



III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência
e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

Estudo do compósito de lignina kraft e tungstênio (W5%Lig) aplicando técnicas termogravimétricas e difração de raios-X

Aline Cardoso da Silva¹

Armando Armando Cirilo de Souza²

Jesualdo Luiz Rossi³

Adriana de Fátima Gomes Gouvêa¹

Hedielle Brasil Fernandes¹

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



III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência
e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

ESTUDO DO COMPÓSITO DE LIGNINA KRAFT E TUNGSTÊNIO (W5%LIG) APLICANDO TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Resumo: Os resíduos industriais madeireiros tem mostrado diversos materiais para o desenvolvimento e produção de novas tecnologias, aplicadas aos mais variados setores, despertando enorme interesse de pesquisadores. Um exemplo desses resíduos é a lignina kraft, polímero natural obtido a partir do processo Kraft de extração de polpa celulósica, considerado resíduo da indústria celulósica, podendo ser utilizada como um material precursor na obtenção de um novo compósito orgânico-metálico. O objetivo deste trabalho foi obter um compósito a partir de Lignina e Tungstênio, submetendo-o a análises Termogravimétricas (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e difrações de Raios-X (XRD). O resultados mostraram as propriedades térmicas e cristalográficas do compósito, que poderão contribuir com possível aplicação na atenuação da radiação gama.

Palavras-chave: lignina kraft, compósito, celulose.

LIGNINA KRAFT AND TUNGSTEN COMPOUND STUDY (W5% ON) APPLYING THERMOGRAVIMETRIC TECHNIQUES AND X-RAY DIFFRACTION

Abstract: The industrial waste wood has shown various materials for the development and production of new technologies, applied to the most varied sectors, arousing enormous interest of researchers. An example of such residues is kraft lignin, a natural polymer obtained from the Kraft process of cellulosic pulp extraction, considered a residue of the cellulosic industry, can be used as a precursor material to obtain a new organic-metallic composite. The objective of this work was obtain a composite from Lignin and Tungsten, subjecting it to Thermogravimetric (TG), Differential Exploration Calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) analyzes. The results showed the thermal and crystallographic properties of the composite, which could contribute with possible application in the attenuation of the gamma radiation.

Keywords: Kraft Lignin, composite, cellulose.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de papel e celulose geram, durante seu processo de extração de polpa celulósica da madeira, toneladas de lignina como subproduto. O termo lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira (HERNANDEZ, 2007). A lignina é um polímero natural, de natureza fenólica extremamente complexa, heterogênea e tridimensional, com elevado teor de carbono, encontrado em todos os vegetais, sendo a segunda macromolécula natural mais abundante, após a celulose (DI BLASI et al. 1999). No entanto, seu uso comercial é limitado

REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO





a menos de 2% da produção pois, atualmente, a lignina presente no licor negro das indústrias é aplicada na queima para geração de energia industrial. Segundo Faruk e Sain (2015) o emprego atual da lignina é destinado, basicamente, a aplicações na fabricação de vanilina, dispersantes de corantes, resinas, rações animais, micronutrientes e produtos químicos de limpeza, havendo ainda um mercado em ascensão destinado a produção de adesivos, devido a sua característica ligante.

De acordo com a Associação Brasileira de Celulose e Papel, BRACELPA (DIAS, 2014), os elevados números de investimentos foram expressivamente impactantes na produção de celulose da década, tendo cerca de 7,1% de crescimento ao ano. Segundo Segura (2012) a produção celulósica brasileira, em 2012, produziu quase 14 milhões de toneladas de celulose (SAKAKIBARA et al., 2001), majoritariamente por meio do processo Kraft de extração sulfatada, o mais utilizado a nível Brasil e mundo. Fatores como os avanços tecnológicos na indústria celulósica e a necessidade de se utilizar a grande quantidade de resíduos produzidos pela mesma, são justificativas para o despertar dos pesquisadores para os produtos obtidos a partir desses resíduos (LAWOKO et al. 2006) e seus potenciais inovadores empregos tecnológicos destes recursos madeireiros.

De acordo com Marques et al. (2014) ao produzir 1,0 tonelada de celulose, produz-se aproximadamente 0,268 tonelada de resíduos sólidos, estimulando a busca por destinos adequados a estes resíduos. Apesar dos estudos já realizados, muitos aspectos sobre a lignina, principalmente sobre sua estrutura, encontram-se em dúvida, principalmente devido à variedade de uma espécie para outra (MORAIS, 1992). Os estudos das aplicações da lignina kraft (ZANZI, 2002), dentre outros resíduos industriais madeireiros, na síntese de polímeros e compósitos encontra-se em estágio inicial, sendo uma área em expansão não somente na ciência e tecnologia da madeira (PAIVA, 1997), como em outras áreas, com destaque a de materiais, química e construção civil. Sendo assim, a busca por novos materiais de alta performance, que possuam propriedades físico-químicas, capazes de apresentar elevada resistência, com maior leveza, tem sido o foco de linhas de pesquisa e estudos para pesquisadores em geral, destinada à produção de novos compósitos, devido à grande aplicabilidade destes nos diversos setores tecnológicos e industriais, como o automobilístico e o aeroespacial, por exemplo.

A finalidade deste trabalho é obter um compósito orgânico metálico, através da mistura de lignina kraft e de tungstênio, metal empregado devido às suas boas propriedades mecânicas, além do alto ponto de fusão e ótima sessão de choque com nêutrons térmico, submetendo-o ao estudo e caracterização do compósito, por meio de técnicas de análises termogravimétricas (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para identificar o ponto de perda de massa e possível variação de fase; difratometria de Raios-X (LARSON, 2004), para a análise dos parâmetros cristalográficos dos precursores e do compósito formado; e medições de microdureza. Os resultados das propriedades obtidas do compósito mostraram a possibilidade de contribuir na atenuação da radiação gama (LEE, 2001), e na fabricação de dispositivo para transporte de substâncias radioativas.

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. Basicamente, para a remoção e isolamento da lignina da

REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO





madeira, a partir do licor negro extraído, foi realizado a carbonatação seguida de acidificação a pH 2. Na primeira etapa deste processo de extração, o gás carbônico foi borbulhado no licor negro quente, recuperando entre 75 e 80% da lignina por filtração. Na segunda etapa, o filtrado foi tratado com ácido sulfúrico, recuperando aproximadamente 10% de lignina kraft em forma de pó.

2.1.2 Metal

As amostras de metal que foram utilizadas como precursoras foram o tungstênio em pó, o qual após ser submetido a diferentes etapas de granulométrica usando diferentes numerações de peneiras, com a granulometria na ordem de 250 μm , de forma obter a formação do compósito com maior grau de homogeneidade.

2.2 Processamento

Para a confecção das amostras, o tungstênio foi importado e realizou-se o processo de separação granulométrica. Os precursores foram pesados segundo a relação de massa desejada para a composição do compósito, utilizando uma balança analítica, na proporção estequiométrica de massas de 5% de lignina para 95% de tungstênio, considerando a enorme diferença entre as densidades. Posteriormente, a mistura foi homogeneizada e submetida à prensagem, em prensa de capacidade 15 toneladas, obtendo-se pastilhas de 1,2 mm de diâmetro.

As amostras obtidas foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas, usando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e patamares de 60, 70, 80, 90, 100 e 110°C , permanecendo 1 hora em cada patamar, usando um forno modelo 21100 Tube Furnace da marca Thermolyne, e um tubo de quartzo, acoplado em uma bomba mecânica à vácuo com vácuo na ordem $1,5 \times 10^{-1}$ torr,



Figura 1. Amostras do compósito W5%Lig, homogeneizada e prensada com 5 t.

2.3 Análise termogravimétrica

Após o processamento, foram efetuadas as análises termogravimétricas de TG e DSC do pó de lignina kraft pura, do pó homogeneizado de W5%Lig, utilizando cadinhos de platina e alumina. As medidas no TG foram realizadas com uma taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ até uma temperatura de 900°C em atmosfera inerte. Já as medidas no DSC, foram realizadas



com uma taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até uma temperatura de 500°C , também em atmosfera inerte.



Figura 2. Equipamentos de análise termogravimétrica TG e DSC, INFI/UFMS.

2.4 Difractometria de Raios X

Para verificar possíveis alterações estruturais e determinar os parâmetros cristalográficos dos precursores e do compósito, foram efetuadas medidas de difração de raios X (DRX). A introdução de elementos intersticiais durante o processo de tratamento térmico, provoca distorções locais na rede e pode causar alterações no parâmetro de rede. As amostras foram acondicionadas em porta-amostra e analisadas em difratômetro de raios X. 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

A figura 4 a), representa o gráfico TG do pó da Lignina kraft pura (Lig Kraft Pura), apresentando uma perda de água superficial entre temperatura ambiente e 100°C , mantendo estabilidade até 200°C , quando se inicia uma perda de massa orgânica, que foi atribuída a dissociação das hidroxilas (OH) até atingir a temperatura de 400° , havendo, a partir disso, a formação do processo de oxidação até 1000°C .

A figura 4 c), representa o gráfico TG do Pó do compósito W5%Lig, apresentado uma perda de massa de água superficial e intersticial menos acentuada até os 200°C , e a partir de 200°C até 400°C a perda de massa orgânica que é atribuída a dissociação das hidroxilas (OH), também é menos acentuada, nesse caso o coeficiente de perda de massa do pó do compósito sendo menor quando comparada com o pó puro da lignina kraft, o que pode ser atribuído a estabilidade do tungstênio presente no compósito. A partir de 400°C até 900°C o compósito apresenta um aumento de massa crescente o qual podemos atribuir a absorção de oxigênio liberado pela lignina kraft e absorção do nitrogênio utilizado como atmosfera inerte durante a medida.



A figura 4 e), representa o gráfico TG do Pó do compósito W5%Lig com tratamento térmico de 70°C, apresentando uma perda de massa contínua até 400°C, atribuída água superficial e intersticial e a dissociação das hidroxilas (OH). A partir de 400°C até 900°C o compósito apresenta um aumento de massa crescente o qual podemos atribuir a absorção de oxigênio liberado pela lignina kraft e absorção do nitrogênio utilizado como atmosfera inerte durante a medida

A figura 4 b), representa o gráfico DSC da Lignina kraft pura, apresentando um pico endotérmico, em baixa temperatura, atribuído a desidratação das cadeias poliméricas fenólicas, e dois picos exotérmicos em 300°C e 400°C, devido ao processo de cristalização da lignina kraft.

A figura 4 d), representa o gráfico DSC do Pó do compósito W5%Lig, apresentando uma estabilidade térmica até 400°C, quando então entra em um processo exotérmico, liberando energia na ordem de 5×10^{-3} W.

A figura 4 f), representa o gráfico DSC do Pó do compósito W5%Lig com tratamento térmico de 70°C, apresentando um menor pico endotérmico, em baixa temperatura, atribuído a desidratação das cadeias polimérica fenol e um pico exotérmico em 400°C, devido ao processo de cristalização da lignina kraft.

A figura 3, representa o padrão obtido da difração de raios-X da lignina Kraft pura, observando que o espectro de difração representa uma estrutura amorfa, característico de uma substância orgânica polimérica fenólica.

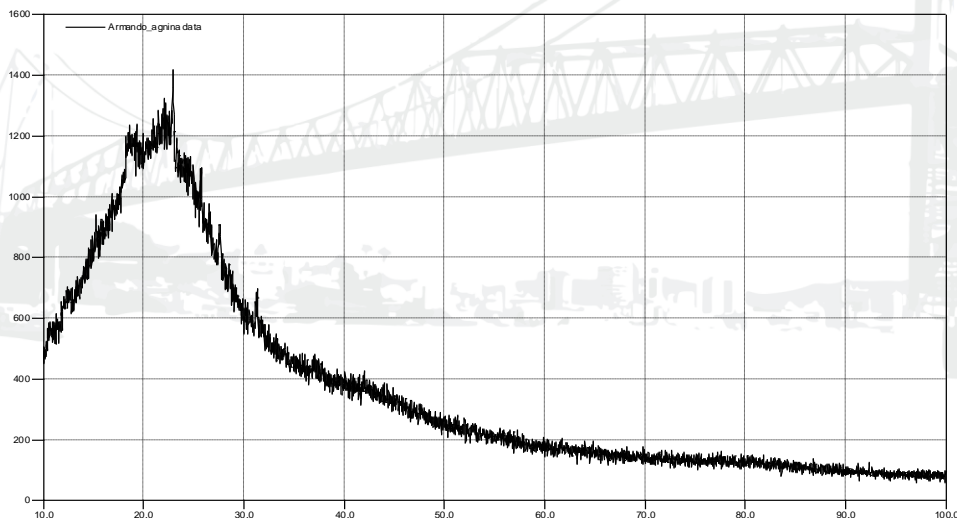


Figura 3. Difração de Raios-X da lignina Kraft pura.

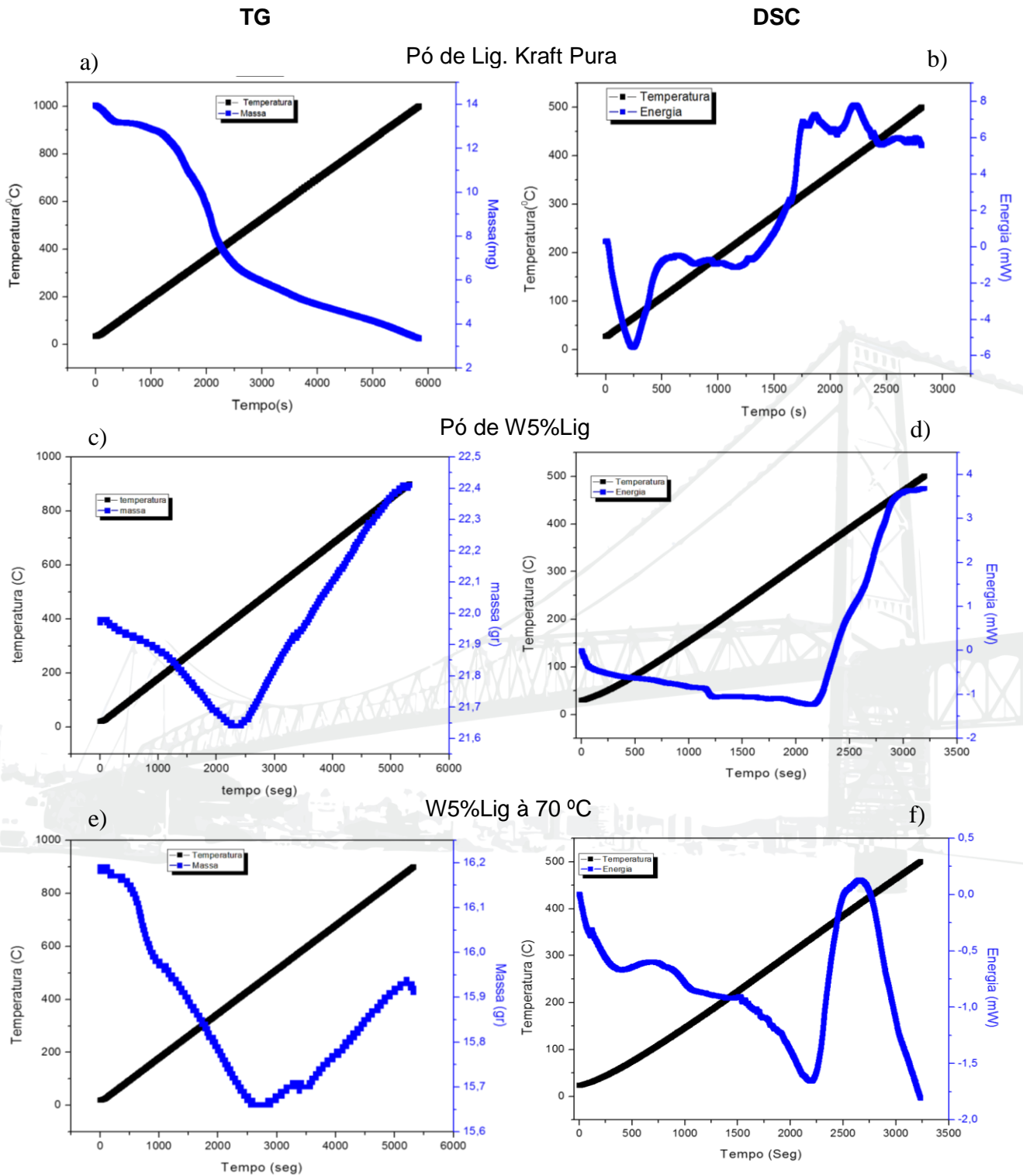


Figura 4. Gráficos das análises termogravimétricas TG e DSC da Lig. Pura, do pó de W5%Lig e do composto W5%Lig à 70 °C.



A figura 5, representa o espectro de refinamento da difração de raios-X, apresentando 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.

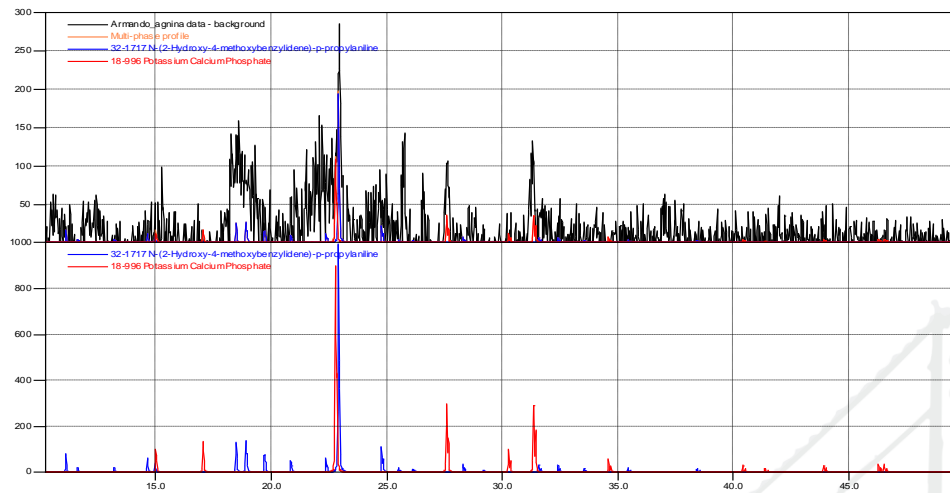


Figura 5. Identificação de fases do espectro da lignina kraft pura pelo refinamento da difração de raios-X.

4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi possível obter o compósito metálico orgânico de W5%Lig, com boa homogeneidade.

As análises térmicas de TG apresentaram parâmetros de perda de massa de água superficial e intersticial em baixas temperatura e os processos de dissociação das hidroxilas ocorreram entre as temperaturas de 200 e 400°C.

As análises térmicas de DSC apresentaram os pontos de reações endotérmicas e exotérmicas e temperatura de cristalização.

Os espectros de difração de raios-X mostraram as características de uma estrutura amorfa polimérica fenol e através do refinamento foi possível identificar as hidroxilas e as fases de potássio, cálcio e fósforo.

Esse estudo permitiu determinar os parâmetros térmicos que serão utilizados no processamento de novos compósitos o quais serão submetidos a atenuação da radiação gama.

5. AGRADECIMENTOS

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



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DIAS, L. M. S. Síntese e caracterização de adesivos de lignina kraft de eucalipto. 2014, 71 f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- DI BLASI, C., et al. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38, 2216–2224, 1999.
- FARUK, O.; SAIN, M. Lignin in Polymer Composites. 350f. USA: William Andrews, Elsevier, 2015. Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/lignin-in-polymer-composites/faruk/978-0-323-35565-0>> Acesso em: 01 de março de 2017.
- HERNANDEZ, J.A. Lignina organosolv de *Eucalyptus Dunnii Maiden*, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira. 2007, 83 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory. Report LAUR 86-748. Los Alamos, N. Mex., 2004.
- LAWOKO, M., et al. Characterization of lignin–carbohydrate complexes from spruce sulfite pulp, *Holzforschung*, p.162 – 165, 2006.
- MARQUES, M. L. Potencialidades do uso de resíduos de celulose (dregs/grits) como agregado em argamassas. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.16, n.4, p.423-431, 2014.
- MORAIS, S.A.L. Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*: Isolamento, quantificação e análise estrutural. Belo Horizonte, 1992. 260p. Tese (Doutorado em Química) - UFMG/ICEx, 1992.
- LEE, J. H. et al. Effect of molybdenum on electron radiation damage of Zr-base alloys. *Journal of Nuclear Materials*, V. 289, p. 334-337, 2001.
- PAIVA, J. M. F. Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Poliméricas de Resinas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-Açúcar. São Carlos, Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, p.94, 1997.
- SAKAKIBARA, A. et al. Chemistry of lignin, in *Wood and Cellulosic Chemistry* (Eds. Hon D.N.-S. and Shiraishi N.), 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, USA, p. 109 – 174, 2001.
- SEGURA, T. E. S. Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose Kraft pelos processos convencionais e Lo-Solids. 2012. 99 f. Dissertação (mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2012.
- ZANZI, R. et al. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperatures, *Biomass and Bioenergy* 23, 357–366, 2002.