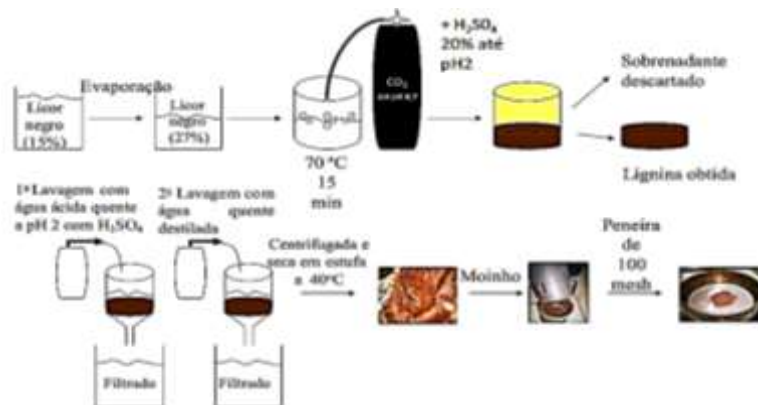


Figura 1. Esquema experimental da extração da lignina kraft.



2.2 Metal

As amostras de metal que foram utilizadas como precursoras foi o tungstênio em pó, o qual foi submetido a diferentes etapas de granulométrica usando diferentes numerações de peneiras, granulometria na ordem de 250 μm , obtendo formação do composto metálicos com maior grau de homogeneidade.

As amostras foram confeccionadas usando as etapas a seguir:

1. A lignina e o tungstênio foram pesados em balança analítica de alta precisão com massas preestabelecida de acordo com a relação estequiométrica de 5% de massa de lignina para 95% de tungstênio.
2. A mistura foi homogeneizada e submetida a uma prensagem com carga na ordem 5 t, obtendo pastilhas com diâmetros na ordem de 1,2 mm.
3. As amostras foram submetidas aos processos de sinterização, com taxa de aquecimento na ordem de 10°C/min e com patamares de diferentes temperaturas 60, 70 e 80°C mantendo em cada patamar o intervalo de 30 minutos, usando vácuo na ordem 1,5x10⁻¹ torr.



Figura 2. Representa os precursores de Tungstênio (A) e Lignina kraft (B).



Figura 3. Representa a amostra do composto W5%Lig, prensado com 5 t e com diâmetro na ordem de 1,2 mm.

2.3 Caracterização de análise da microestrutura

Após cada etapa de processamento, foram efetuadas análises das microestruturas, usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinando assim a granulometria, a densidade de porosidade e a morfologia; e as análises de espectrômetro por energia dispersiva (EDS), para identificação qualitativa da composição das fases não homogênea e a quantitativa da composição química.

2.4 Caracterização de difração de raios X

REALIZAÇÃO



APÓIO



ORGANIZAÇÃO





A introdução de elementos intersticiais durante o processo de tratamento térmico, provoca distorções locais na rede e pode causar alterações no parâmetro de rede. Para verificar possíveis alterações estruturais e determinar os parâmetros cristalográficos da lignina kraft, foram efetuadas medidas de difração de raios X (DRX). As amostras foram acondicionadas em porta-amostra e analisadas em difratômetro de raios X usando um equipamento da marca Rigaku, pertencente ao CCTM/IPEN/USP, foi realizada usando $K\alpha Cu$ com λ na ordem de 1.54056 e 1.54439 Å. Analisou-se os difratogramas resultantes com o auxílio do banco de dados de minerais do software APD/PHILIPS e através de consulta literária nos métodos Hanawalt e Fink na comparação de resultados com os padrões produzidos pelo *Joint Committee for Powder Diffraction System* (JCPDS) do *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de raios-X (RDX)

A figura 4, representa o padrão de difração de raios-X da lignina kraft pura, mostrando que o espectro de difração representa uma estrutura amorfa, característico de uma substância orgânica polimérica fenólica (ZHANG, 2007).

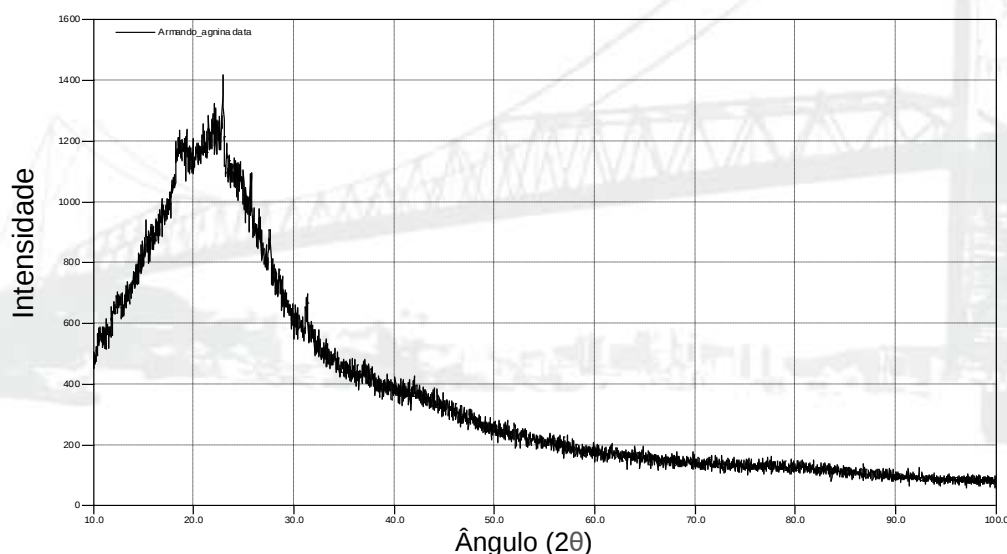


Figura 4. Padrão de difração de raios-x do pó de lignina kraft pura.

A figura 5, representa o espectro de refinamento da difração de raios-X, com o auxílio do banco de dados de minerais do software APD/PHILIPS e através de consulta literária nos métodos Hanawalt e Fink na comparação de resultados com os padrões produzidos pelo *Joint Committee for Powder Diffraction System* (JCPDS) do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), obteve as linhas de decomposição de fase da lignina, de modo a permitir a identificação das hidroxilas e as fases compostas por potássio, cálcio e fósforo.

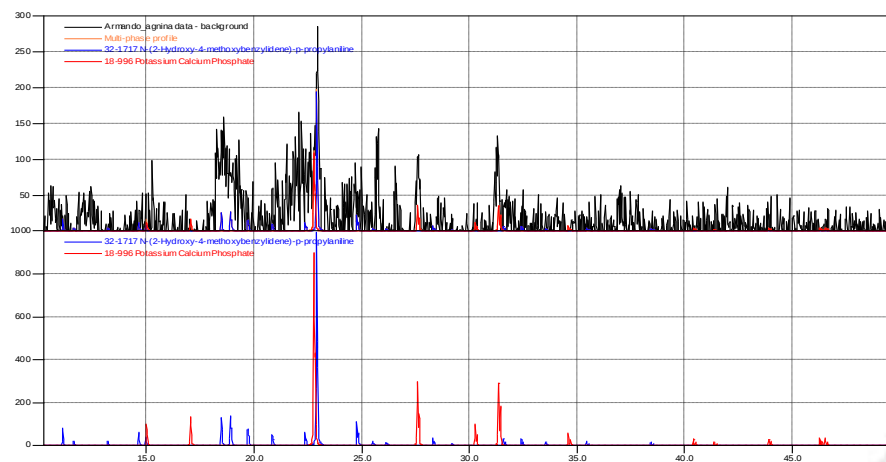


Figura 5. Refinamento da difração de raios-X e identificação de fases do espectro da lignina kraft.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A figura 6, representa as fotomicrografias dos precursores do compósito, na figura A temos o pó da lignina kraft pura, na qual podemos observar uma granulometria menor que 100 μm , na figura b) temos o pó de tungstênio puro, com granulometria na ordem de 50 μm , mostrando excelente homogeneidade dos precursores.

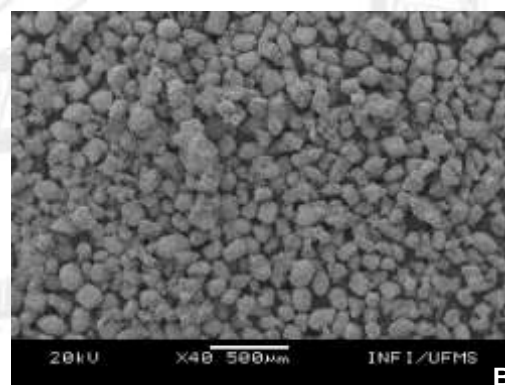
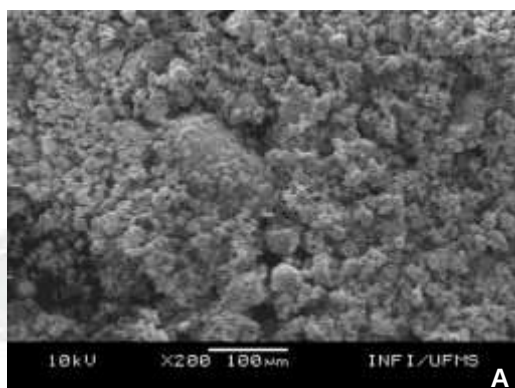


Figura 5. Representa as fotomicrografias dos precursores, A) pó da lignina Kraft e B) o tungstênio.

A figura 7, representa a fotomicrografia do compósito contendo 95% de tungstênio e 5% de lignina kraft (W5%Lig), prensado com carga de 5 toneladas, mostrando a distribuição homogênea das partículas de tungstênio e lignina kraft, onde a região mais clara representa a lignina kraft e a região mais escura representa o tungstênio.

As figuras 8, 9 e 10, representa as fotomicrografias do compósito W5%Lig após os tratamentos térmicos nas respectivas temperaturas 60, 70 e 80°C, usando patamares de 30 minutos em cada temperatura, mostram uma variação morfológica na microestrutura das amostras, observando que há uma diminuição da porosidade do compósito com o aumento da temperatura, devido a difusão da lignina kraft nos interstícios das partículas de tungstênio, aumentando a homogeneidade do compósito como um todo.

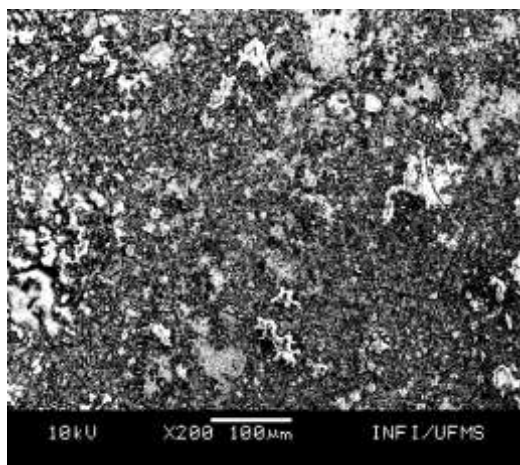


Figura 7. Micrografia do compósito W5%Lig após tratamento térmico a 60°C.

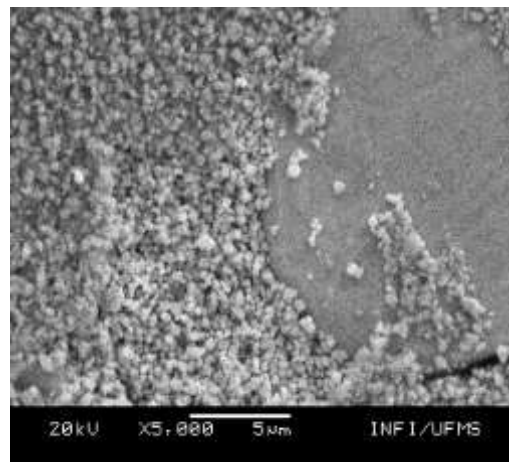


Figura 8. Micrografia do compósito W5%Lig após tratamento térmico a 60°C.

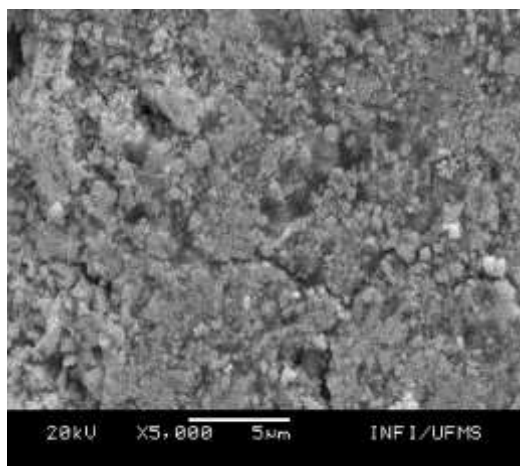


Figura 9. Micrografia do compósito W5%Lig após tratamento térmico a 70°C

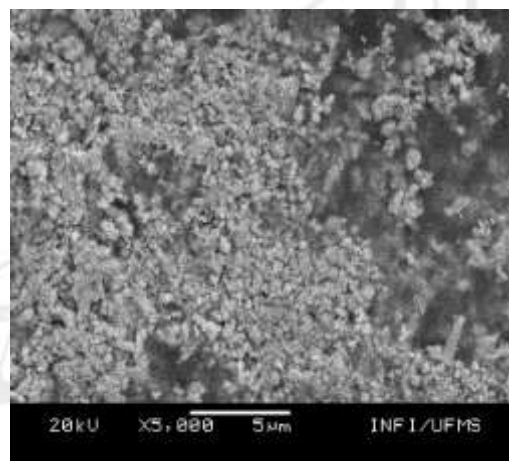


Figura 10. Micrografia do compósito W5%Lig após tratamento térmico a 80°C.

3.3 Espectro de energia dispersiva (EDS)

A figura 11 representa de forma qualitativa o espectro de energia dispersiva característico do elemento atômico tungstênio, e a tabela 1 mostra os valores quantificados na amostra, onde podemos considerar apenas o tungstênio (W) com 82,21% da massa total. O elemento atômico oxigênio (O) presente é atribuído a atmosfera na câmara do equipamento durante a análise, e o elemento atômico ouro (Au) presente é atribuído ao pó de ouro depositado na amostra para obter melhor resolução das partículas de tungstênio.



III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

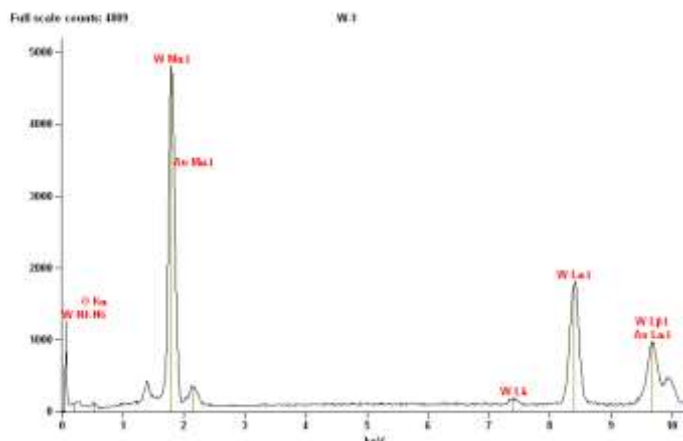


Figura 11. Mostra o espectro de energia dispersiva do pó de tungstênio.

Live Time: 60.0 sec.
Acc.Voltage: 30.0 kV Take Off Angle: 33.9 deg.
Detector: Pioneer

Resultado quantificados do pó de Tungstênio (W)

Elemento	Massa %	Massa% Erro	Atômica %	Atômico% Erro
O K	6.89	+/- 1.00	46.14	+/- 6.73
W M	82.21	+/- 0.56	47.92	+/- 0.33
Au L	10.90	+/- 1.53	5.93	+/- 0.83
Total	100.00		100.00	

Tabela 1. Valores quantificados na amostra de tungstênio.

A figura 12 representa de forma qualitativa o espectro de energia dispersiva característico da lignina kraft, e a tabela 2 mostra os valores quantificados na amostra, onde podemos considerar o carbono (C) com 66,10% e oxigênio (O) com 28,44% da massa total, atribuído as ligações químicas que forma a cadeia polimérica fenólica da lignina kraft, o elemento atômico ouro (Au) presente é atribuído ao pó de ouro depositado na amostra para obter melhor resolução das partículas da lignina kraft, o elemento atômico cobre (Cu) é atribuído aos eletros refletidos pelo porta amostra.

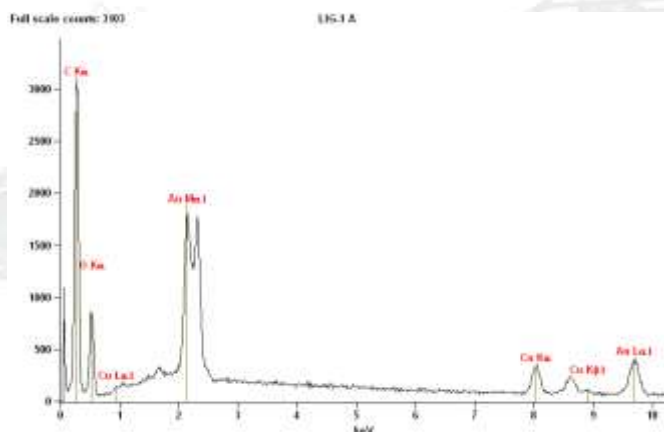


Figura 12. Espectro de energia dispersiva do pó da Lignina Kraft.

Live Time: 60.0 sec.
Acc.Voltage: 30.0 kV Take Off Angle: 33.9 deg.
Detector: Pioneer

Resultado quantificados do pó da Lignina Kraft

Elemento	Mass%	Massa% Erro	Atômica %	Atômico % Erro
C K	66.10	+/- 0.62	75.20	+/- 0.70
O K	28.44	+/- 0.67	24.29	+/- 0.58
Cu K	0.89	+/- 0.05	0.19	+/- 0.01
Au L	4.57	+/- 0.12	0.32	+/- 0.01
Total	100.00		100.00	

Tabela 2. Valores quantificados da amostra do pó de Lignina Kraft.

A figura 13, representa de forma qualitativa o espectro de energia dispersiva característico do compósito W5%Lig e a tabela 3 mostra os valores quantificados na amostra, onde podemos considerar o carbono (C) com 29,39% e tungstênio (W) com 50,73% da massa total, atribuído a estequiometria de massa para formar o composto, o elemento atômico oxigênio (O) com 19,88% é atribuído as ligações químicas das hidroxilas presente na lignina kraft que forma a cadeia polimérica fenólica e consequentemente a estrutura do compósito W5%Lig..

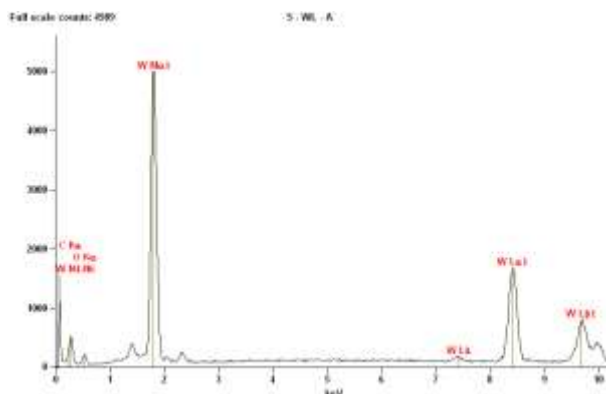


Figura 13. Espectro de energia dispersiva do compósito W5%Lig.

Live Time: 60.0 sec.
Acc.Voltage: 30.0 kV Take Off Angle: 33.9 deg.
Detector: Pioneer

Resultado quantificados do compósito W5%Lig				
Elemento	Massa%	Massa % Erro	Atômica %	Atômico % Erro
C K	29.39	+/- 4.04	61.70	+/- 8.49
O K	19.88	+/- 1.15	31.34	+/- 1.81
W M	50.73	+/- 0.33	6.96	+/- 0.04
Total	100.00		100.00	

Tabela 3. Valores quantificados do compósito W5%Lig.

4. CONCLUSÕES

As análises da evolução microestrutural do compósito, permitiu observar a ausência da formação de óxidos, considerando a reação ativa do tungstênio com oxigênio em baixa temperatura.

As fotomicrografias mostraram as distribuições uniforme dos precursores o que contribuiu na composição homogeneia do compósito formado de W5%Lig. Os resultados da difração de raios-X mostraram os padrões característicos dos precursores, confirmando o grau de pureza de cada elemento.

Os resultados dos espectros de energia dispersiva mostraram de forma qualitativa os picos característicos de cada elemento da composição das amostras e de forma quantitativa os valores de cada elemento em porcentagem, confirmando a estequiometria de massa, devido a grande diferença de densidade entre os precursores tungstênio e lignina kraft.

Esses resultados mostram que os parâmetros foram bem estabelecidos e que poderão ser aplicados na obtenção de novos compósitos para confecção de um receptáculo utilizado no transporte de material radioativo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES, à UEMS-CEPEMAT e à UFMS-INFI e ao IPEN-CCTM.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARROTT, P.J.M. & RIBEIRO CARROTT, M.M.L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2301-2312, 2007.

DIAS, LM. S. Síntese e caracterização de adesivo de lignina Kraft de eucalipto. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras: UFLA, 2014.

GOMES, F.A. Avaliação dos processos Kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda*. 2009. 99p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola



III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência
e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

Superior Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2009.

KIM J, Lee J, Park J, Kim J, An D, Song I, et al. Catalytic pyrolysis of lignin over HZSM-5 catalysts: effect of various parameters on the production of aromatic hydrocarbon. *J Anal Appl Pyrol* 2015; 114: 273–80.

LORA, J.H. & Glasser, W.G. *Journal of Polymers and the Environment* (2002)

PAIVA, J. M. F. - Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Poliméricas de Resinas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-Açúcar. São Carlos, Dissertação (Mestrado). 2002

LAWOKO M., Henriksson G., Gellerstedt G., Structural differences between the lignin–carbohydrate complexes present in wood and in chemical pulps, *Biomacromolecules*, 6, 2005, 3467 – 3473.

ÖHMAN, F. Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor. Chalmers Technical University, Gothenburg, Sweden, 2006 (PhD-thesis).

ZHANG L. and Gellerstedt G. Quantitative 2D HSQC NMR determination of polymer structures by selecting suitable internal standard references. *Magn. Res. Chem.* 45, 2007, 37 – 45.

REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO

