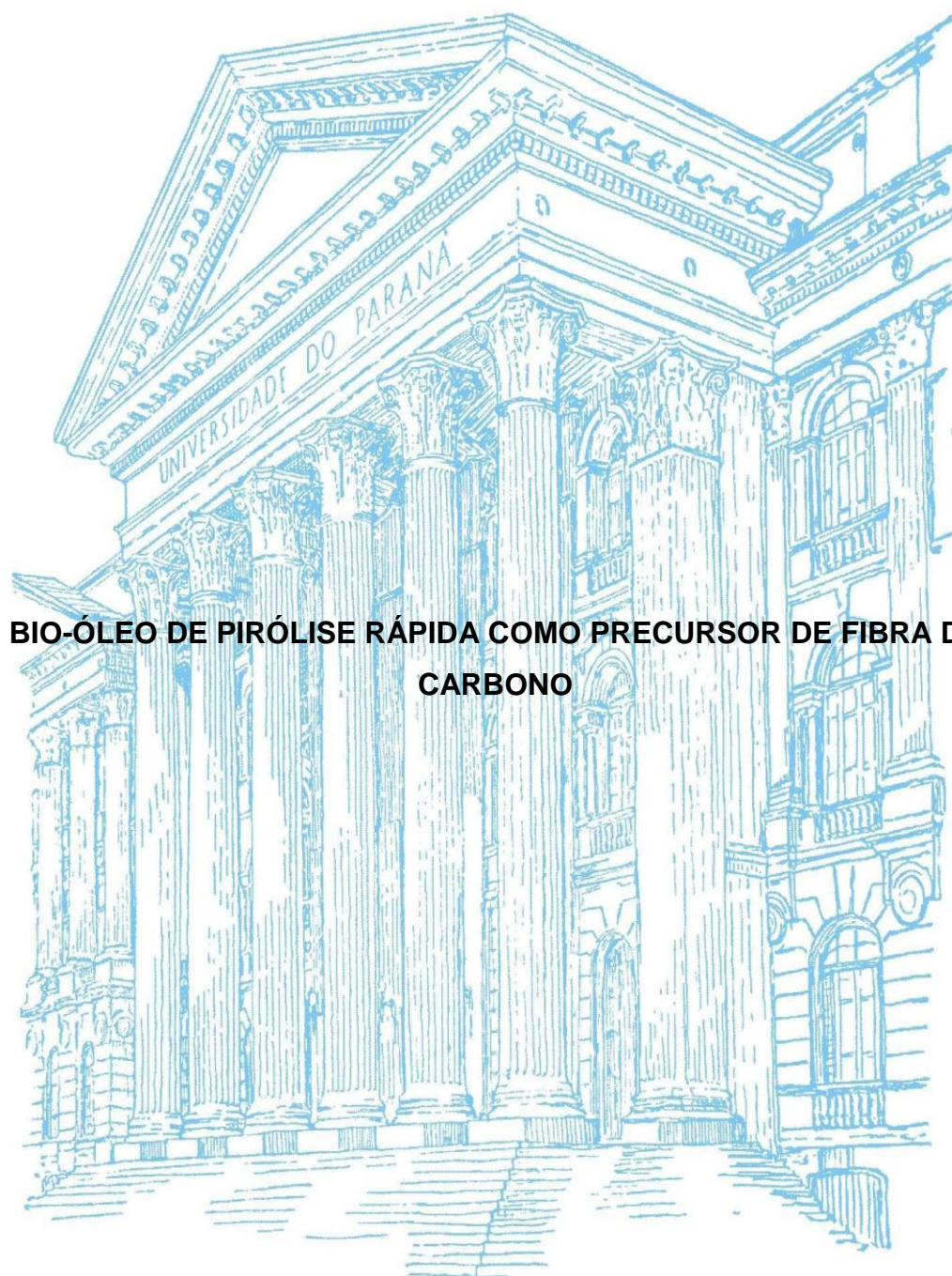


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DIANA CRISTINA PROCHNOW VÉLEZ



BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA COMO PRECURSOR DE FIBRA DE CARBONO

CURITIBA

2017

DIANA CRISTINA PROCHNOW VÉLEZ

**BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA COMO PRECURSOR DE FIBRA DE
CARBONO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães

CURITIBA

2017

V436b

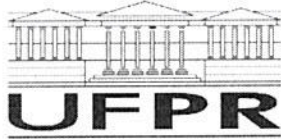
Vélez, Diana Cristina Prochnow
Bio-óleo de pirólise rápida como precursor de fibra de carbono / Diana
Cristina Prochnow Vélez. – Curitiba, 2017.
79 f ; il. color : 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: Washington Luiz Esteves Magalhães
Bibliografia: p. 76-79.

1. Bio-óleo. 2. Pirólise rápida. 3. Fibras de carbono. 4. Lignina. 5. Álcool
furfurílico. 6. Polimerização. 7. Carbonização. 8. Biomassa. I. Universidade
Federal do Paraná. II. Magalhães, Washington Luiz Esteves. III. Título.

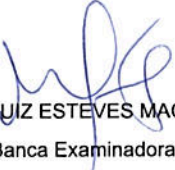
CDD: 665.3




**ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

No dia vinte e quatro de Fevereiro de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala Auditório da Administração, UFPR Campus Politécnico, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **DIANA CRISTINA PROCHNOW VELEZ** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE RÁPIDA COMO PRECURSOR DE FIBRA DE CARBONO**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES (UFPR), MARCOS ANTONIO COELHO BERTON (SENAI-PR), CARLOS MAURICIO LEPIENSKI (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a mestranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovação da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 24 de Fevereiro de 2017.


WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


MARCOS ANTONIO COELHO BERTON
Avaliador Externo (SENAI-PR)


CARLOS MAURICIO LEPIENSKI
Avaliador Interno (UFPR)

Dedico este trabalho ao meu esposo Franck, pelos anos de companheirismo e amor, por acreditar na minha capacidade de realizar meus sonhos e aos meus familiares pela compreensão e apoio sempre, principalmente de meus pais Claudio e Poli e da Sabina.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela saúde e força para enfrentar as dificuldades de cada dia.

À Capes pelo apoio financeiro. Aos professores do programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, da Universidade Federal do Paraná.

Ao pesquisador Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães pela orientação neste trabalho e pelos ensinamentos e experiência que me foram repassados.

A todos os colaboradores e pesquisadores da Embrapa Florestas, em especial, à Tiélidy, Fabrício, Patrícia, aos meus colegas e amigos mestrandos e doutorandos pela ajuda e pelas dicas para enriquecer este trabalho.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Gino Capobianco, pela amizade, apoio e grande ajuda neste trabalho, bem como toda a infraestrutura disponibilizada pela Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, pois sem os equipamentos existentes no Laboratório de Sinterização e o Multiusuário, este trabalho não seria concretizado.

Aos meus familiares, especialmente ao meu esposo Franck Carlos Vélez Benito, pelo amor incondicional, pelo companheirismo em todos os momentos, por colocar minhas ideias no lugar muitas vezes, e me fazer cada dia mais forte como pessoa.

Aos meus queridos pais, Marily (Poli) e Claudio Prochnow pela compreensão nesta etapa da minha vida.

À Sabina Pilcco Benito, por cuidar de mim como se fosse sua filha e me apoiar em todos os momentos de estudos e trabalho.

A todos os meus familiares, tios, tias, primos e primas, minha querida irmã Gabriela, pois a nossa história se constrói com apoio e compreensão de todos.

O que é ensinado em escolas e universidades não representa educação, mas são meios para obtê-la.

(Ralph Emerson)

RESUMO

Este trabalho apresenta uma proposta de manufatura de fibra de carbono a partir de bio-óleo de pirólise rápida. A polimerização do bio-óleo foi conduzida por meio de tratamentos térmicos a 200°C. Após a análise do ponto de amolecimento, o piche foi submetido à fiação por fusão. Tratamentos térmicos do bio-óleo com adição de lignina kraft e álcool furfurílico foram necessários para melhorar a fiabilidade e resistência durante o enrolamento dos fios. Durante os tratamentos posteriores de estabilização e carbonização, os fios com aditivos resultaram em melhores fibras de carbono que os fios tratados a partir do bio-óleo sem nenhum aditivo. As amostras de bio-óleo aditivadas foram analisadas por meio da espectroscopia do infravermelho e ressonância magnética nuclear no estado sólido após cada tratamento térmico. Foi observada a presença de grupos oxigenados e aromatização das amostras carbonizadas. As fibras de bio-óleo aditivado com lignina kraft e álcool furfurílico estabilizaram a 270°C e 2 horas, enquanto que os fios de bio-óleo não estabilizaram com um tempo de tratamento de 12 horas. Isso foi atribuído ao diâmetro destas fibras, muito elevado se comparado com fibras de poliacrilonitrila (PAN). Diâmetros elevados impedem a uniformização dos grupos oxigenados em toda a extensão das fibras. O teor de carbono foi observado através da análise elementar. O teor de carbono na amostra de bio-óleo aditivado com lignina kraft aumentou em ~ 91% na etapa da carbonização com relação ao teor de carbono inicial do tratamento térmico. Através da difração de raios-X foi observada estrutura amorfa nas amostras. Apenas o bio-óleo tratado por 3 horas apresentou um aumento característico na curva de difração de raios-X, atribuído à propriedade termoplástica e presença de compostos de baixa massa molar, os quais asseguram estrutura ordenada.

Palavras-chave: Pirólise rápida. Bio-óleo. Lignina kraft. Álcool furfurílico. Tratamento térmico.

ABSTRACT

This paper presents a purpose for the manufacture of carbon fiber from the bio-oil of the fast pyrolysis. Polymerization of the bio-oil was conducted by heat treatments at 200 ° C. After the softening point analysis, the tar was subjected to melt spinning. Bio-oil thermal treatments with addition of kraft lignin and furfuryl alcohol were necessary to improve the reliability and resistance during the winding of the wires. During subsequent stabilization and carbonization treatments, wires with additives resulted in better carbon fibers than wires treated from the bio-oil without any additives. The additive bio-oil samples were analyzed by infrared spectroscopy and solid state nuclear magnetic resonance after each heat treatment. The presence of oxygenated groups and aromatization of carbonized samples were observed. The biofuel fibers added with kraft lignin and furfuryl alcohol stabilized at 270 ° C and 2 hours, while the bio-oil wires did not stabilize with a treatment time of 12 hours. This was attributed to the diameter of these fibers, very high compared to polyacrylonitrile fibers (PAN). High diameters prevent the uniformization of the oxygen groups throughout the fibers. The carbon content was observed through elemental analysis. The carbon content in the kraft lignin-added bio-oil sample increased ~ 91% at the carbonization stage with respect to the initial carbon content of the heat treatment. Through the X-ray diffraction, amorphous structure was observed in the samples. Only the bio-oil treated for 3 hours presented a characteristic increase in the X-ray diffraction curve, attributed to the thermoplastic property and the presence of compounds of low molar mass, which ensure an ordered structure.

Key-words: Fast pyrolysis. Bio-oil. Kraft lignin. Furfuryl alcohol. Heat treatment.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DE UMA PLANTA DE PIRÓLISE RÁPIDA INSTALADA EM EMPRESA DE PAPEL E CELULOSE.....	18
FIGURA 2 - REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE	22
FIGURA 3 – ETAPAS DA DECOMPOSIÇÃO DA CELULOSE DURANTE A PIRÓLISE.....	25
FIGURA 4 – ESTRUTURA GRAFÍTICA DE MATERIAS CARBONOSOS	26
FIGURA 5 – POLIMERIZAÇÃO DA ACRILONITRILA	28
FIGURA 6 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE FIAÇÃO ÚMIDA ...	29
FIGURA 7 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE FIAÇÃO SECA.....	30
FIGURA 8 – PRODUTOS DA BIOMASSA SUBMETIDA AO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA	41
FIGURA 9 - ESQUEMA DO TRATAMENTO TÉRMICO (POLIMERIZAÇÃO) DO BIO-ÓLEO	42
FIGURA 10 - EQUIPAMENTO UTILIZADO NA ANÁLISE DO PONTO DE AMOLECIMENTO	44
FIGURA 11 – ESQUEMA DA FIEIRA MONOFILAMENTO.....	45
FIGURA 12 – FIOS DE BIO-ÓLEO SAÍDOS DA FIAÇÃO.....	46
FIGURA 13 – DISPOSIÇÃO DAS FIBRAS PARA ESTABILIZAÇÃO NO FORNO ...	47
FIGURA 14 – (A) MUFLA COM ABERTURA SUPERIOR E TUBO DE QUARTZO; (B) FORNO TUBULAR DE CARBONIZAÇÃO E; (C) FIBRAS CARBONIZADAS	48
FIGURA 15 - ESPECTRO DE ¹³ C NMR NO ESTADO SÓLIDO DA GLICINA.....	50
FIGURA 16 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE FILAMENTOS DO BIO-ÓLEO SEM NENHUM ADITIVO	55
FIGURA 17 – IMAGENS DE FIOS RESULTANTES DO TRATAMENTO TÉRMICO DO BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO.....	56
FIGURA 18 – IMAGENS DE FIOS RESULTANTES DO TRATAMENTO TÉRMICO DO BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT	56
FIGURA 19 – BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO ESTABILIZADO A 270°C, TAXA DE AQUECIMENTO DE 0,1°C/MIN E TEMPO DE 2 HORAS	58
FIGURA 20 – BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT ESTABILIZADO A 270°C, TAXA DE AQUECIMENTO DE 0,1°C/MIN E TEMPO DE 2 HORAS	58

FIGURA 21 – ESTRUTURA QUÍMICA GERAL DA LIGNINA DE MADEIRA DE FOLHOSA	59
FIGURA 22 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁLCOOL FURFURÍLICO	60
FIGURA 23 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO DE POLIMERIZAÇÃO A 200°C POR 2 HORAS. ONDE, BO-AF: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO; BO-LG: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT; BO 3H: BIO-ÓLEO TRATADO POR 3 HORAS E; BO 6H: BIO-ÓLEO TRATADO POR 6 HORAS	62
FIGURA 24 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DE AMOSTRAS ESTABILIZADAS A 270°C, TAXA DE AQUECIMENTO DE 0,1°C/MIN E TEMPO DE PERMANÊNCIA DE 2 HORAS. ONDE BO-LG: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT; E BO-AF: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO	63
FIGURA 25 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DE AMOSTRAS CARBONIZADAS A 1000°C. ONDE BO-LG: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT E BO-AF: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO	65
FIGURA 26 – ESPECTROS ¹³ C RMN ¹ H DO BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT, TRATADO TERMICAMENTE A 200°C POR 2 HORAS E ESTABILIZADO A 270°C, A UMA TAXA DE 0,1°C/MIN POR 2 HORAS	67
FIGURA 27 – ESPECTROS ¹³ C RMN ¹ H DO BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO, TRATADO TERMICAMENTE A 200°C POR 2 HORAS E ESTABILIZADO A 270°C, A UMA TAXA DE 0,1°C/MIN POR 2 HORAS	67
FIGURA 28 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO BIO-ÓLEO TRATADO A 200 °C POR 3 HORAS	70
FIGURA 29 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS (1) BO LG ESTAB E (2) BO AF ESTAB: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT E ÁLCOOL FURFURÍLICO ESTABILIZADAS A 270°C, A UMA TAXA DE 0,1°C/MIN E 2 HORAS; (3) BO LG TT E (4) BO AF TT: TRATADAS TERMICAMENTE A 200°C POR 2 HORAS	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRODUTOS E CONDIÇÕES DOS TIPOS DE PIRÓLISE	21
TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS DO PICHE DE ALCATRÃO DE EUCALIPTO	39
TABELA 3 – TRATAMENTO TÉRMICO DE POLIMERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO.....	43
TABELA 4 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA	52
TABELA 5 – PONTO DE AMOLECIMENTO DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE A 200°C	53
TABELA 6 – TEMPERATURA DA FIAÇÃO RELACIONADA COM O PONTO DE AMOLECIMENTO	54
TABELA 7 – RENDIMENTO NA ESTABILIZAÇÃO OXIDATIVA A 270°C A UMA TAXA DE 0,1°C/MIN	57
TABELA 8 – ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS CONFORME FIGURAS 23, 24 E 25	66
TABELA 9 – DESVIOS QUÍMICOS PRESENTES NOS ESPECTROS DAS FIGURAS 26 E 27	69
TABELA 10 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO	71
TABELA 11 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO COM LIGNINA KRAFT	71
TABELA 12 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.

AN	- Acrilonitrila
BO AF	- Bio-óleo aditivado com álcool furfurílico
BO LG	- Bio-óleo aditivado com lignina kraft
BO	- Bio-óleo sem nenhum aditivo
DMF	- dimetilformamida
DMSC	- dimetilsulfóxido
DRX	- Difração de Raios-X
DSC	- Differential Scanning Calorimetry
FTIR	- Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GPCF	- General Purpose Carbon Fibers
HPCF	- High Performance Carbon Fibers
ORNL	- Oak Ridge National Laboratory
PAN	- Poliacrilonitrila
PEO	- Poli(óxido de etileno)
PET	- Politereftalato de etileno
PP	- Polipropileno
RMN	- Ressonância magnética nuclear
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA.....	17
1.2	OBJETIVOS	18
1.2.1	Objetivos Específicos	18
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	19
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1	BIORREFINARIA – CONVERSÃO TERMOQUÍMICA.....	20
2.2	PIRÓLISE	20
2.2.1	Reator de leito fluidizado	21
2.2.2	Bio-óleo da pirólise rápida	23
2.3	DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	24
2.4	MATERIAIS CARBONOSOS.....	26
2.4.1	Fibra de Carbono de Poliacrilonitrila (PAN)	27
2.4.2	Estabilização oxidativa das Fibras PAN	30
2.4.3	Carbonização	31
2.5	FIBRA DE CARBONO DE PICHE DE PETRÓLEO.....	32
2.6	FIBRA DE CARBONO DE LIGNINA.....	34
2.6.1	Lignina pirolítica.....	34
2.6.2	Lignina Organosolv e com aditivos	35
2.7	FIBRA DE CARBONO DE ALCATRÃO DA MADEIRA.....	38
3	METODOLOGIA.....	41
3.1	MATÉRIA-PRIMA E REATOR DA PIRÓLISE RÁPIDA	41
3.2	TRATAMENTO TÉRMICO DO BIO-ÓLEO.....	42
3.2.1	Lignina kraft de Madeira de Folhosas.....	43
3.2.2	Álcool Furfurílico	43
3.2.3	Ponto de Amolecimento.....	44
3.3	PROCESSO DE FIAÇÃO DO PICHE VEGETAL	45
3.3.1	Rendimento do processo de fiação do bio-óleo.....	46
3.4	ESTABILIZAÇÃO.....	47
3.4.1	Rendimento no processo de estabilização oxidativa dos fios de bio-óleo	47
3.5	CARBONIZAÇÃO	47
3.5.1	Rendimento no processo de carbonização dos fios do bio-óleo.....	48

3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	49
3.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
3.6.2	Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.6.3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	49
3.6.4	Difração de Raios-X (DRX).....	50
3.6.5	Análise Elementar (CHN)	50
3.6.6	Teor de Cinzas	51
4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	52
4.1	CARACTERÍSTICAS DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA.....	52
4.1.1	Análise elementar do bio-óleo cru	52
4.2	TRATAMENTO TÉRMICO DO BIO-ÓLEO	52
4.2.1	Processo de Fiação por Fusão.....	54
4.3	PROCESSOS DE ESTABILIZAÇÃO OXIDATIVA E CARBONIZAÇÃO.....	57
4.3.1	Estabilização oxidativa	57
4.3.2	Carbonização	59
4.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	61
4.4.1	Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	61
4.4.2	Espectroscopia de RMN ¹³ C no estado sólido para núcleo de ¹ H em solução 66	
4.4.3	Difração de Raios-X.....	69
4.4.4	Análise Elementar após tratamentos térmicos	71
5	CONCLUSÕES	73
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Na constante busca por maximizar o valor da matéria-prima de base florestal, o Brasil trabalha ativamente nas oportunidades de substituição de combustíveis fósseis pelos combustíveis de origem renovável. Alinhada com a sustentabilidade e na busca por melhorias de processos através do conceito de biorrefinarias.

A produção de combustíveis renováveis para geração de energia é realizada por meio de diferentes rotas de conversão da biomassa. A rota termoquímica é composta por quatro processos como combustão, pirólise, gaseificação e liquefação. A rota bioquímica consiste na conversão da biomassa em combustíveis carburantes, como o etanol, por meio de fermentação. E a digestão biológica de biomassas diversas e outros produtos orgânicos resultam no biogás, uma mistura de metano e dióxido de carbono.

A pirólise é um processo termoquímico que converte qualquer biomassa em produtos líquidos, sólidos ou gasosos, dependendo da temperatura utilizada e tempo de residência dos vapores dentro do reator. Técnicas variadas de processo são denominadas de pirólise lenta ou gaseificação, liquefação e pirólise rápida. O principal produto da pirólise rápida é o bio-óleo, que por sua vez é fonte de muitas pesquisas e estudos de viabilidade.

O objetivo da pirólise rápida é condensar a energia contida na biomassa em um produto líquido, facilitando o transporte e armazenagem. A densidade energética do bio-óleo pode atingir 50% a 60% dos combustíveis fósseis (QIANG, 2009).

A composição do bio-óleo é bastante variada, por isso o bio-óleo é extensivamente estudado para aplicações diversas em produtos com maior valor agregado, dentro do conceito de biorrefinarias. O refino destes compostos variados permite a obtenção de produtos como fertilizantes, adesivos, saborizantes alimentares e combustíveis (RODRIGUES et al., 2011).

Neste trabalho, o bio-óleo da pirólise rápida da madeira de *Eucalyptus sp.* será estudado como precursor de materiais carbonosos, especificamente fibra de carbono.

As fibras de carbono são materiais bastante atraentes por suas propriedades físicas, elevada resistência mecânica, leveza, boa resistência química e a altas temperaturas, sendo bastante utilizado desde a fabricação de estrutura interna de

aviões, para fins espaciais, automóveis luxuosos, como também artigos esportivos. A matéria-prima para produtos de fibra de carbono são a poliacrilonitrila (PAN), através da polimerização da acrilonitrila e piche mesofásico, proveniente de piche comum misturado com alcatrão residual do carvão mineral. São matérias-primas de origem fóssil e seu processamento apresenta um custo relativamente elevado.

Na produção de carvão de madeira são gerados gases que podem ser condensados para produzir um líquido oleoso chamado de alcatrão de madeira. Visto o potencial de fonte de carbono deste líquido oleoso, trabalhos foram conduzidos por Prauchner et al. (2005a) para fabricação de fibra de carbono.

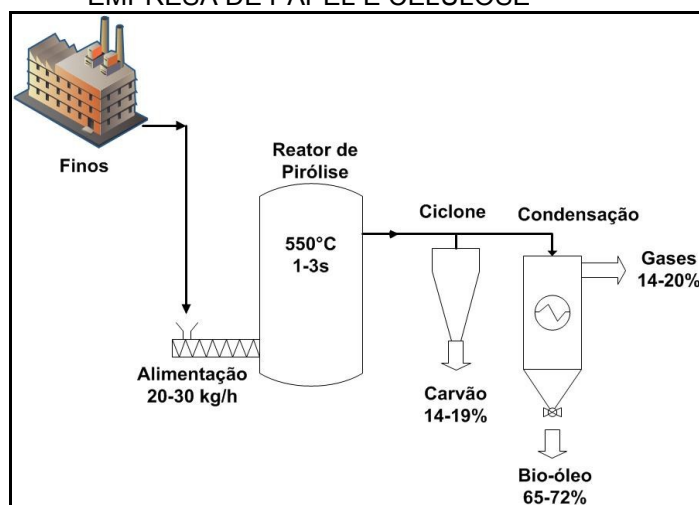
Outro material bastante promissor é a lignina, subproduto das indústrias de papel e celulose. Muitos estudos têm sido conduzidos com fibras de carbono à base de lignina com o objetivo de baratear o custo de produção da fibra de carbono. No entanto, não foi encontrado nenhum trabalho na literatura de manufatura de fibra de carbono a partir do bio-óleo especificamente da pirólise rápida e através de tratamentos térmicos. Qin e Kadla (2012) apenas conduziram estudos de fibra de carbono a partir da lignina pirolítica, que é uma fração retirada através de métodos de lavagem e separação do bio-óleo de pirólise rápida.

1.1 JUSTIFICATIVA

Este trabalho foi desenvolvido em parceria da Embrapa Florestas com a empresa Suzano Papel e Celulose através do projeto “Biorrefinaria em Escala Piloto por Rota Térmica a Partir de Biomassa do Setor Florestal”.

A empresa Suzano Papel e Celulose possui em suas dependências uma planta piloto de pirólise rápida obtida da Bioware - Desenvolvimento de Tecnologia em Energia e Meio Ambiente Ltda. A FIGURA 1 esquematiza a planta de pirólise rápida e a origem da matéria-prima do processo para obter bio-óleo.

FIGURA 1 – ESQUEMA DE UMA PLANTA DE PIRÓLISE RÁPIDA INSTALADA EM EMPRESA DE PAPEL E CELULOSE



FONTE: adaptado de BRIDGWATER et al. (1999).

O processo de pirólise rápida, visa a produção de fração líquida em maior quantidade a partir de uma biomassa qualquer. Ao contrário da pirólise lenta, popularmente denominado produção de carvão, e onde os gases condensáveis, são reaproveitados, a pirólise rápida objetiva densificar a energia contida na biomassa em fração líquida diretamente pelo resfriamento dos gases gerados no processo. O objetivo principal deste trabalho é propor um material carbonoso desta fração líquida, o bio-óleo, através de diferentes tratamentos térmicos. Não foi encontrado na literatura trabalhos de manufatura de fibras de carbono a partir do bio-óleo da pirólise rápida especificamente.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal foi converter o bio-óleo de pirólise rápida em fibras de carbono.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Caracterizar o bio-óleo como precursor para obtenção de fibra de carbono por meio da análise química elementar.
- Identificar as variáveis do tratamento térmico do bio-óleo em função da qualidade do piche obtido.

- c) Caracterizar o material carbonoso após processo de fiação, do bio-óleo cru e do bio-óleo aditivado com lignina kraft em pó e álcool furfúrico.
- d) Identificar a reestruturação dos grupos funcionais e estrutura molecular após cada tratamento térmico de polimerização, estabilização oxidativa e carbonização, como também análise química elementar, morfologia e cristalinidade.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No Capítulo 1 está descrita a introdução deste trabalho como também a justificativa e os objetivos. O Capítulo 2 é uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos de reações no processo de pirólise e degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina, componentes majoritários da biomassa. Como o objetivo do trabalho é obter um material carbonoso a partir de fontes renováveis, estão descritos ainda neste capítulo os principais precursores da fibra de carbono como também seus processos de obtenção. Já existem alguns estudos sobre fibra de carbono a partir da lignina pura que também estão descritos no capítulo e poucos trabalhos sobre fibra de carbono a partir de alcatrão de madeira. O Capítulo 3 descreve toda a metodologia e os equipamentos utilizados nas análises. No Capítulo 4 são mostrados os resultados e respectivas discussões através de gráficos e figuras. O Capítulo 5 descreve as conclusões e o Capítulo 6 descreve algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIORREFINARIA – CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

Uma biorrefinaria tem praticamente a mesma função que uma refinaria de petróleo bruto, produz vários combustíveis e produtos a partir de uma mesma matéria-prima. Diferente de uma refinaria de petróleo, a biorrefinaria consiste na integração de processos e equipamentos que realizam a conversão da biomassa em energia e produtos químicos de valor agregado, com mínima geração de resíduos e emissões gasosas (DEMIRBAS, 2009).

Uma variedade de produtos químicos pode ser obtida em uma biorrefinaria de acordo com os componentes químicos do material de partida. O conceito de biorrefinaria pode ser aplicado em fábricas de produção de biocombustíveis de primeira geração, bem como indústrias de papel e celulose e alimentícia (HAYES, 2009).

Existem diferentes rotas térmicas de conversão da biomassa em produtos de valor agregado inseridos no conceito de biorrefinaria. As principais técnicas de conversão térmica são pirólise, gaseificação e liquefação. A pirólise é a reação química fundamental, precursora da gaseificação e da combustão. Pirólise é definida como alterações químicas que ocorrem quando calor é aplicado a um material combustível na ausência de oxigênio. A gaseificação é uma combustão parcial. Os produtos gerados são gás e carvão numa primeira fase e depois ocorre redução desses gases em CO_2 e H_2O , e do carvão em CO e H_2 . Metano e hidrocarbonetos superiores também são gerados. O método convencional de pirólise ocorre a uma taxa lenta de aquecimento. Produtos sólidos, líquidos e gasosos são gerados em frações significativas. A produção de carvão é associada ao processo de pirólise lenta. Já a pirólise rápida com produção de alcatrão a baixas temperaturas (400°C - 500°C) e gás a elevadas temperaturas (DEMIRBAS, 2009).

2.2 PIRÓLISE

O processo de pirólise é uma transformação química de uma biomassa qualquer. Os parâmetros de temperatura e tempo de residência da biomassa podem ser controlados de forma bastante variada e depende diretamente do produto final desejado, como pode ser visto na TABELA 1.

TABELA 1 – PRODUTOS E CONDIÇÕES DOS TIPOS DE PIRÓLISE

Degradação térmica	Tempo de residência (s)	Temperatura mais elevada (°C)	Carvão (%)	Líquidos (%)	Gases (%)
Pirólise lenta	200	330	32-38	28-32	25-29
	90	480	26-32	27-34	33-37
	30	680	22-28	23-29	40-48
Pirólise rápida	5	430	22-27	53-39	12-16
	3	530	14-19	65-72	14-20
	1	680	9-13	64-71	17-24
Gaseificação	1500	980	8-12	4-7	81-88

FONTE: adaptado de DEMIRBAS (2009).

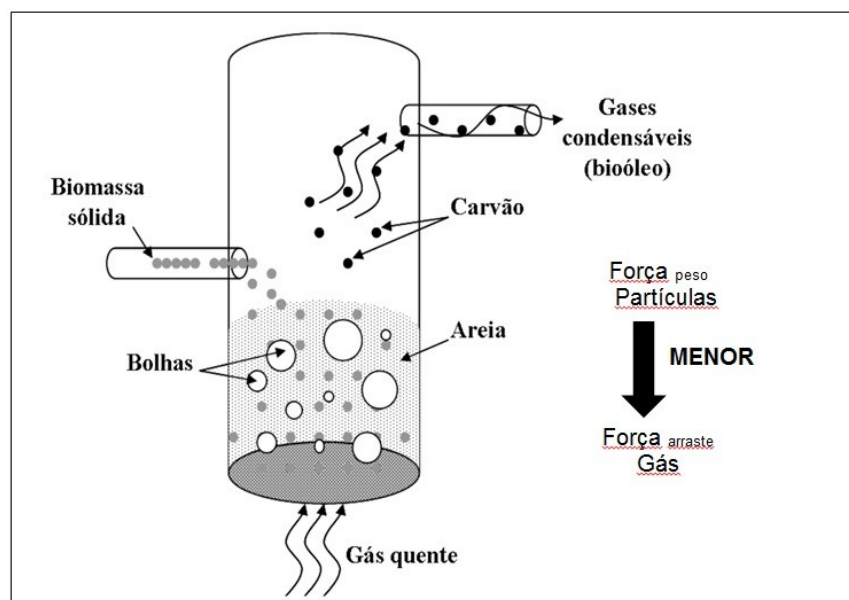
No processo de pirólise rápida são necessárias elevadas taxas de aquecimento (10^3°C/s - 10^5°C/s) e elevadas taxas de transferência de calor para a partícula de biomassa, já que esta possui baixa condutividade térmica. Por isso, a biomassa que será alimentada deverá ser fina o suficiente, geralmente menor que 2mm - 3mm. A temperatura deve ser controlada por volta de 500°C para maximizar o rendimento de produto líquido. Para minimizar reações secundárias é importante um curto tempo de residência dos vapores quentes da biomassa, geralmente menor que 2s, rápida remoção do carvão para minimizar o craqueamento dos vapores e rápido resfriamento dos vapores gerados para obter bio-óleo. O resultado final é um rendimento de cerca de 70% de bio-óleo (HAYES, 2009; MEIER et al., 2013; KAN et al., 2016).

2.2.1 Reator de leito fluidizado

O funcionamento de um reator de leito fluidizado borbulhante consiste na passagem de um gás através do leito formado pelo material particulado, neste caso areia e biomassa. A velocidade do gás de arraste deve ser maior que a velocidade mínima de fluidização, ou seja, a força peso das partículas deve ser menor que a força de arraste do gás. Neste processo as partículas passam a se comportar como um líquido e surgem duas fases, uma gasosa formada por bolhas de gás e outra em emulsão, formada pelo gás junto com o material particulado fluidizado (RODRIGUES et al., 2011). Este tipo de configuração resulta em bons rendimentos líquidos e

elevada transferência de calor. A FIGURA 2 esquematiza o funcionamento do reator de leito fluidizado borbulhante.

FIGURA 2 - REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE



FONTE: adaptado de RODRIGUES et al. (2013).

Os tipos de transferência de calor em reatores de leito fluidizado são: 1) meio de transferência de calor entre as partículas gasosas e sólidas, e 2) meio de transferência de calor para a biomassa pirolisada. O meio de transferência de calor em reator de leito fluidizado consiste em 90 % do processo por condução, 9 % por convecção e 1 % por radiação. O reator de leito fluidizado tem como característica principal a configuração simples. As vantagens são elevadas taxas de transferência de calor e fornecimento de calor diretamente para o gás de fluidização; e desvantagens são abrasão limitada do carvão, tamanho de partícula alimentada na menor dimensão possível, sendo o ideal menor que 2 mm (BRIDGWATER, 1999). Portanto se a biomassa não está disponível nestas dimensões faz-se necessário um pré-tratamento mecânico para redução das dimensões da biomassa. A biomassa possui baixa condutividade térmica, por isso resulta em baixas taxas de aquecimento através de partículas maiores que levam ao aumento da formação de carvão. O carvão aquecido é um catalisador, portanto, deve ser removido rapidamente do reator para evitar contato com os gases da pirólise.

2.2.2 Bio-óleo da pirólise rápida

O bio-óleo é um líquido viscoso que apresenta cor marrom-escura, e sua composição elementar é semelhante à da biomassa do insumo. A quantidade de água no bio-óleo forma uma mistura estável de uma única fase e varia entre 15 % a 30 % em peso. Esta água é resultante da própria umidade da biomassa e também é formada durante o processo de pirólise. A presença de água no bio-óleo reduz a viscosidade, o poder calorífico e melhora a estabilidade. O bio-óleo é parcialmente solúvel em água, é miscível em metanol, acetona e outros solventes polares, mas totalmente imiscível em óleos derivados do petróleo. Todas estas características são devido ao elevado teor de oxigênio (35% - 40% em peso), semelhante à biomassa. Além do teor de oxigênio elevado, o pH do bio-óleo é ácido, por volta de 2 a 3,7. Isto se deve a quantidade presente de ácidos carboxílicos (MEIER et al., 2013; KAN et al., 2016).

O bio-óleo tem potencial para substituir óleos de origem fóssil para geração de eletricidade em máquinas estacionárias, ou pode ser utilizado para produção de variados produtos na indústria química. Como por exemplo, na fabricação de resinas, espumas poliuretanas, adesivos, borrachas, materiais isolantes, preservantes de madeiras, e ainda como substituto de fenol petroquímico na formulação de resinas fenol-formaldeído. Neste caso pode ser utilizado em até 50% em massa (GÓMEZ et al., 2008, MEIER et al., 2013; NO, 2014; GOLLAKOTA et al., 2016). Outra vantagem do bio-óleo é a facilidade no seu transporte e armazenagem (BRIDGWATER et al., 1999).

Independente da fonte de biomassa, a constituição do bio-óleo é bastante variada. Estão presentes no bio-óleo diversos grupos orgânicos como ácidos (acético e propanoico), álcoois (metanol, etilenoglicol, etanol), cetonas (acetona e acetol), aldeídos (acetaldeído, formaldeído, glioxal, glicolaldeído), além de açúcares, furanos, fenóis e guaiacóis. A variedade da composição do bio-óleo é resultante de reações de despolimerização e fragmentação dos compostos principais da biomassa, celulose, hemicelulose e lignina. Os compostos fenólicos, guaiacóis e siringóis são formados a partir da lignina. Já os açúcares e furanos são resultantes da degradação da celulose e hemicelulose. A decomposição de todos estes produtos é o que resulta na formação de ésteres, ácidos, álcoois, cetonas e aldeídos (JACOBSON et al., 2013).

2.3 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

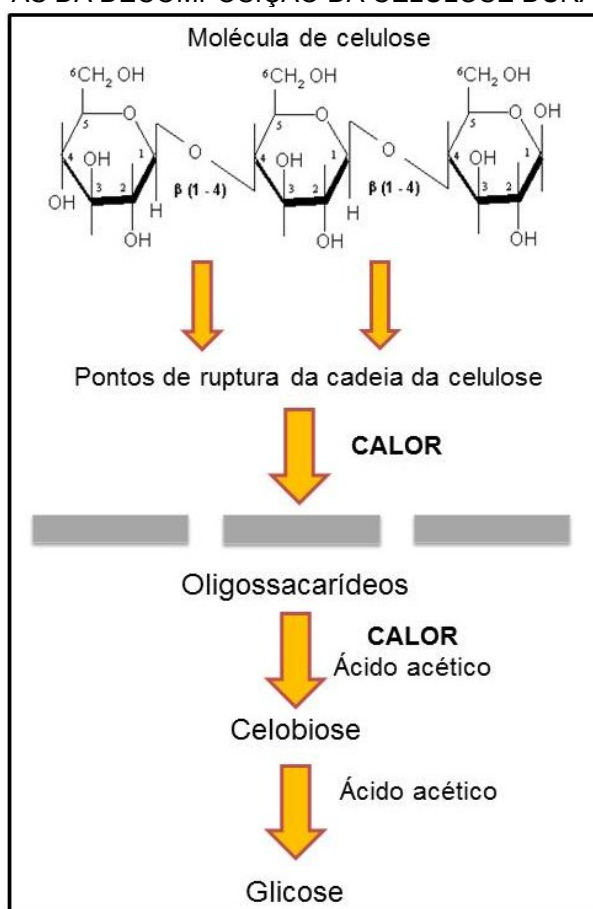
Do ponto de vista cinético, a pirólise da biomassa é um processo complexo condicionado a fatores como:

- ✓ Composição variada (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos);
- ✓ Cada componente é uma macromolécula que se degrada de maneira muito complexa;
- ✓ Os produtos são resultados de múltiplas reações paralelas, consecutivas e competitivas;
- ✓ Os produtos de degradação reagem entre si por meio de reações secundárias (GÓMEZ et al., 2008).

A celulose é o componente da parede celular dos vegetais e o composto mais abundante na natureza. Apresenta praticamente a mesma estrutura em qualquer biomassa. É um polímero linear de unidades de monômeros de celobiose constituído de duas unidades de β -glucopiranosose (COLLARD e BLIN, 2014).

Numa primeira etapa da pirólise, a cadeia que compõe a macromolécula da celulose sofre mudanças que começam com a ruptura de ligações glicosídicas, responsáveis pela união entre os resíduos de anidroglicose. Neste processo de despolimerização aparecem os primeiros fragmentos da molécula original, os oligossacarídeos. Os ácidos carboxílicos, provenientes da termoconversão da biomassa, aceleram o processo de despolimerização, especialmente o ácido acético, chegando até os fragmentos menores de celobiose e finalmente à glicose (FIGURA 3). A levoglucosana, um anidro-açúcar é formado pela perda de água intramolecular da glicose (GÓMEZ et al., 2008).

FIGURA 3 – ETAPAS DA DECOMPOSIÇÃO DA CELULOSE DURANTE A PIRÓLISE



FONTE: adaptado de GÓMEZ et al. (2008).

A hemicelulose, também conhecida como pentoses são polímeros constituídos de monossacarídeos de cinco átomos de carbono. O componente mais presente nas pentoses é o xilano, formado por unidades de anidroxilose. A formação de metanol, ácido fórmico e ácido acético ocorre no início das reações de fragmentação da xilose (COLLARD e BLIN, 2014).

Furanos também são formados a partir da degradação térmica de hexoses e pentoses resultante de reações de despolimerização. A rápida despolimerização da hemicelulose leva a formação de diferentes grupos funcionais e muitos compostos intermediários instáveis. Estas moléculas sofrem desidratação, fragmentação e reações secundárias de onde se formam quantidades significativas de H₂O, CO₂ e CO (COLLARD e BLIN, 2014).

Interações entre hemicelulose e lignina durante a pirólise promove a produção de derivados de fenóis da lignina, o que dificulta a geração de hidrocarbonetos. A lignina também interage com a celulose de maneira que a lignina dificulta a polimerização de levoglucosanas da celulose, reduzindo a formação do

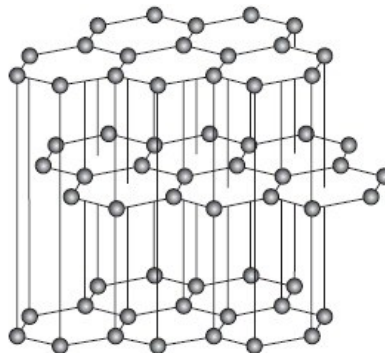
carvão. Já as interações entre celulose e hemicelulose tem um efeito menor na distribuição dos produtos da pirólise (KAN et al., 2016).

A instabilidade da cadeia propil da estrutura da lignina e algumas ligações entre unidades monoméricas e substituintes metoxi dos anéis aromáticos desencadeiam reações onde ocorre liberação de compostos voláteis. Mais algumas outras reações se reestruturam e surgem estruturas aromáticas policíclicas que resultam na formação do carvão. A despolimerização consiste na diminuição do grau de polimerização das cadeias até a volatilização dos compostos da biomassa. Reações de fragmentação resultam na formação de gases incondensáveis e diversos compostos orgânicos de cadeias pequenas (COLLARD e BLIN, 2014).

2.4 MATERIAIS CARBONOSOS

Fibra de carbono é um material constituído de camadas de planos de hexágonos de carbono, que é uma estrutura característica do grafite, como pode ser visualizado na FIGURA 4.

FIGURA 4 – ESTRUTURA GRAFÍTICA DE MATERIAS CARBONOSOS



A fibra de carbono de poliacrilonitrila (PAN) consiste de longas cadeias de moléculas de grafeno dispostas no formato hexagonal. Este arranjo ao longo do eixo confere a fibra de carbono um elevado módulo e resistência. Uma fibra comercial é constituída de cerca de 90 - 92 % de carbono (RAMASUBRAMANIAN, 2013).

2.4.1 Fibra de Carbono de Poliacrilonitrila (PAN)

Para fabricar materiais carbonosos ou fibra de carbono a partir do bio-óleo de pirólise rápida é necessário conhecer primeiro como é a manufatura de fibras de carbono e quais são seus precursores principais.

A atração pelos compósitos poliméricos de fibra de carbono justifica-se por suas conhecidas e excelentes propriedades físicas e mecânicas. Materiais que possuem em sua composição fibras de carbono são leves, resistentes fisicamente e termicamente e, rígidos (BATCHELOR et al., 2016).

A fibra de carbono pode ser preparada a partir de várias matérias-primas:

- a) Gases: metano, etano e benzeno;
- b) Polímeros: celulose – Rayon, poliacrilonitrila – PAN, cloreto de polivinila, resina fenólica; e
- c) Piches: isotrópico e mesofásico, classificados como fibras de carbono para fins gerais (GPCF – sigla em inglês) e fibras de carbono de alto desempenho (HPCF – sigla em inglês) respectivamente (ALCAÑIZ-MONGE et al., 1997; YANG et al., 2000).

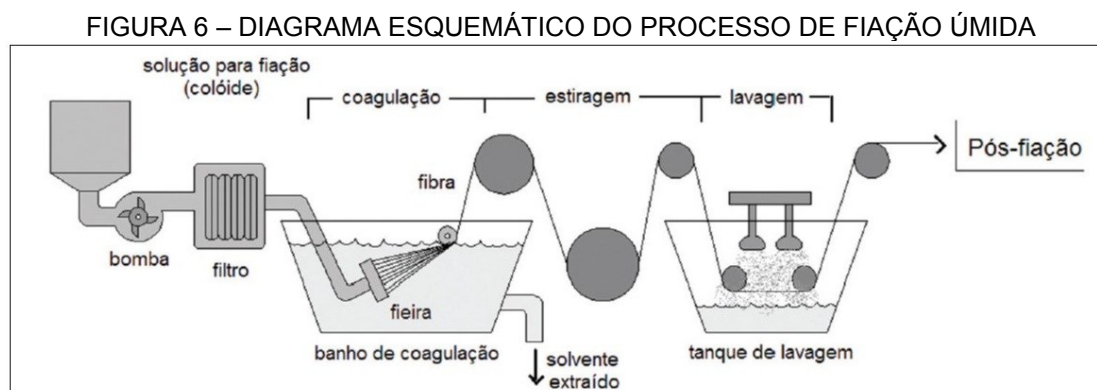
A poliacrilonitrila (PAN) é o precursor de fibra de carbono mais utilizado atualmente. Embora, piche e Rayon também são utilizados como precursores de fibra de carbono (NEWCOMB, 2016). Diferentes precursores requerem diferentes técnicas de processamento, mas as características essenciais são muito semelhantes (HUANG, 2009).

Piches são precursores com certa vantagem, como baixo custo, maior rendimento e alto grau de orientação se comparado com PAN. Piches de petróleo e de carvão são de estrutura isotrópica. A maneira mais comum de produzir fibra de carbono de alto desempenho é com piche anisotrópico, como o piche mesofásico (HUANG, 2009).

PAN é um precursor não grafitizável, mas mesmo assim, os termos grafite e grafitização têm sido amplamente utilizados como referência a esta classe de fibra de carbono (MORGAN, 2005).

O processo consiste inicialmente na reação de polimerização por adição da acrilonitrila (AN) conforme ilustrado na FIGURA 5.

A fiação úmida (FIGURA 6) é o processo de extrusão da solução polimérica através da passagem por um banho de coagulação. Este banho de coagulação consiste de uma solução de um solvente com um não solvente.

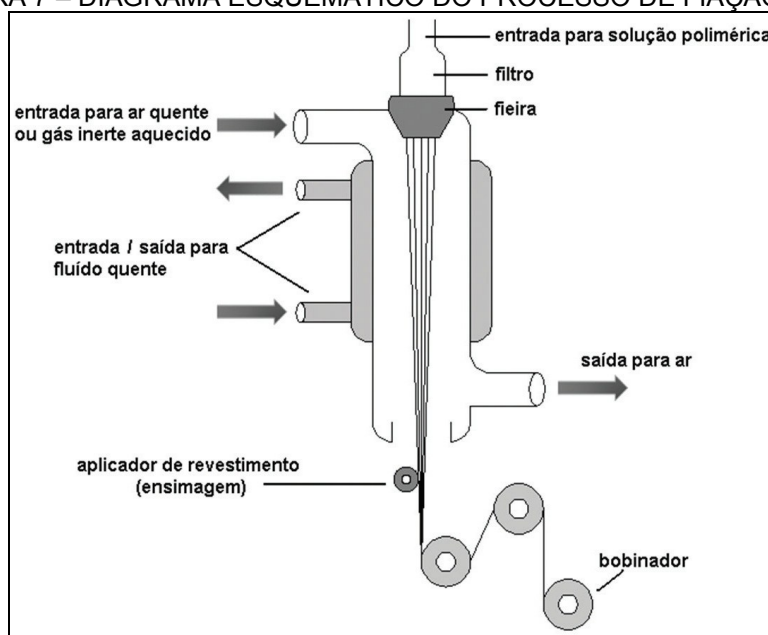


FONTE: BRITO JÚNIOR et al. (2013).

Os solventes mais utilizados são dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAC), tiocenato de sódio (NaSCN) ou a misturas destes. A solução é filtrada e bombeada para fieiras imersas em banhos de coagulação. As fibras se consolidam quando o solvente se difunde para longe do precursor e ocorre difusão do coagulante na fibra. A temperatura do banho de coagulação tem uma influência considerável no processo de coagulação. É a temperatura que controla a transferência de massa e a difusão do solvente e do não solvente (MARADUR et al., 2012). No banho de coagulação, as fibras estão sob tensão com o objetivo de atingir alinhamento molecular. As fibras coaguladas são lavadas e submetidas a mais uma etapa de alongamento, em vapor, para remover o excesso de solvente e aumentar a orientação molecular (HUANG, 2009).

Na fiação seca (FIGURA 7) o solvente é evaporado na fieira pela passagem de um gás de arraste contracorrente ou concorrente. Este gás é aquecido e inerte, geralmente nitrogênio (N_2) ou ar quente. Ocorre a precipitação na forma de fibras da solução polimérica. A temperatura do gás de arraste encontra-se acima do ponto de ebulição do solvente, a fim de assegurar a rápida evaporação. O solvente evaporado é recuperado por destilação junto com o gás. Este processo, no entanto, não garante total remoção do solvente das fibras, o que pode provocar uma inibição da orientação molecular e conseqüentemente interferir nas propriedades da fibra resultante, como tenacidade (BRITO JÚNIOR et al., 2013).

FIGURA 7 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE FIAÇÃO SECA



FONTE: BRITO JÚNIOR et al. (2013).

2.4.2 Estabilização oxidativa das Fibras PAN

As fibras precursoras são estabilizadas em ar através de oxidação a temperatura entre 200°C - 400°C. Durante a estabilização ocorre uma transformação da estrutura linear da macromolécula de PAN para estrutura cíclica em escada. Isto ocorre através da reação de ciclização por volta de 280°C, seguida de reações de desidrogenação e oxidação. O processo de estabilização é crucial para a formação da estrutura em camadas de grafite ordenado (RAMASUBRAMANIAN, 2013; HAMEED et al., 2016).

A estabilização é uma reação exotérmica e por isso as taxas de aquecimento devem ser controladas. Uma taxa elevada de aquecimento em curto período de tempo promove baixo rendimento em carbono e introduz defeitos na fibra de carbono. Baixas taxas de aquecimento são preferíveis, pois permitem a completa difusão do oxigênio em toda a extensão da fibra e para que o material não entre em fusão na etapa posterior de carbonização em temperaturas iguais ou maiores que 1000°C. A presença do oxigênio acelera as reações de ciclização e a formação da reticulação entre cadeias poliméricas lineares. Na maioria dos casos o processo de estabilização é o controle da difusão de oxigênio por toda a estrutura do precursor da fibra. A cinética da reação pode ser alterada por alguns fatores como: composição química do precursor da fibra, estrutura, morfologia e diâmetro da fibra,

temperaturas de estabilização e o próprio ambiente (MORGAN, 2005; HUANG, 2009).

Mathur et al. (1992) observaram que a liberação de calor na PAN ocorre em cerca de 200°C e atinge um pico em 265°C em análises realizadas em DSC (*Diferencial Scanning Calorimetry*). Normalmente a estabilização é efetuada no máximo a 270°C.

Hameed et al. (2016) observaram picos exotérmicos em análises com DSC de precursor PAN de fibra de carbono na temperatura de 225°C atingindo máxima intensidade em 285°C. Este evento exotérmico é atribuído a reações de ciclização, desidrogenação e oxidação. O pico exotérmico resultante nas fibras oxidadas sofreu uma diminuição, devido à redução de grupos nitrílicos que não reagiram. As fibras carbonizadas apresentaram um pequeno pico, ou seja, liberação muito baixa de calor, resultante da PAN incompletamente ciclizada.

Durante o período inicial da estabilização, a parte mais externa da fibra se estabiliza e atua como uma barreira para a parte interna. Isso dificulta a difusão de O₂ e surge uma morfologia de duas zonas. Por isso, quanto menor o diâmetro da fibra mais uniforme será a estabilização.

Como a estabilização oxidativa é um gargalo na produção de fibras de carbono, engenheiros da ORNL (OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY) estudaram novos métodos para rápida estabilização dos precursores de fibra de PAN. O maior desafio é reduzir as duas zonas da morfologia que surgem na estabilização. Foi conseguido um tempo 2 a 3 vezes mais rápido de estabilização oxidativa utilizando um processo a frio de plasma a pressão atmosférica, além do sucesso na oxidação do núcleo da fibra (PAULAUSKAS, 2010).

2.4.3 Carbonização

Um incremento na densidade das fibras é observado na etapa posterior de estabilização e carbonização devido à formação de estrutura escada e da compactação adicional dessas estruturas com as ligações reticuladas intermoleculares entre as estruturas escada (HAMEED et al., 2016).

As fibras de PAN depois de estabilizadas são submetidas à temperatura entre 1200°C – 1500°C em atmosfera inerte, para remoção de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e outros elementos que não seja carbono. Durante a fase inicial da

carbonização, entre 400°C – 500°C, os grupos hidroxila presentes na cadeia sofrem reticulação e reações de condensação reorganizam a estrutura cíclica para formar um polímero escada. Estas reações são seguidas de desidrogenação (400°C – 600°C) e denitrogenação (600°C – 1200°C) para formar a estrutura do tipo grafite seguida de encolhimento em até 20 %. Estas fibras podem ainda ser submetidas a um processo de grafitação, com o objetivo de alcançar um maior teor de carbono e módulo de elasticidade na direção da fibra. Neste processo a temperatura de tratamento alcança até 3000°C. Na etapa da estabilização a orientação das moléculas é mantida pela forte ligação de hidrogênio intermolecular e a rigidez da estrutura escada (HUANG, 2009; RAMASUBRAMANIAN, 2013).

2.5 FIBRA DE CARBONO DE PICHE DE PETRÓLEO

Os piches podem conter mais que 80 % de carbono. O piche natural é produzido pela destilação do petróleo ou carvão. Já os piches sintéticos são produzidos por pirólise de polímeros. As vantagens do precursor de fibras de carbono de piches são baixo custo do material, elevado rendimento na carbonização e elevado grau de orientação se comparado com PAN. Mas o custo de processamento é elevado, pois para produzir fibra de carbono de alto desempenho a partir de piches é necessário primeiro purificá-lo. No processo de fiação por fusão o piche isotrópico deve ser submetido a estiramento quente, um processo de custo elevado. Para transformação do piche de estrutura isotrópica para estrutura mesofásica são necessárias muitas horas ou dias de tratamento térmico (HUANG, 2009).

O piche mesofásico contém uma quantidade de fase cristalina e uma fase isotrópica. Pode ser obtido por aquecimento do petróleo ou carvão, em atmosfera inerte a 350°C - 500°C. O aquecimento é necessário para obtenção da fase mesofásica no piche isotrópico. No estado inicial de formação da mesofase, esferas anisotrópicas com camadas de moléculas orientadas são alinhadas na mesma direção e se formam no piche quando é aquecido em atmosfera inerte. Quando o calor é aplicado continuamente as esferas aumentam de tamanho e se fundem. O tamanho do domínio das moléculas alinhadas é influenciado pelo aumento da taxa de viscosidade e a composição do piche (HUANG, 2009).

O teor de mesofase no piche influencia na temperatura da fiação. Por isso é necessário otimizar a quantidade de mesofase como também o peso molecular para o processo de fiação por fusão. Um piche com elevado teor de mesofase requer uma temperatura de fiação mais alta. Mas, em temperaturas maiores, a mesofase pode ser decomposta ou pode ocorrer reticulação, na presença de ar e num curto espaço de tempo. Como consequência o tempo de tratamento do filamento é reduzido. A capacidade de fiação do piche também se torna reduzida quando a temperatura do ponto de amolecimento é aumentada ou o conteúdo de mesofase é melhorado, pois são introduzidas partículas sólidas no piche. Por outro lado, uma quantidade mais elevada de mesofase eleva a temperatura de amolecimento, e temperaturas mais altas são necessários para a fase de oxidação. Para caracterizar o teor de mesofase em piches são utilizados conteúdos insolúveis de piridina ou quinolina (HUANG, 2009).

Na etapa da oxidação, assim como na PAN, a fibra se torna infusível a elevadas temperaturas para a etapa posterior de carbonização. Para piches, a temperatura de oxidação deve ser menor que a temperatura do ponto de amolecimento para manter a estrutura orientada.

Em piches sintéticos mesofásicos, o mecanismo de oxidação é representado eficientemente em estruturas químicas que contém ambos carbono aromático e alifático, junto com hidrogênio aromático e do metileno. Este mecanismo representado apenas por um rápido ganho de peso é acompanhado pela formação de cetonas, perda de hidrogênio de metileno e formação de água. Mas, também se leva em conta a subsequente produção de aldeídos, ácidos carboxílicos, e derivados destes os ésteres e anidridos. Uma perda de peso também é observada e a causa é o longo tempo de oxidação confirmado pela produção de dióxido de carbono e monóxido de carbono. As ligações cruzadas oxigenadas que se formam entre as moléculas do piche associadas com reduzida produção de oligômeros durante a carbonização são essenciais, pois elevam o rendimento de coque, o que reduz a fusibilidade. Mesmo assim, a proposta da continuação do processo de oxidação em níveis elevados é diminuir ainda mais a concentração de alifáticos não carbonizáveis restantes que podem ser quebrados para formar oligômeros durante a carbonização (DRBOHLAV E STEVENSON, 1995b).

2.6 FIBRA DE CARBONO DE LIGNINA

A lignina é um polímero poliaromático constituída de unidades fenilpropano. Ultimamente a lignina tem sido estudada como um precursor de fibra de carbono, pois, naturalmente a lignina é constituída de compostos fenólicos e possui elevado teor de carbono. Como a lignina é um subproduto da produção de papel e celulose e de etanol, pode ser considerado um precursor de baixo custo e renovável (HUANG, 2009).

2.6.1 Lignina pirolítica

A lignina pirolítica é a fração insolúvel em água do bio-óleo oriundo da pirólise rápida (QU et al., 2016).

Qin e Kadla (2012) isolaram a lignina pirolítica do bio-óleo de pirólise rápida de madeira de folhosas. A lignina pirolítica foi submetida a fiação por fusão a uma temperatura menor que outros tipos de lignina utilizados pelos mesmos autores. Isso se deve ao maior conteúdo de componentes de menor massa molar. As ligninas estudadas além da pirolítica foram Alcell e kraft. Foi necessário um tratamento térmico antes da extrusão, para remoção de compostos voláteis de baixa massa molar. Ligninas kraft e Alcell foram pré-tratadas a 160°C durante 30 min, enquanto que a lignina pirolítica durante 1 hora. Foi utilizada uma pressão de 30 KPa. A termoestabilização é geralmente conduzida em ar atmosférico e sob tensionamento durante esta etapa na produção de fibras de carbono. Os autores utilizaram uma taxa de aquecimento de 0,5°C min⁻¹ até 250°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. A etapa posterior de carbonização até 1000°C foi conduzida a uma taxa de 3°C min⁻¹.

Qu et al. (2016) também trabalharam com lignina pirolítica. Primeiramente a lignina pirolítica foi lavada com tolueno e depois aquecida a 90°C para remoção de voláteis. Após esses processos, foi submetida a uma repolimerização através de tratamento térmico a 105°C por 2 horas. O ácido sulfúrico foi utilizado como catalizador da reação. O objetivo da repolimerização foi aumentar a temperatura de transição vítrea e melhorar a estabilidade térmica do precursor de fibra de carbono. Através da análise em DSC foi encontrada uma temperatura de transição vítrea de 101°C. A temperatura de fiação foi 115°C. Estabilização oxidativa foi conduzida a

uma taxa de $0,3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280°C e mantido por 1 hora. A carbonização a 1000°C foi realizada sob atmosfera de argônio, a uma taxa de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e mantido por 1 hora.

2.6.2 Lignina Organosolv e com aditivos

No processo Organosolv são utilizados solventes orgânicos para remover a lignina. Os mais comuns são o etanol, metanol e ácido acético (SOUTO et al., 2015).

Kadla et al. (2002) estudaram fibras de carbono de lignina do processo Organosolv/Alcell, lignina kraft de madeira de coníferas e de madeira de folhosas com diferentes misturas de óxido de polietileno (PEO). Lignina Organosolv e de madeira de folhosas formaram fibras a temperaturas acima de 140°C e 200°C , respectivamente. A lignina de madeira de coníferas carbonizou nestas temperaturas. Isto ocorreu por causa da maior presença de estruturas mais reticuladas e condensadas de aril-éter na lignina de madeira de coníferas que na madeira de folhosas. Estruturas condensadas de aril-éter possuem baixa mobilidade térmica. Já a fiabilidade das diferentes proporções testadas de lignina/PEO foi melhor que lignina pura de madeira de folhosa e lignina Organosolv.

Para tornar a fibra infusível para carbonização a 1000°C é necessário um processo de termoestabilização a uma determinada taxa de aquecimento. Neste estudo conduzido por Kadla et al. (2002) as fibras estáveis dependeram das condições da termoestabilização e da quantidade adicionada de óxido de polietileno (PEO). As fibras de lignina das misturas de Organosolv/PEO não foram estabilizadas e grudaram umas nas outras a uma taxa de aquecimento acima de $0,2^{\circ}\text{C/min}$. Já as fibras de lignina kraft de madeira de folhosas se estabilizaram termicamente a uma taxa de 2°C/min sem fusão entre si.

Sobre o diâmetro das fibras obtidas, os autores afirmam ter encontrado um valor relativamente elevado, cerca de $30\ \mu\text{m}$ - $55\ \mu\text{m}$, devido às limitações do equipamento como tamanho da fieira e taxa de bobinamento.

Na comparação do rendimento em cada etapa na produção de fibras de carbono para o piche de carvão e lignina, os autores observaram que o que diferencia o rendimento no pré-tratamento é a composição química de cada um. O pré-tratamento é necessário para remoção de frações leves antes da fiação e a lignina apresenta uma quantidade muito menor de componentes de baixo ponto de

fusão, por isso o rendimento no pré-tratamento de lignina é maior que no piche de carvão, 99 % e 40 %, respectivamente (KADLA et al., 2002).

Na estabilização oxidativa da lignina os redimentos são ligeiramente mais baixos que o piche de carvão. Durante a estabilização oxidativa ocorre formação de pontes de hidrogênio infusíveis e reticulações no piche que são análogos à lignina. Mas, estas reações necessitam que os componentes alquilo do piche sejam oxidadas primeiro antes das reações de desidrogenação e ciclização, desse modo o peso aumenta. Na lignina, as cadeias laterais já estão oxidadas e as reações que ocorrem são de condensação, que liberam água e, assim o peso diminui. Uma vez que reticulações são facilitadas através dos radicais oxigenados da lignina. Na etapa de carbonização, no entanto, as perdas de massa são bastante significativas. Enquanto que no piche de carvão ocorre cerca de 20 % de perda de massa, na lignina kraft de madeira de folhosas ocorre uma perda de 48 % - 51 % em massa (KADLA et al., 2002).

Em outro estudo conduzido pelos mesmos pesquisadores foram utilizadas misturas de lignina kraft de madeira de folhosas com polímeros sintéticos, como polietilenotereftalato (PET) e polipropileno (PP). Os autores sugeriram eliminar a etapa da termoestabilização para fibras de lignina, pois reações de auto-oxidação ocorreriam na carbonização. Mas, os resultados mostraram que estas reações não são suficientes para elevação da temperatura de transição vítrea. Durante a termoestabilização ocorrem reações que aumentam a temperatura de transição vítrea. Por isso, a taxa de aquecimento na etapa de termoestabilização deve ser lenta o suficiente para que a temperatura de transição vítrea seja maior que a temperatura da estabilização das fibras. A temperatura da transição vítrea não é somente afetada pela massa molecular mas também pela oxidação dos grupos funcionais da estrutura química do material tratado (KUBO e KADLA, 2005).

Kubo et al. (1998) trabalharam também com lignina de madeiras de coníferas e folhosas, obtidas por extração com ácido acético. Ligninas de madeira de coníferas obtidas com ácido acético tiveram os voláteis e frações infusíveis removidos. As ligninas de madeira de folhosas não necessitaram de tratamento para remoção de voláteis. Lignina acetilada de madeira de coníferas e de folhosas foram submetidas ao processo de fiação por fusão nas temperaturas de 350°C - 370°C e 210°C, respectivamente, e a uma velocidade de 140 m min⁻¹. A etapa de estabilização poderia ser omitida pois a lignina já possui estrutura molecular

oxigenada. Mas, quando as fibras de lignina acetilada de madeira de folhosas foram carbonizadas diretamente, se fundiram e grudaram umas nas outras tornando o processo de estabilização indispensável. A estabilização das fibras da lignina acetilada de madeira de folhosas foi em ar, a uma taxa de $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a uma temperatura de 250°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. Enquanto que as fibras de lignina acetilada de madeira de coníferas foram diretamente carbonizadas a uma taxa de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1000°C sob fluxo de nitrogênio.

Mainka et al. (2015) estudaram a produção de fibra de carbono a partir de lignina em escala laboratorial. Para o processo de fiação, primeiramente a lignina foi lavada e seca e posteriormente transformada em pellets. Em seguida, os pellets foram fiados por fusão, estabilizados e carbonizados, conforme as etapas necessárias para fibras de carbono de PAN. A etapa de peletização foi necessária para melhorar a capacidade de fluidez, minimizar o conteúdo de compostos voláteis e reduzir o teor de umidade.

Neste mesmo estudo, foi definido um perfil característico de propriedades da lignina necessária para produção de fibras de carbono. Seguem as especificações: mais que 99% de pureza; menos de 500 ppm de carboidratos residuais; menos de 5% em peso de voláteis; menor que 1000 ppm de conteúdo de cinzas e; menos de 500 ppm de partículas não fiáveis maiores que $1\ \mu\text{m}$ de diâmetro (MAINKA et al., 2015).

O processo de estabilização da fibra de lignina é lento e leva cerca de alguns dias. Se as condições de oxidação são muito severas, ocorre uma possível oxidação completa da fibra, ou seja, o resultado dentro do forno seria fogo e CO_2 e cinzas como produto final. Por isso, é preciso uma taxa de aquecimento bastante lenta e um tempo suficientemente longo.

Mas, os pesquisadores deste estudo juntamente com a ORNL ajustaram o perfil térmico no processo de semi-escala e conseguiram uma redução de aproximadamente 100 horas - 150 horas no tempo de residência durante a estabilização. Isto foi conseguido num forno maior que $5,5\ \text{m}^3$. Fibras de lignina foram estabilizadas num lote de 75 kg por aproximadamente 100 horas. O objetivo dos pesquisadores foi transferir o processo por lotes em um processo contínuo e dessa forma reduzir o tempo de estabilização para menos que 3 horas. Assim o processo de produção de fibras de carbono de lignina se torna viável economicamente. A carbonização foi conduzida num forno sob atmosfera de

nitrogênio, operando entre 500°C - 1000 °C e tempo de residência entre 5 min - 10 min. O resultado da carbonização é um material quase 100 % carbono puro, ou seja, fibra de carbono de lignina (MAINKA et al., 2015).

Maradur et al. (2012) utilizaram lignina de folhosa como copolímero para PAN. Após oligomerização/polimerização da acrilonitrila, procedeu-se uma reação de copolimerização com a lignina. O processo utilizado foi fiação úmida com 16% em massa do copolímero PAN-lignina. O solvente utilizado foi o dimetilsulfóxido (DMSO). As fibras foram bombeadas para um banho de coagulação com água. A água é um recurso de baixo custo e não causa impacto ambiental ao invés da utilização de solventes orgânicos. A etapa da termoestabilização foi conduzida em duas etapas: uma usando taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹ até 105°C, em ar, e mantido nesta temperatura por 1 hora; após elevou-se a temperatura a 280°C, em atmosfera de nitrogênio, mantendo nesta temperatura por mais 1 hora. Foi aplicada uma tensão de 7,86 Pa nas fibras. A etapa dae carbononização foi em nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ até 800°C.

2.7 FIBRA DE CARBONO DE ALCATRÃO DA MADEIRA

Durante a produção de carvão em fornos os gases condensáveis são recolhidos para geração de frações de produtos líquidos. Uma dessas frações é aquosa e é chamado de líquido pirolenhoso. A outra fração é orgânica e é denominado alcatrão insolúvel (PRAUCHNER et al., 2005a).

Este alcatrão pode ser destilado e gera um piche, chamado de piche vegetal. As características deste piche podem ser visualizadas na TABELA 2.

TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS DO PICHE DE ALCATRÃO DE EUCALIPTO
 PONTO DE AMOLECIMENTO 120 °C

MORFOLOGIA	100 % isotrópico
INSOLÚVEL EM QUINOLINA	44,5 %
INSOLÚVEL EM TOLUENO	31,3 %
CINZAS	0,8 %
CARBONO FIXO	34 %
ANÁLISE ELEMENTAR	
C	68,55 %
H	6,35 %
N	0,38 %
O	24,75 %

FONTE: adaptado de CAPOBIANCO (2000).

Com o objetivo de produzir fibras de carbono ativado, Capobianco (2000) realizou tratamentos térmicos neste piche com o objetivo de alcançar propriedades similares a dos piches precursores de fibra de carbono obtidos de petróleo.

No estudo conduzido por Capobiano (2000) o ponto de amolecimento do piche bruto foi 120 °C, mas estes fios coalesceram após 8 h de tratamento térmico de estabilização, a uma temperatura de aproximadamente 60°C - 65°C. Um tratamento com álcool e água incrementou o ponto de amolecimento de 120 °C para 148°C para o tratamento do piche com álcool e água na proporção 40/60, e 153°C para o tratamento do alcatrão vegetal com álcool e água na proporção 60/40. O piche tratado na proporção de álcool/água (60/40) resultou em poucos pontos de coalescimento durante o tratamento térmico de estabilização. Este mesmo piche durante o processo de estabilização, conduzido a uma taxa de aquecimento de 1°C/min, até 270°C e mantido nesta temperatura por 4 horas resultou em uma fibra infusível (CAPOBIANCO, 2000).

Prauchner et al. (2005a) identificaram no piche de eucalipto grupos funcionais oxigenados e quantidade elevada de voláteis. Devido a essas características, altas temperaturas de fiação resultam na formação de bolhas, o que prejudica a estabilidade do processo de fiação, ou seja, a capacidade de fiação do piche é reduzida quando este apresenta um ponto de amolecimento muito elevado. Durante o processo os filamentos caem e resfriam muito rapidamente, o que resulta em falhas na fibra fiada.

Mesmo assim, estes mesmos autores conduziram experimentos com o objetivo de aumentar a temperatura do ponto de amolecimento através de um pré-tratamento de polimerização térmica a 250°C. O piche que apresentou um bom resultado no processo de fiação foi a amostra submetida a tratamento térmico de 250°C por 6 horas. O ponto de amolecimento que antes era de 76°C foi para 134°C. Os fios foram obtidos a uma temperatura de fiação de 175°C - 180°C, a uma velocidade de enrolamento de 48 m/min - 50 m/min sob pressão de 2 bar.

O processo de estabilização é necessário para tornar as fibras fiadas termoplásticas infusíveis. Por isso é a etapa principal para se obter fibras de carbono. A estabilização previne a fusão das fibras e/ou deformação na etapa de carbonização.

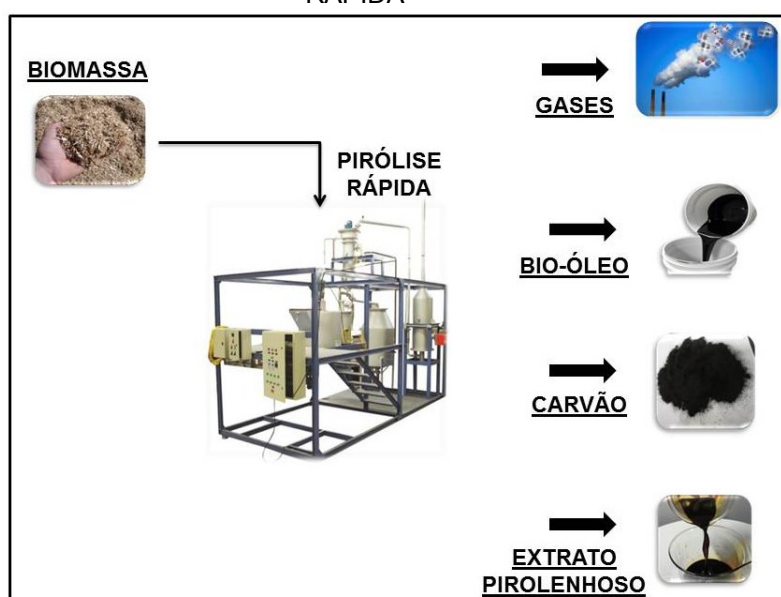
Prauchner et al. (2005a) obtiveram filamentos de alcatrão de madeira da espécie eucalipto tratados a 250°C por 6 horas e após submetidos a estabilização a uma taxa de aquecimento de 0,08°C/ min, muito inferior a normalmente utilizada para piches minerais (0,5°C/min – 2°C/min). Ao alcançar uma temperatura de 180°C observou-se que as fibras não coalesceram, ou seja, estabilizaram. A razão para esta taxa de aquecimento muito baixa no piche de alcatrão de eucalipto é a grande quantidade de moléculas de baixa massa molar. Durante a oxidação térmica, estas moléculas adquirem energia muito rapidamente favorecendo a coalescência da fibra mesmo abaixo do ponto de amolecimento. Ao utilizar taxas de aquecimento mais baixas, estas moléculas são lentamente eliminadas por sublimação ou polimerização (PRAUCHNER et al., 2005a).

3 METODOLOGIA

3.1 MATÉRIA-PRIMA E REATOR DA PIRÓLISE RÁPIDA

Para obtenção dos produtos bio-óleo, carvão vegetal e extrato pirolenhoso a partir da biomassa florestal, foi utilizada uma unidade de pirólise rápida instalada na Unidade Limeira – São Paulo (SP) da Empresa Suzano Papel e Celulose, como mostrada na FIGURA 8.

FIGURA 8 – PRODUTOS DA BIOMASSA SUBMETIDA AO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA



FONTE: o autor (2016).

Finos de eucalipto com dimensões menores que 1 mm, resultantes do processo de picagem de toras foram submetidos ao processo de pirólise rápida. A temperatura utilizada foi 550°C com tempo de residência dos vapores de 5 segundos.

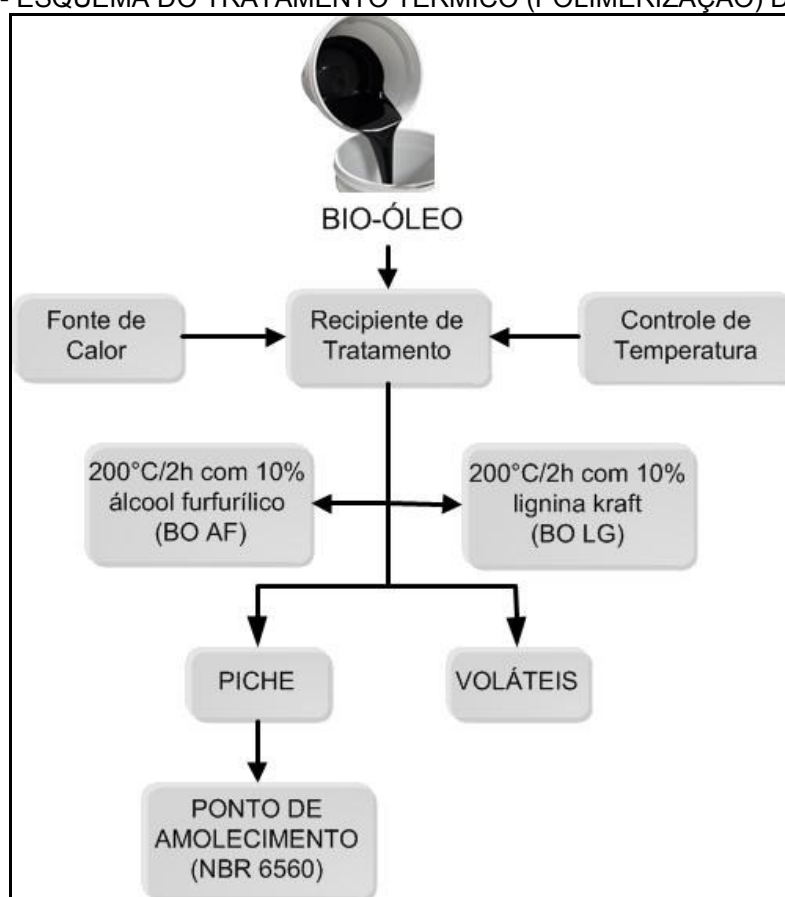
O reator é cilíndrico e foi construído em aço carbono, revestido internamente com isolamento térmico refratário. Sua capacidade nominal de alimentação é de 20 kg/hora de biomassa polidispersa seca e utiliza um leito de material inerte durante a sua operação. O sistema de aquisição de dados registra e armazena a temperatura e a pressão estática ao longo da altura do reator e na saída dos sistemas de recuperação. A vazão de ar se mantém constante em 75 m³/h. São utilizados 6 kg de areia para o leito fluidizado.

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO DO BIO-ÓLEO

O tratamento térmico e/ou polimerização do bio-óleo foi conduzido num reator envolto por uma manta térmica de aquecimento. A temperatura interna, no bio-óleo e, externa, na parede do reator, foram controlados por meio de termopares.

A FIGURA 9 mostra um esquema do processo de extração de voláteis do bio-óleo.

FIGURA 9 - ESQUEMA DO TRATAMENTO TÉRMICO (POLIMERIZAÇÃO) DO BIO-ÓLEO



FONTE: o autor (2016).

A TABELA 3 mostra a identificação das amostras e seu respectivo tratamento térmico de polimerização.

TABELA 3 – TRATAMENTO TÉRMICO DE POLIMERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

Nomeclatura		Proporção (% em massa)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
BO-LG 2 HORAS	Bio-óleo aditivado com lignina kraft	10	5	150	0,5
				180	0,5
				200	2
BO-AF 2 HORAS	Bio-óleo aditivado com álcool furfurílico	10	5	150	0,5
				180	0,5
				200	2
BO 3 HORAS	Bio-óleo sem nenhum aditivo		5	150	0,5
				180	0,5
				200	3
BO 6 HORAS	Bio-óleo sem nenhum aditivo		5	150	0,5
				180	0,5
				200	6

FONTE: o autor (2016).

No fim do tratamento, o piche, como é chamado o bio-óleo tratado termicamente, é vazado através da abertura de uma válvula no interior do reator. Este piche é submetido à análise de ponto de amolecimento.

3.2.1 Lignina kraft de Madeira de Folhosas

Neste trabalho foi utilizada lignina kraft de *Eucalytus sp.* (madeira folhosa) fornecido pela empresa Suzano Papel e Celulose (São Paulo, SP).

Primeiramente o bio-óleo foi pesado. A lignina, em pó, foi adicionada contabilizando 10 % em peso da massa inicial do bio-óleo. A mistura foi introduzida no reator de polimerização para tratamento térmico, por um tempo de 2 horas.

3.2.2 Álcool Furfurílico

O álcool furfurílico – 98 % de pureza foi adquirido à Sigma-Aldrich. O bio-óleo foi pesado. O álcool furfurílico foi então adicionado contabilizando 10 % em peso da massa inicial do bio-óleo. A mistura foi introduzida no reator de polimerização para tratamento térmico, por um tempo de 2 horas.

3.2.3 Ponto de Amolecimento

A análise do ponto de amolecimento seguiu a norma NBR 6560 – Determinação de ponto de amolecimento método anel e bola, da ABNT.

O ponto de amolecimento (anel e bola) é a temperatura lida no momento em que uma esfera metálica padronizada, atravessa um anel também padronizado, preenchido perfeitamente com o material que será analisado, neste trabalho o material é o piche vegetal. A esfera toca uma placa de referência após ter percorrido uma distância de 25,4 mm. O material necessário para esta análise está detalhado a seguir:

- a) Anel de latão;
 - b) Bola de aço;
 - c) Guia da bola: dispositivo de latão para manter a bola centralizada sobre o anel;
 - d) Recipiente: béquer de 800 mL;
 - e) Suporte para os anéis e termômetro, de latão;
 - f) Termômetro: deve ser na faixa de 1 °C a 175 °C conforme norma ASTM 113C;
 - g) Fonte de aquecimento que permite manter a velocidade de aquecimento.
- A FIGURA 10 mostra os materiais padrões que são utilizados nesta análise.

FIGURA 10 - EQUIPAMENTO UTILIZADO NA ANÁLISE DO PONTO DE AMOLECIMENTO



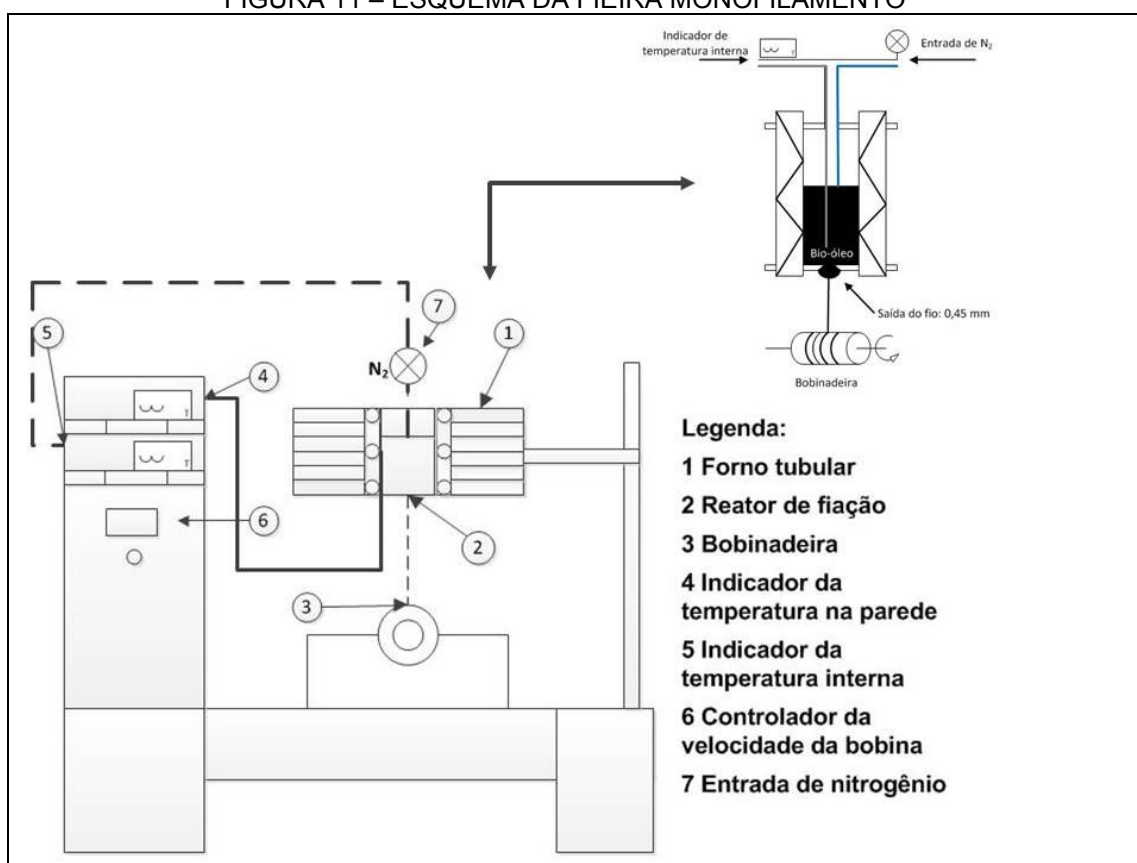
FONTE: adaptado de SOLOTEST (2016).

Para cada anel e bola deverá ser registrada a temperatura indicada pelo termômetro no instante em que o material que envolve a bola toca a placa inferior. Se a diferença nos valores obtido em duplicata exceder a 1°C o ensaio deverá ser repetido. O resultado da média das temperaturas na determinação em duplicata, com aproximação de 0,5°C corresponde ao ponto de amolecimento da amostra.

3.3 PROCESSO DE FIAÇÃO DO PICHE VEGETAL

Para fiação do piche vegetal foi utilizada uma unidade de bancada denominada fieira monofilamento (FIGURA 11) composta de um reator de 45 cm³ de capacidade com um orifício de 0,45 mm, acoplado a um injetor de gás pressurizável, manômetro e forno elétrico tubular. A temperatura da fiação também é controlada através de termopares inseridos internamente em contato com o piche e outro externo na parede do reator. Uma bobina giratória também faz parte da unidade juntamente com um sistema de controle de velocidade.

FIGURA 11 – ESQUEMA DA FIEIRA MONOFILAMENTO



FONTE: o autor (2016).

Após tratamento térmico do bio-óleo o piche frio e rígido foi picado com almofariz e pistilo e o pó peneirado na granulometria de 48 mesh.

A fiação foi realizada pelo processo de fusão do piche. Quando a temperatura de fusão do piche, conhecida através da análise do ponto de amolecimento, foi alcançada no reator de fiação, iniciaram-se os testes para expelir o piche na forma de filamentos.

Gás nitrogênio com pressão variando entre 1 kgf/cm² a 3,5 kgf/cm² foi utilizado para expelir o filamento. O gás nitrogênio foi utilizado por ser um gás inerte. O filamento seguiu ao encontro da bobina giratória e enrolado em diferentes velocidades de enrolamento, variando entre 200 m/min a 900 m/min.

As fibras foram submetidas a tratamentos de estabilização oxidativa e carbonização.

3.3.1 Rendimento do processo de fiação do bio-óleo

Os rendimentos do processo de fiação do piche de bio-óleo foram calculados a partir do peso do piche, em pó. Foi considerado o peso do piche de bio-óleo que entrou no reator de fiação e o peso na saída dos fios que enrolaram na bobina (FIGURA 12) e os filamentos que caíram somente, ou seja, passaram direto, sem enrolamento. As medidas de rendimento são imprecisas, pois houve perda de massa do piche que ficou aderido na parede do reator de fiação.

FIGURA 12 – FIOS DE BIO-ÓLEO SAÍDOS DA FIAÇÃO

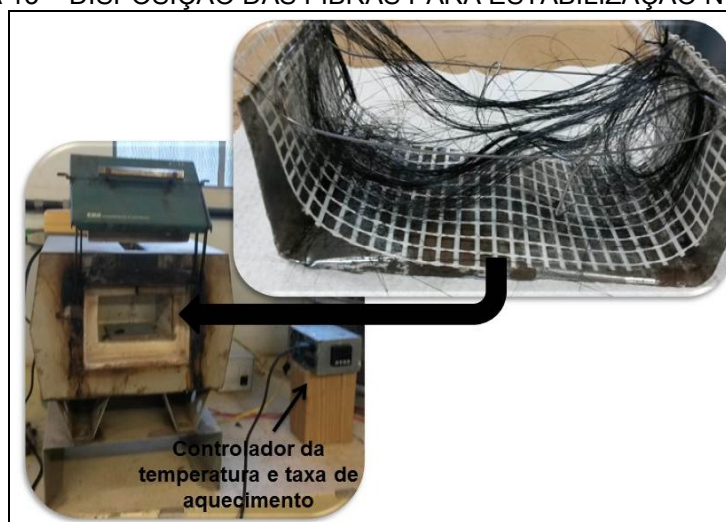


FONTE: o autor (2016).

3.4 ESTABILIZAÇÃO

Após a obtenção dos fios (FIGURA 13), as amostras foram tratadas em um forno de estabilização. A estabilização foi conduzida em ar atmosférico. A temperatura utilizada foi 270°C a uma taxa de aquecimento de 0,1°C/min e um tempo de permanência de 2 horas e 12 horas.

FIGURA 13 – DISPOSIÇÃO DAS FIBRAS PARA ESTABILIZAÇÃO NO FORNO



FONTE: o autor (2016).

Foi utilizada uma mufla comum com potência máxima de 1100 W e com um controlador de temperatura. O espaço interno do forno é de 14,5 cm x 10 cm x 14,5 cm ou volume de 0,0021 m³. O forno apresenta um orifício em sua parte traseira de 5 cm de diâmetro para a saída de gases de processo, e a porta de entrada permanece semiaberta para a entrada de ar.

3.4.1 Rendimento no processo de estabilização oxidativa dos fios de bio-óleo

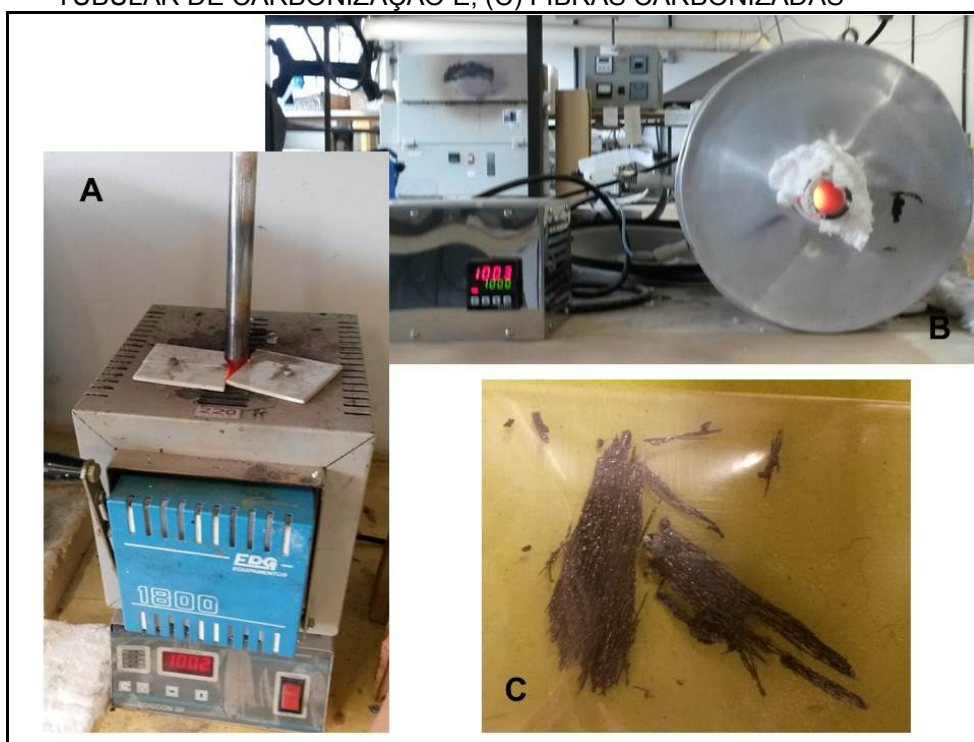
Os rendimentos do processo de estabilização foram calculados de acordo com o peso dos fios obtidos na etapa da fiação. Foram selecionadas pequenas frações de fios do bio-óleo cru e com aditivos e colocados no forno de estabilização. No fim do processo os fios foram pesados novamente e assim foi obtido o rendimento nesta etapa da produção das fibras de carbono.

3.5 CARBONIZAÇÃO

A carbonização foi conduzida em atmosfera de nitrogênio a 750°C e 1000°C.

O equipamento utilizado foi um forno tubular construído no Laboratório de Sinterização da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e/ou uma mufla simples de potência de 1100 W com abertura na parte superior. Os fios foram acomodados dentro de um tubo de vidro de quartzo e introduzidos no forno por um tempo de 1 min, 5 min e 15 min, em atmosfera de nitrogênio (FIGURA 14).

FIGURA 14 – (A) MUFLA COM ABERTURA SUPERIOR E TUBO DE QUARTZO; (B) FORNO TUBULAR DE CARBONIZAÇÃO E; (C) FIBRAS CARBONIZADAS



FONTE: o autor (2016).

3.5.1 Rendimento no processo de carbonização dos fios do bio-óleo

Os rendimentos do processo de carbonização foram calculados de acordo com o peso dos fios oxidados. Pequenas frações e/ou pedaços foram selecionados, pesados em balança analítica e submetidos ao processo de carbonização de acordo com a capacidade em volume do vidro de quartzo e do espaço disponível no forno de carbonização. Os pesos obtidos na entrada e na saída do processo determinaram o rendimento no processo de carbonização.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

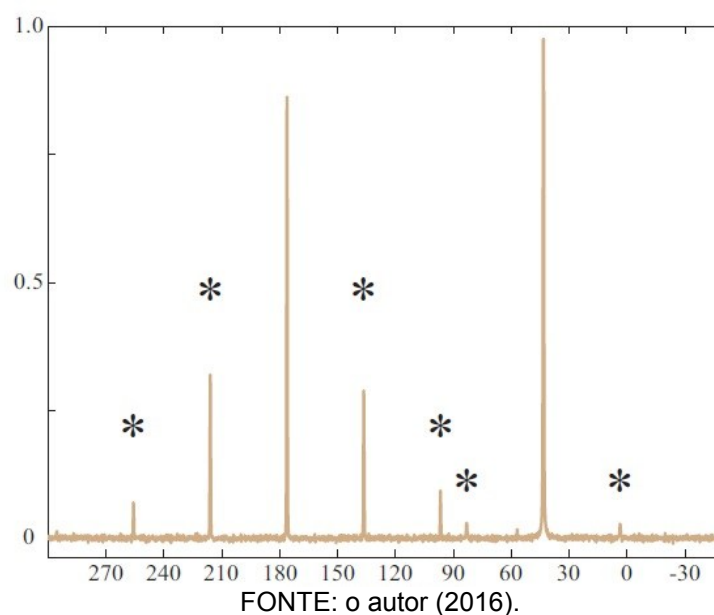
As fibras fiadas, estabilizadas e carbonizadas foram observadas na sua morfologia em um microscópio eletrônico de varredura, através dos elétrons secundários. O equipamento é da marca Shimadzu, modelo SS 500. A preparação das amostras consistiu em colocá-las cuidadosamente sobre uma fita de carbono no porta-amostra. Em seguida foi depositada sobre as amostras, por vaporização, uma fina camada de ouro 24K.

3.6.2 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo IR Prestige 21, resolução 4 cm^{-1} , frequência de 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} e pelo método de transmitância. Foi usada a técnica da pastilha (disco prensado) com brometo de potássio (KBr) na proporção 1 %.

3.6.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Espectroscopia de RMN de ^{13}C no estado sólido foi realizada no equipamento marca Bruker operando a 400 MHz para núcleo de ^1H em solução. Foi utilizada sequência de pulso Cross-Polarization Magic Angle Spinning (sigla em inglês VACP-MAS) com uma sonda padrão de MAS de 4mm a temperatura ambiente. As amostras foram colocadas em rotor Kel-F e giradas a 12 kHz. A sequência de pulso de polarização cruzada foi realizada com tempo de contato de 1ms e tempo de aquisição de 15,92 ms. Durante este tempo uma sequência de pulso SPINAL-64 foi utilizada para desacoplar o hidrogênio dos núcleos de carbono. O tempo de espera de reciclo foi 0,5 s e o número médio de scan 64000. A janela espectral foi realizada com base na glicina (FIGURA 15) de acordo com Ye et al. (1993), com deslocamento químico de CH_2 de $\delta_{\text{iso}} = 43,5\text{ ppm}$. O símbolo (*) em cima de algumas linhas representa bandas laterais.

FIGURA 15 - ESPECTRO DE ^{13}C NMR NO ESTADO SÓLIDO DA GLICINA

3.6.4 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras também foram caracterizadas conforme a existência ou não de estrutura cristalina. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X, marca Rigaku Ultima IX. A potência do tubo foi de 40 kV e corrente de 30 mA, a temperatura ambiente. Os difratogramas foram obtidos com varredura de $2\theta = 5 - 80^\circ$ e passo de 2°min^{-1} .

3.6.5 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar foi determinada através do equipamento modelo Elementar Vario Macro Cube, instalado no Laboratório de Solos da Embrapa Florestas. Este equipamento utiliza o método de combustão, onde as amostras são oxidadas em oxigênio puro, para converter os elementos das amostras em gases como CO_2 , N_2 e água (H_2O). Os gases produzidos foram arrastados por He para uma coluna de combustão, que possui reagentes que auxiliam a oxidação dos gases de combustão e removem gases corrosivos. Esses gases atravessaram uma coluna de redução, onde é medida a quantidade de nitrogênio. Esta coluna possui reagentes que reduzem NO_2 para N_2 . Os gases foram separados, detectados em função da sua condutividade térmica e convertidos, em porcentagem, de C, H, N. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.6.6 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas do bio-óleo foi obtida de acordo com o procedimento ASTM D482-13.

Num cadinho queimado a 800°C foram pesados um grama de bio-óleo e submetido à queima a 800°C em mufla. O teor de cinzas foi obtido pela diferença de massa.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERÍSTICAS DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA

4.1.1 Análise elementar do bio-óleo cru

Primeiramente é necessário conhecer a quantidade de carbono contida no bio-óleo para ser um precursor de material carbonoso ou fibra de carbono. Na TABELA 4 estão mostradas as quantidades de carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio por diferença.

TABELA 4 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA

Análise Elementar (% em massa)	
C	53,63
H	7,37
N	0,17
S	< 0,01
O (por diferença)	38,83
Teor de cinzas	1,27

FONTE: o autor (2016).

A análise elementar mostrou um teor relativamente elevado de oxigênio. Isto mostra que o bio-óleo é uma mistura complexa de compostos variados, entre eles, oxigenados e esta característica influencia no processo de fabricação de fibra de carbono.

Neste trabalho o teor de cinzas foi 1,27 % em massa. Esse resultado se deve ao processo ineficiente de separação do carvão dos produtos líquidos no processo de pirólise rápida.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO DO BIO-ÓLEO

O bio-óleo obtido da pirólise rápida é um líquido bastante escuro e viscoso, de cor marrom quase preto. Quando submetido a tratamento térmico, a viscosidade aumenta. Mas, a temperatura durante o tratamento não deve ultrapassar 200°C, pois ocorrem reações químicas irreversíveis durante a polimerização do bio-óleo em temperatura acima de 200°C – 250°C. Estas reações de polimerização promovem

no bio-óleo ligações cruzadas que torna o piche resultante do tratamento um produto termorrígido. Dessa forma, não é mais possível seguir com a etapa de fiação por fusão. Na fiação por fusão, etapa posterior ao tratamento térmico, o piche deve estar no estado termoplástico.

Nos tratamentos térmicos deste trabalho, a temperatura utilizada foi 200°C, com tempos de permanência de 2 horas, 3 horas e 6 horas. Ao final do tratamento térmico, o material é um piche bastante viscoso que se torna sólido quando é resfriado a temperatura ambiente. Acima de 200°C – 250°C, o bio-óleo coqueifica, ou seja, ocorrem reações químicas irreversíveis e o produto final é um sólido que não possui mais propriedades termoplásticas.

Neste trabalho, o tratamento térmico foi utilizado para volatilização dos compostos mais leves presentes no bio-óleo e para aumentar a viscosidade, através do incremento no ponto de amolecimento. A TABELA 5 mostra a temperatura do ponto de amolecimento que foi obtido com os tratamentos térmicos.

TABELA 5 – PONTO DE AMOLECIMENTO DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE A 200°C

Amostra	Tempo do tratamento (horas)	Ponto de amolecimento do piche (°C)
Bio-óleo sem nenhum aditivo	6	124
Bio-óleo sem nenhum aditivo	3	99
Bio-óleo aditivado com lignina kraft	2	87
Bio-óleo aditivado com álcool furfurílico	2	63

FONTE: o autor (2016).

O objetivo do tratamento térmico no bio-óleo por um tempo de 6 horas foi aumentar o ponto de amolecimento. Este resultado foi alcançado, pois o ponto de amolecimento foi de 99°C no tratamento de 3 horas para 124°C no tratamento do bio-óleo por 6 horas. Quanto maior o ponto de amolecimento, maiores temperaturas e taxas de aquecimento podem ser usados na etapa posterior de estabilização oxidativa. A estrutura química do bio-óleo se torna mais reticulada. E reações de reticulação tem uma cinética mais elevada em temperaturas maiores.

Mas, um ponto de amolecimento muito elevado dificulta a fiabilidade do piche, pois é necessária uma temperatura mais elevada para formação do fio. Esse aumento da temperatura pode causar uma nova reação química de polimerização tornando o piche termorrígido.

Com o objetivo de melhorar a fiabilidade do piche de bio-óleo, foram introduzidos aditivos durante o tratamento térmico. No entanto, a adição de aditivos diminui a temperatura do ponto de amolecimento.

O tempo de tratamento para o bio-óleo aditivado foi de 2 horas, pois um tempo maior promoveu reações de reticulação tornando o piche termorrígido e não fiável.

4.2.1 Processo de Fiação por Fusão

A primeira observação é que a temperatura de fiação ótima para formação do filamento e/ou fio deve estar aproximadamente 45°C – 50°C acima da temperatura do ponto de amolecimento, com pode ser observado na TABELA 6.

TABELA 6 – TEMPERATURA DA FIAÇÃO RELACIONADA COM O PONTO DE AMOLECIMENTO

Tratamento térmico	Ponto de Amolecimento (°C)	Temperatura de fiação (°C)
Bio-óleo tratado termicamente a 200°C por 6h	124	166-179°C
Bio-óleo tratado termicamente a 200°C por 3h	99	144-148°C
Bio-óleo e lignina kraft tratado termicamente a 200°C por 2h	87	115-130°C
Bio-óleo e álcool furfurílico tratado termicamente a 200°C por 2h	63	100-108°C

FONTE: o autor (2016).

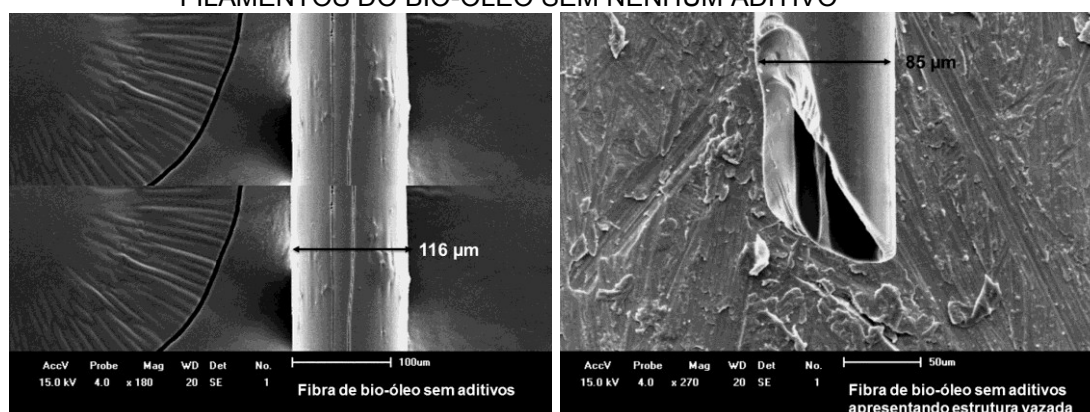
O ponto de amolecimento é a temperatura de fusão do piche. Mas, ao atingir a temperatura de fusão observa-se que o fio não é expelido somente pela força da gravidade. É necessária uma força para expelir o piche pelo orifício. Para isso foi utilizado o gás nitrogênio. Uma pressão por volta de 1 bar não é suficiente para expelir o piche pelo orifício. Já uma pressão por volta de 3,5 bar faz com que o piche seja expelido muito rapidamente e não enrole na bobina. A pressão de 2 bar se mostrou ideal para a saída do piche uniforme pelo orifício e enrolamento correto na bobina.

Uma temperatura muito acima do ponto de amolecimento faz com que o piche se torne líquido. Além disso, o piche fica suscetível a reações de polimerização que pode levá-lo ao estado termorrígido. Já uma temperatura muito baixa, o piche não se funde e, conseqüentemente não escoar pelo orifício.

O bio-óleo tratado por 6 horas teve uma boa fiabilidade. Mas não apresentou uma homogeneidade na formação do fio. Além disso, geraram fios de difícil maleabilidade, bastantes frágeis e quebradiços.

O bio-óleo da pirólise rápida tratado termicamente por 3 horas também gerou filamentos grossos durante a fiação e se mostrou um material bastante frágil e quebradiço. Conforme imagens de microscopia eletrônica de varredura (FIGURA 16) observa-se que os filamentos apresentaram uma estrutura vazada. As fibras possuem diâmetro entre 85 μm - 116 μm .

FIGURA 16 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE FILAMENTOS DO BIO-ÓLEO SEM NENHUM ADITIVO



FONTE: o autor (2016).

Na utilização de aditivos durante o tratamento térmico foi observado que os fios com álcool furfurílico e lignina kraft foram suficientes para que se formassem filamentos e estes enrolassem numa bobina, formando fios de bio-óleo.

A velocidade de enrolamento influenciou no diâmetro dos fios. Este resultado pode ser observado em imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos fios de bio-óleo com álcool furfurílico (BO-AF) e dos fios de bio-óleo com lignina (BO LG), que foram obtidos em diferentes velocidades de enrolamento.

As fibras de BO-AF (FIGURA 17) foram enroladas em duas velocidades diferentes, uma em 700 m/min, no qual foram obtidas fibras com 107 μm de diâmetro (FIGURA 17 A) e a outra a uma velocidade de bobinamento de 500 m/min. Nesta o diâmetro resultante foi de 131 μm (FIGURA 17 B). Portanto, maior a velocidade de

bobinamento, menor o diâmetro nas fibras, ou seja, provoca uma tensão nas fibras que reduz o diâmetro.

Este resultado é atribuído ao caráter de plasticidade que o álcool furfurílico confere ao bio-óleo durante o tratamento térmico e conseqüentemente durante a fiação.

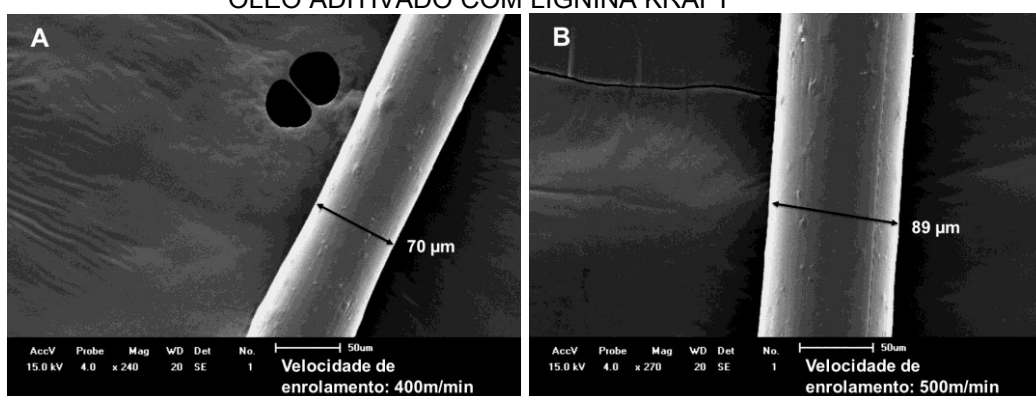
FIGURA 17 – IMAGENS DE FIOS RESULTANTES DO TRATAMENTO TÉRMICO DO BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO



FONTES: o autor (2016).

Já para as fibras BO-LG, este comportamento do diâmetro ser inversamente proporcional à velocidade de enrolamento não foi observado. Como pode ser visto na FIGURA 18.

FIGURA 18 – IMAGENS DE FIOS RESULTANTES DO TRATAMENTO TÉRMICO DO BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT



FONTES: o autor (2016).

Na FIGURA 18 A é mostrada fibra de BO-LG enrolada a 400 m/min e diâmetro de 70 µm. Na FIGURA 18 B a fibra foi enrolada a 500 m/min e resultou em um diâmetro de 89 µm.

4.3 PROCESSOS DE ESTABILIZAÇÃO OXIDATIVA E CARBONIZAÇÃO

4.3.1 Estabilização oxidativa

A etapa de estabilização é necessária para os fios não se fundirem na carbonização. Esse processo introduz oxigênio na estrutura da fibra sob uma temperatura de 270°C em ar atmosférico.

Os dados de rendimento após estabilização oxidativa estão apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 – RENDIMENTO NA ESTABILIZAÇÃO OXIDATIVA A 270°C A UMA TAXA DE 0,1°C/MIN

Tratamento térmico	Tempo de permanência 2h (%)	Tempo de permanência 12h (%)
Bio-óleo e álcool furfurílico tratado termicamente a 200°C por 2h	73	71
Bio-óleo e lignina kraft tratado termicamente a 200°C por 2h	74	n.a.*
Bio-óleo tratado termicamente a 200°C por 6h	n.a.*	45
Bio-óleo tratado termicamente a 200°C por 3h	n.a.*	76

FONTE: o autor (2016).

n.a. *: não aplicado

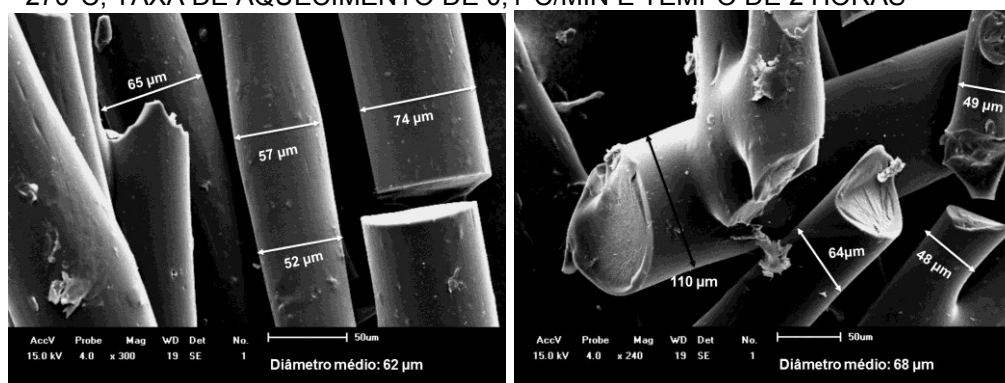
O rendimento ficou entre 71 % a 76 % tanto para o bio-óleo cru como para o bio-óleo aditivado, com exceção do bio-óleo tratado durante 6 horas, que teve um rendimento médio de 45 % no processo de estabilização com tempo de permanência de 12 horas. Este resultado pode ser consequência da temperatura e da taxa de aquecimento inadequadas para este lote de fibras, na estabilização. Já que o ponto de amolecimento e a temperatura de fiação foram maiores que os outros piches.

O diâmetro da fibra é um fator que influencia no processo de estabilização. Diâmetros elevados formam uma barreira externa impedindo a difusão do oxigênio em toda a extensão da fibra. À falta de homogeneidade nos fios e filamentos do bio-óleo tratado por 6 horas impediram uma oxidação uniforme durante o processo de estabilização, mesmo com um tempo de estabilização de 12 horas.

Durante a estabilização oxidativa, ocorre uma incorporação de oxigênio nas fibras. Mesmo assim houve perda de peso. Prauchner et al. (2005a) atribuíram estas perdas a liberação de compostos voláteis e a degradação das cadeias alifáticas laterais presentes na estrutura química do piche resultante da madeira de eucalipto.

Também se observou uma redução significativa nos diâmetros das fibras tratadas com álcool furfurílico estabilizadas de aproximadamente 110 μm para 62 μm . Através das imagens de microscopia (FIGURA 19) é possível visualizar que algumas fibras estabilizadas grudaram umas nas outras.

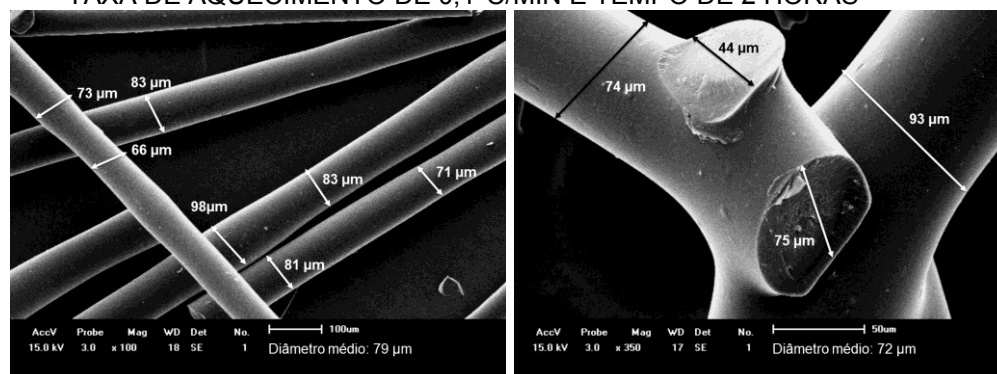
FIGURA 19 – BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO ESTABILIZADO A 270°C, TAXA DE AQUECIMENTO DE 0,1°C/MIN E TEMPO DE 2 HORAS



FONTE: o autor (2016).

O mesmo não pode ser observado com as fibras tratadas com lignina kraft. Não houve redução do diâmetro nas fibras estabilizadas. Algumas fibras também fundiram e grudaram umas nas outras, como pode ser observado na FIGURA 20.

FIGURA 20 – BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT ESTABILIZADO A 270°C, TAXA DE AQUECIMENTO DE 0,1°C/MIN E TEMPO DE 2 HORAS



FONTE: o autor (2016).

4.3.2 Carbonização

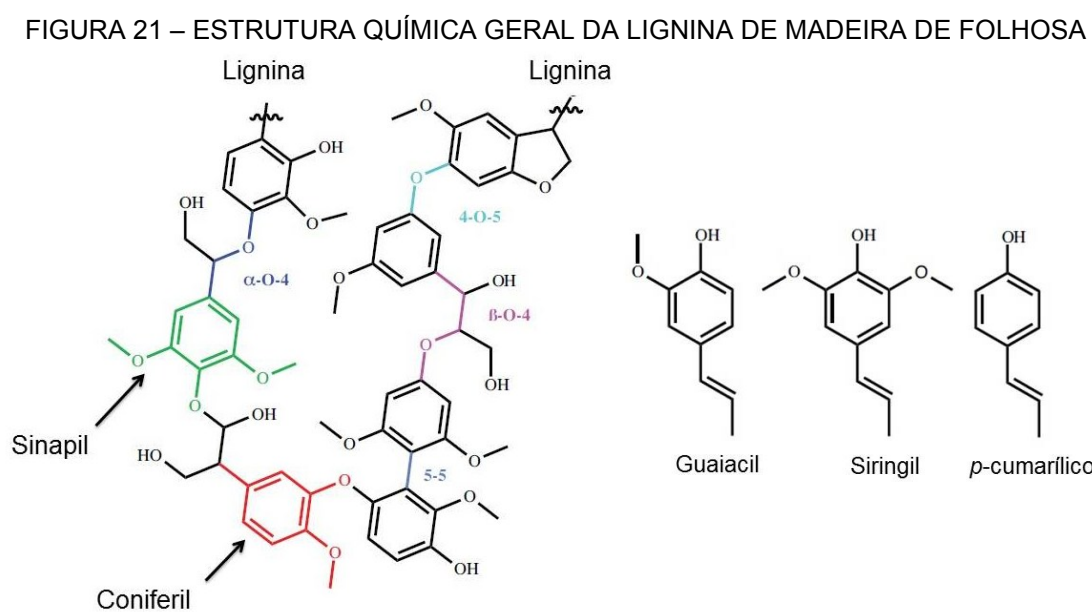
A carbonização foi conduzida a 750°C e 1000°C em atmosfera de nitrogênio. O objetivo da carbonização é remover moléculas que não sejam carbono.

Foram realizados testes preliminares com intuito de explorar o tempo de permanência e a temperatura. Os resultados mostraram que a temperatura de carbonização é um fator mais significativo que o tempo de permanência da amostra dentro do forno. Foi observado de forma genérica que quanto maior a temperatura, maior é a perda de massa e como consequência resulta num rendimento menor.

O bio-óleo tratado por 3 horas obteve um rendimento muito baixo na carbonização. Já o bio-óleo tratado por 6 horas não foi possível carboniza-lo, pois os filamentos estabilizados praticamente se esfrelaram e quando submetidos a 1000°C foram consumidos por combustão.

Os aditivos utilizados no bio-óleo influenciaram para a obtenção de fibra de carbono.

A lignina é formada por unidades fenil propano, uma cadeia mais complexa e por isso mais difícil de quebrar. A estrutura da lignina (FIGURA 21) é composta de maior quantidade de radicais oxigenados e durante a carbonização ocorre maior liberação de gases como CO e CO₂.



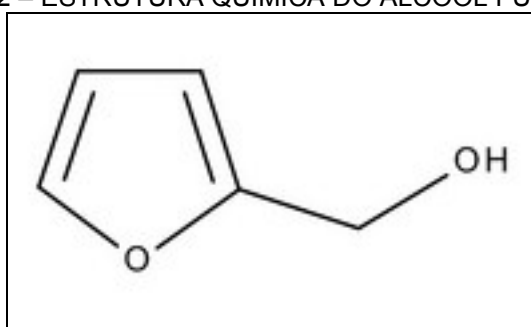
FONTE: adaptado de CUSTODIS et al. (2015).

Além disso, o mecanismo de formação de novos compostos da lignina à altas temperaturas, a partir de 600°C envolvem a decomposição gradual de intermediários da lignina, como carvão e gases condensáveis, com evolução de CO e carbonos C1-C4 a partir de grupos metóxi. Ainda a decomposição de grupos substituídos e estruturas alifáticas na lignina leva à liberação de CO₂ dos grupos carboxilo, H₂O dos grupos hidroxila e CO a partir das ligações fracas de oxigênio, como também grupos aldeído e H₂ das cadeias alifáticas e grupos metóxi (BREBU e VASILE, 2010).

Todos estes derivados da degradação térmica da lignina reagem com a fibra de bio-óleo, tornando-o mais oxidado e conseqüentemente resultou em baixos rendimentos na carbonização.

O álcool furfurílico, pelo contrário, não possui uma estrutura muito oxidada. O álcool furfurílico possui uma estrutura química mais simples, com heteroátomos entre os carbonos e um radical hidroximetil, como pode ser visto na FIGURA 22.

FIGURA 22 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁLCOOL FURFURÍLICO



Em condições ácidas, o álcool furfurílico se polimeriza, que leva a um produto negro, termofixo e que apresenta inter-cruzamentos, resistente à ácidos e álcalis. Os oligômeros formados podem conter dois tipos de cadeias, as metilênicas e dimetilenoxídicas. Ainda em condições ácidas, as cadeias dimetilenoxídicas têm tendência a perder formaldeído e reverter às metilênicas, e ainda com um tempo de cura muito longo e à altas temperaturas, as cadeias dimetilenoxídicas se rompem e as ligações metilênicas se tornam mais frequentes. Reações de condensação entre os grupos metilênicos tendem a estruturas inter-cruzadas, que por sua vez conferem ao compósito propriedades de resistência mecânica (OZAKI et al., 2014). Dessa forma, o álcool furfurílico reage com o bio-óleo de uma maneira mais simples, permitindo a reestruturação da cadeia molecular formada por átomos de carbono, e

além disso, o álcool furfurílico não possui tantos radicais oxigenados, desse modo, o rendimento é um pouco maior que as fibras de BO-LG, pois não ocorrem muitas reações de liberação de voláteis.

O precursor neste trabalho é o bio-óleo de pirólise rápida com conteúdo de carbono de aproximadamente 54 %.

Qin e Kadla (2012) observaram em seus experimentos que fibras de carbono a base de ligninas, o baixo teor de carbono (59 % - 61 % em peso) influenciou diretamente no rendimento da carbonização.

Em piches minerais, onde o teor de carbono é mais elevado (90 % em peso) o rendimento na estabilização é incrementado devido a reações de oxidação. Na carbonização o rendimento decresce pouco, devido à elevada quantidade de carbono.

Kadla et al. (2002) atribuíram o baixo rendimento na etapa de carbonização de fibras de carbono de lignina a sua estrutura oxidada, que através de reações de condensação libera água.

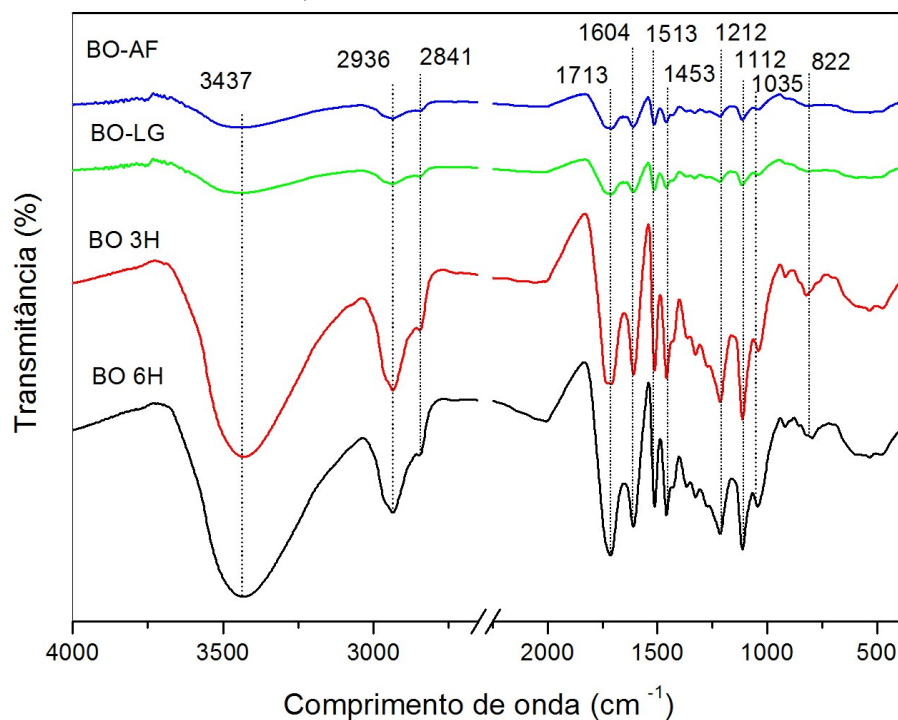
4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas através da espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de verificar as alterações nas ligações químicas e a presença de grupos funcionais orgânicos após cada tratamento térmico.

Primeiramente nos tratamentos térmicos de polimerização, como mostrados na FIGURA 23, se observa que o bio-óleo aditivado com álcool furfurílico e lignina kraft, nas proporções de 10 % em peso, não altera a composição química significativamente. Os grupos funcionais majoritários permanecem os mesmos após adição destas substâncias, apenas com os picos menos pronunciados.

FIGURA 23 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO DE POLIMERIZAÇÃO A 200°C POR 2 HORAS. ONDE, BO-AF: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO; BO-LG: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT; BO 3H: BIO-ÓLEO TRATADO POR 3 HORAS E; BO 6H: BIO-ÓLEO TRATADO POR 6 HORAS



FONTE: o autor (2016).

Para todas as amostras da FIGURA 23 foram observados picos em 3437 cm^{-1} atribuídos a vibrações das ligações do grupo hidroxila (OH). Vibrações das ligações C-H da presença de alifáticos ocorrem em 2936 cm^{-1} e o pico em 2841 cm^{-1} é atribuído a grupos metil, metileno e metóxi presente em cadeias laterais da estrutura química das amostras.

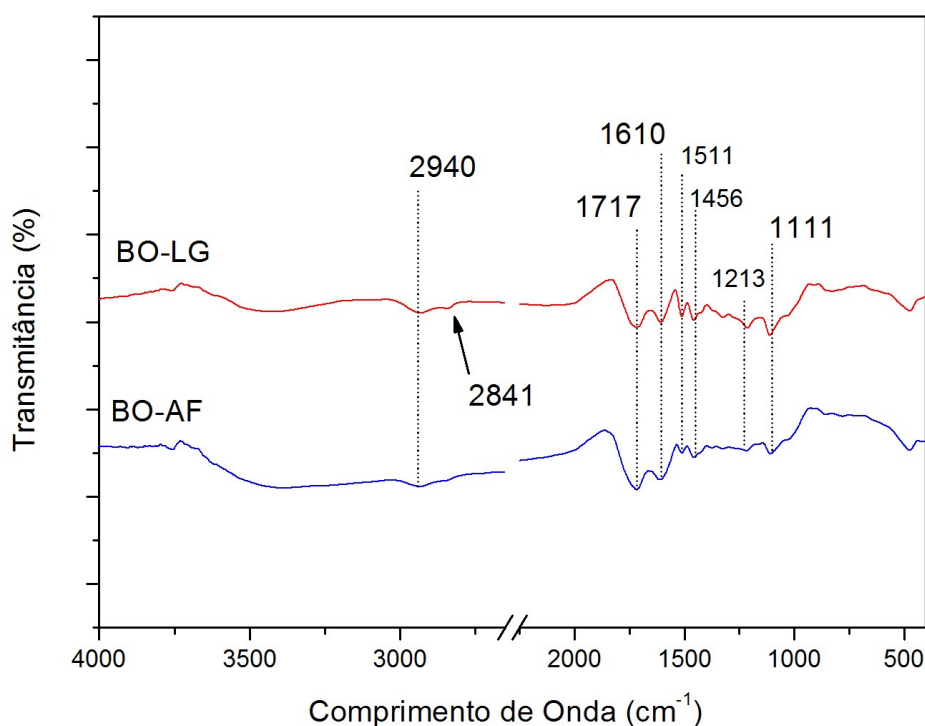
Também para todas as amostras da FIGURA 23, a banda em 1710 cm^{-1} é resultante das ligações não conjugadas C-O dos grupos carbonila e carboxila. Em 1604 cm^{-1} indica ligações duplas entre carbonos, resultante da presença de aromáticos. A banda em 1513 cm^{-1} indica vibrações de esqueleto aromático, deformação angular assimétrica do radical metil e deformação axial de ligações C-C. Em 1453 cm^{-1} também mostra vibrações de anéis aromáticos como também vibrações de deformação assimétrica de radicais metil e metileno. A banda em 1212 cm^{-1} mostra combinações de ligações simples entre carbonos, entre carbono e oxigênio e ligações duplas entre carbono e oxigênio. O pico em 1112 cm^{-1} é resultado das vibrações de deformação plana das ligações entre carbono e hidrogênio na unidade siringil da lignina. A banda em 822 cm^{-1} indica vibrações de

ligações entre carbono e hidrogênio ligados fora do plano do anél aromático da unidade guaiacil da lignina.

Estas ligações químicas indicam a presença dos variados compostos químicos que constituem o bio-óleo, entre eles, compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, açúcares, grupos funcionais aldeídos e cetonas, além de álcoois.

A FIGURA 24 mostra os espectros para as amostras de bio-óleo aditivado com álcool furfurílico e lignina kraft após receberem tratamento térmico de estabilização oxidativa.

FIGURA 24 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DE AMOSTRAS ESTABILIZADAS A 270°C, TAXA DE AQUECIMENTO DE 0,1°C/MIN E TEMPO DE PERMANÊNCIA DE 2 HORAS. ONDE BO-LG: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT; E BO-AF: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO



FONTE: o autor (2016).

No espectro da amostra de BO-LG, após estabilização oxidativa, o pico em 2841 cm^{-1} ainda é um pouco pronunciado. Este resultado indica que ainda existe na estrutura química do bio-óleo derivados da lignina, proveniente da degradação térmica da lignina como também resultante da adição de lignina kraft.

A banda em 2940 cm^{-1} , presente nos espectros das duas amostras, BO-LG e BO-AF, indica presença de ligações C-H de cadeias alifáticas e radicais metil e metileno em cadeias laterais da estrutura. Apesar de que esta banda não se

apresenta como um pico, nesta etapa do tratamento térmico de estabilização se mostrou mais larga.

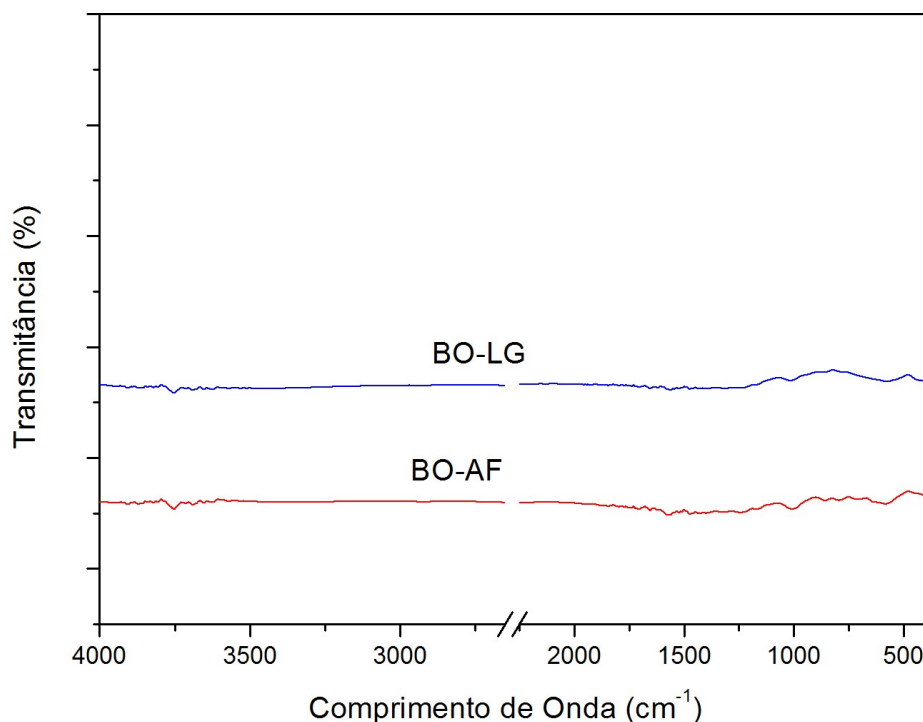
Para as duas amostras de BO-LG e BO-AF, na etapa de estabilização, o pico em 1717 cm^{-1} indica estiramento de ligações duplas entre carbono e oxigênio de compostos carboxílicos, como também a presença de carbonila em aldeídos e cetonas. A banda em 1610 cm^{-1} é resultante da presença de carbonilas e vibrações de esqueleto aromático. O pico em 1511 cm^{-1} indica a presença de ligações duplas entre carbonos, resultante de anéis aromáticos. Em 1213 cm^{-1} é resultado de ligações entre carbono e oxigênio da presença de álcoois e fenóis e estiramento das ligações entre carbono e oxigênio de ésteres. Em 1111 cm^{-1} indica deformação assimétrica de C-O em éteres alifáticos, vibrações de ligações C-O de álcoois secundários e deformação de C-H no plano do anel aromático.

Não houve um aumento significativo dos picos indicando incremento de oxigênio na estrutura química das fibras durante a estabilização. Afinal, o precursor já é bastante oxidado. Ao comparar os espectros das amostras tratadas termicamente de BO-LG e BO-AF da FIGURA 23, com os espectros das amostras estabilizadas da FIGURA 24 se observa o desaparecimento do pico entre 1035 cm^{-1} - 1041 cm^{-1} . Este pico é atribuído a ligações C-O de álcoois e C-O-C de éteres. Isto indica que aconteceram reações químicas que culminaram em lançamento de gases como CO e CO₂. Também explica a perda de peso após estabilização.

Todos os outros picos se mostraram menos pronunciados. Isto mostra que as hidroxilas, carbonilas e carboxilas, presentes em aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos como também ligados ao próprio anel aromático, reagiram durante a oxidação, formando água e gases. Este resultado está de acordo com os experimentos de Drbohlav e Stevenson (1995b) para piches sintéticos mesofásicos na etapa de estabilização oxidativa. Os autores observaram que grupos funcionais carbonila e carboxila conduzem a ligações cetonas, ésteres e anidridos por meio de reações de desidratação e condensação e ainda, processo de reticulação e reações de eliminação.

Na FIGURA 25 está mostrado o espectro das amostras carbonizadas do bio-óleo aditivado com lignina kraft e álcool furfurílico.

FIGURA 25 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DE AMOSTRAS CARBONIZADAS A 1000°C. ONDE BO-LG: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT E BO-AF: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO



FONTE: o autor (2016).

No espectro das amostras carbonizadas de bio-óleo aditivado com lignina kraft e álcool furfurílico se observa redução das cadeias alifáticas pela ausência de picos de absorções. Isto indica que o tratamento térmico de carbonização reestruturou as cadeias laterais alifáticas para cadeias aromáticas. Estes resultados foram semelhantes aos da pesquisa de Prauchner et al. (2004, 2005b).

Li et al. (2013) obtiveram resultados semelhantes com fibras de PAN carbonizadas e mostraram em seus espectros que isto é devido à alta absorvância de produtos de carbono.

As atribuições para cada pico dos espectros das FIGURAS 23, 24 e 25 podem ser vistos na TABELA 8.

TABELA 8 – ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS CONFORME FIGURAS 23, 24 E 25

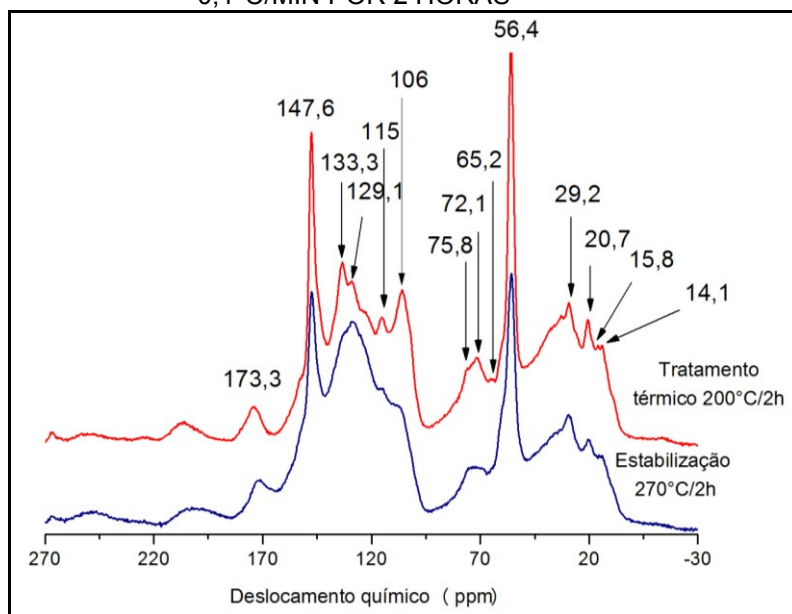
cm-1	Atribuições
3443-3445	Vibrações de deformação axial de C-H de aromáticos, vibrações de OH em estruturas aromáticas e alifáticas
2936-2932	C-H de alifáticos, deformação axial de C-H, radicais metil e metileno em cadeias laterais
1713-1710	Estiramento C=O em compostos carboxílicos, C=O de aldeídos aromáticos e cetonas saturadas em alifáticos saturados ($\nu_{C=O}$ ciclohexanona), ácidos saturados e insaturados
1613-1604	C=O, vibrações de esqueleto aromático, deformação axial das ligações C-C, estirações C=C de éter vinílico e aromáticos
1513	C=C de aromáticos, deformação angular assimétrica do grupo metil, deformação axial das ligações C-C
1456-1453	Vibrações de deformação assimétrica de CH ₃ e CH ₂ , estruturas de ciclohexanos, ciclopentanos, vibrações de anéis aromáticos
1428	O-H de álcoois primários e secundários acoplados com vibrações de C-H
1364-1362	Deformação simétrica de CH ₃ e CH ₃ COO
1327-1326	C=O de ácidos carboxílicos, O-H de álcoois primários e secundários, acoplados com vibrações de ligações C-H, vibrações C=O no anel aromático
1275	Vibração assimétrica C-O-C, estiramento de C-O
1217-1212	C-O de álcoois e fenóis, ligações C-C e C=O. Estiramento das ligações C-O em ésteres
1112-1109	Deformação assimétrica de C-O em éteres alifáticos, vibrações C-O em álcoois secundários, deformação C-H no plano de anel aromático
1041-1040	C-O de álcoois, estiramento C-O-C de éteres alifáticos
824-822	Vibrações C-H em ligações C=C fora do plano do anel da unidade guaiacil

FONTE: Mainka et al. (2015); Prauchner et al. (2004).

4.4.2 Espectroscopia de RMN ¹³C no estado sólido para núcleo de ¹H em solução

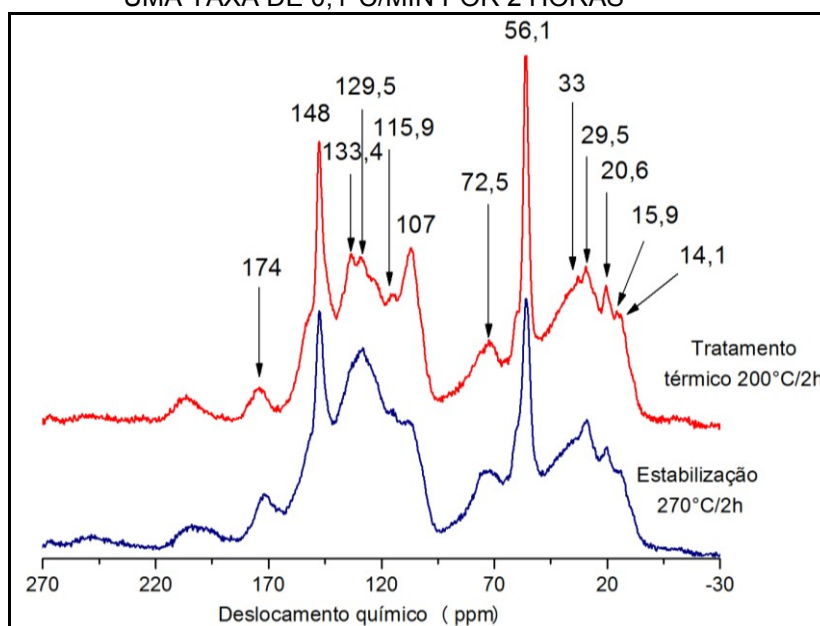
As amostras de bio-óleo aditivado com lignina kraft e álcool furfurílico, após tratamento térmico de polimerização e estabilização, foram analisados pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear, para verificar as ligações químicas presentes e as respectivas modificações. Os espectros das amostras aditivadas com lignina kraft estão na FIGURA 26. E os espectros das amostras aditivadas com álcool furfurílico estão da FIGURA 27.

FIGURA 26 – ESPECTROS ^{13}C RMN ^1H DO BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT, TRATADO TERMICAMENTE A 200°C POR 2 HORAS E ESTABILIZADO A 270°C, A UMA TAXA DE 0,1°C/MIN POR 2 HORAS



FONTE: o autor (2016)

FIGURA 27 – ESPECTROS ^{13}C RMN ^1H DO BIO-ÓLEO ADITIVADO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO, TRATADO TERMICAMENTE A 200°C POR 2 HORAS E ESTABILIZADO A 270°C, A UMA TAXA DE 0,1°C/MIN POR 2 HORAS



FONTE: o autor (2016).

Nos quatro espectros mostrados nas FIGURAS 26 e 27 foram observados picos em 174 ppm, referente a grupos carboxílicos e carbonílicos, entre 100 ppm - 150 ppm, relacionados com aromáticos e unidades siringílicas e guaiacílicas e um pico bastante característico em 56 ppm que significa a presença de grupos metóxi.

Entre 10 ppm - 30 ppm ocorrem grupos terminais metil ligados com metilenos, carbonilas (ésteres) e alquenos (QIN e KADLA, 2011).

O pico em 129 ppm se torna mais evidente no tratamento térmico de estabilização para os dois espectros das FIGURAS 26 e 27, indicando maior quantidade de aromáticos na estrutura conforme o aumento da temperatura, de 200°C para 270°C.

O pico em 147-148 ppm e o desaparecimento dos picos em torno de 129 ppm nos dois espectros dos tratamentos de estabilização das FIGURAS 26 e 27, indicam reações de desmetoxilação da siringila incrementando a guaiacila (pico 147 ppm) (Melkior et al., 2012).

Os picos em 76 ppm, 72 ppm e 65,2 ppm praticamente desaparecem no tratamento térmico de estabilização para os dois espectros das FIGURAS 26 e 27. Isto indica que derivados de celulose são degradados completamente e permanecem grupos oxigenados presentes naturalmente na estrutura química do bio-óleo, como também resultado do próprio tratamento de oxidação térmica. Desse modo, reações químicas variadas ocorrem durante os tratamentos no bio-óleo, que reestruturam os anéis aromáticos tornando-os mais condensados, ou seja, os derivados da degradação térmica da lignina do próprio processo de pirólise rápida permanecem.

Os picos observados nos quatro espectros das amostras das FIGURAS 22 e 23 são produtos de degradação térmica da madeira no processo de pirólise rápida, como unidades aromáticas de fenil-propano, celulose e hemicelulose. As atribuições para os picos podem ser vistos na TABELA 9.

TABELA 9 – DESVIOS QUÍMICOS PRESENTES NOS ESPECTROS DAS FIGURAS 26 E 27

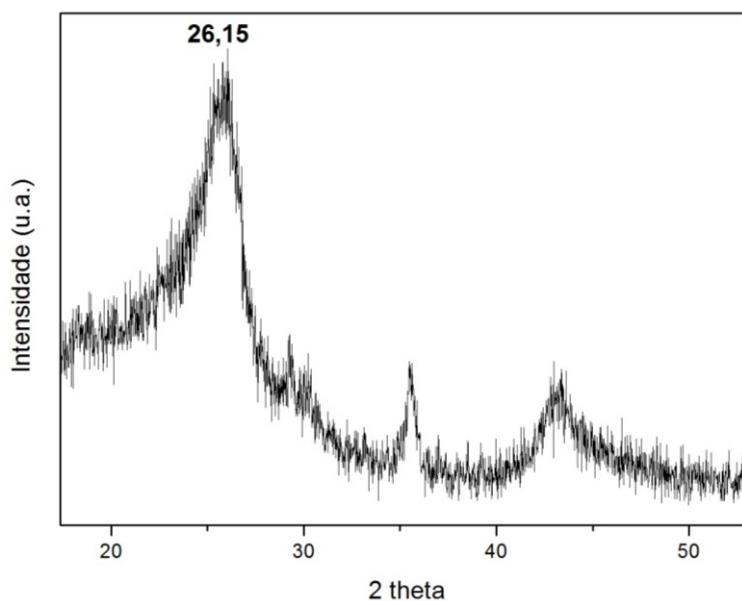
Atribuições	δ ppm
Grupos metil e carbonila de grupo acetila da hemicelulose; radicais carboxílicos	173
Lignina (C3-C5 siringil não eterificados, C3-C4 guaiacil eterificados e não eterificados)	147
Lignina (C1-C4 siringil, C1 guaiacil); ponto de junção de anéis.	133
Aromáticos	129
Lignina (C5-C6 guaiacil, C2-C6 siringil)	115
Celulose, hemicelulose C1	106
C α lignina; celulose C2-C3-C5; heteroátomo entre cadeias aromáticas (oxigênio)	76
Celulose C2-C3-C5	72
Celulose C6 ordenada	64
Radical metoxil em aromáticos de lignina	56
Radicais metileno	29
Radicais metil e carboxílicos ligados à hemicelulose	20,7
Metil/metileno aromático	15,9
Terminações metil	14,1

FONTE: Melkior et al. (2012); Qin e Kadla (2012).

4.4.3 Difração de Raios-X

Somente o bio-óleo tratado por 3 horas a 200 °C apresentou picos característicos da presença de cristalinidade (FIGURA 28). O principal pico encontra-se em $2\theta = 26,15^\circ$.

FIGURA 28 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO BIO-ÓLEO TRATADO A 200 °C POR 3 HORAS

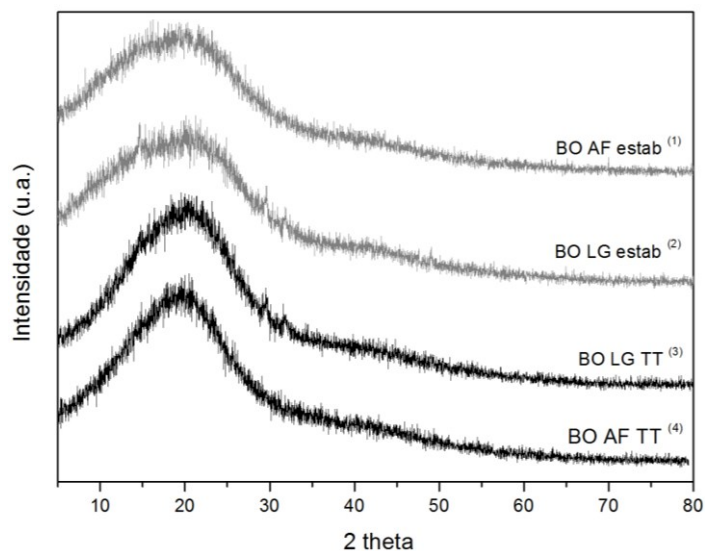


FONTE: o autor (2016).

Prauchner et al. (2005b) encontraram o mesmo resultado no estudo da carbonização de piches vegetais de eucalipto. Esse pico é atribuído a uma curta ordenação de gama de anéis aromáticos adjacentes que levam a uma distância de distribuição inter atômica preferencial entre os átomos de carbono.

Os outros tratamentos térmicos apresentaram característica amorfa (FIGURA 29).

FIGURA 29 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS (1) BO LG ESTAB E (2) BO AF ESTAB: BIO-ÓLEO ADITIVADO COM LIGNINA KRAFT E ÁLCOOL FURFURÍLICO ESTABILIZADAS A 270°C, A UMA TAXA DE 0,1°C/MIN E 2 HORAS; (3) BO LG TT E (4) BO AF TT: TRATADAS TERMICAMENTE A 200°C POR 2 HORAS



FONTE: o autor (2016).

4.4.4 Análise Elementar após tratamentos térmicos

Observou-se um pequeno decréscimo na quantidade de carbono das fibras estabilizadas tanto do bio-óleo aditivado com álcool furfurílico (BO-AF) como para o bio-óleo aditivado com lignina (BO-LG), na etapa da estabilização (TABELAS 10 e 11).

TABELA 10 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO COM ÁLCOOL FURFURÍLICO

Tratamento térmico	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
Polimerização a 200 °C por 2 horas	70,1	6,3	0,2	23,2
Estabilização oxidativa a 270 °C e 2 horas	69,0	4,8	0,2	25,7
Carbonização a 1000 °C	82,2	0,2	1,3	16,1

FONTE: o autor (2016).

TABELA 11 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO COM LIGNINA KRAFT

Tratamento térmico	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
Polimerização a 200 °C por 2 horas	70,8	6,1	0,2	22,6
Estabilização oxidativa a 270 °C por 2 horas	67,9	4,6	0,2	26,9
Carbonização a 1000 °C	90,4	1,3	1,11	1,2

FONTE: o autor (2016)

A reação de oxidação aumenta o teor relativo de oxigênio, que conseqüentemente diminui o teor relativo de carbono, que pode causar uma perda de massa absoluta.

As fibras carbonizadas de bio-óleo aditivado lignina kraft apresentaram um acréscimo bastante significativo de conteúdo de carbono, 90,4 %. Isso confirma que foi obtido, de fato, uma fibra de carbono a partir de tratamentos térmicos conduzidos no bio-óleo de pirólise rápida.

As fibras de bio-óleo sem nenhum aditivo não estabilizaram, o que pode ser visto também no conteúdo de carbono após tratamento térmico de estabilização, ou seja, não houve um decréscimo de carbono e aumento do número de grupos oxigenados. Por isso, não foi possível concluir a etapa de carbonização, pois as fibras se apresentaram bastante frágeis, dificultando o manuseio. Os conteúdos de carbono, hidrogênio e nitrogênio podem ser vistos na TABELA 12.

TABELA 12 – ANÁLISE ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO

Tratamento térmico	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
Polimerização a 200°C por 3h	71,0	6,1	0,2	19,1
Estabilização oxidativa a 270°C por 12h	73,6	5,2	0,3	18,7
Polimerização a 200°C por 6h	72,3	5,1	0,3	22,3
Estabilização oxidativa a 270°C por 2h	71,8	6,3	0,2	21,5

FONTE: o autor (2016).

Esta composição elementar mostra que o tratamento térmico de estabilização oxidativa não aumentou o conteúdo relativo de oxigênio, assim na etapa da carbonização o bio-óleo sem nenhum aditivo queimou.

5 CONCLUSÕES

Bio-óleo de pirólise rápida foi transformado em fibra de carbono através de tratamentos térmicos. O tratamento térmico de polimerização é necessário para aumentar o peso molecular, que ocorre através de reações de condensação dos compostos fenólicos, remoção de frações de baixa massa molecular, compostos voláteis e água. Primeiramente o bio-óleo foi polimerizado em reator a 200 °C com o objetivo de atingir uma fluidez adequada para o processo posterior de fiação.

O método empregado para transformar o piche de bio-óleo em fios foi fiação por fusão. O bio-óleo tratado termicamente com aditivos, como álcool furfurílico e lignina kraft, apresentaram bons resultados na formação de fios, ou seja, enrolaram numa bobina. Enquanto que o bio-óleo cru somente formou filamentos. O processo subsequente de estabilização oxidativa, necessário para tornar as fibras infusíveis para a carbonização, foi conduzido em ar atmosférico a uma temperatura de até 270 °C. Os fios de bio-óleo com álcool furfurílico e lignina kraft estabilizaram sendo posteriormente transformados em fibra de carbono. Já os fios de bio-óleo cru não estabilizaram e sobraram cinzas no processo de carbonização a 1000°C. O bio-óleo da pirólise rápida é um material adequado para se obter fibras de carbono, pois possui aproximadamente 54 % de carbono e quando submetido a tratamento térmico de polimerização, o conteúdo de carbono aumenta para cerca de 70 % - 74 %. No entanto é necessária a adição de aditivos compatíveis com a composição química do bio-óleo para um melhor resultado no processo de fiação.

O piche obtido da polimerização, como também os fios estabilizados e carbonizados, foram submetidos à análise de espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier para verificar a transformação nas ligações químicas.

Amostras tratadas termicamente e estabilizadas foram submetidas à análise de ressonância magnética nuclear no estado sólido, para verificar os grupos funcionais e as transformações ocorridas durante os tratamentos. Foi possível concluir que o bio-óleo polimerizado e os fios apresentaram grande quantidade de grupos oxigenados e principalmente foi verificada a aromatização das amostras quando submetidas ao processo de carbonização. Houve incremento do conteúdo de carbono confirmado através da análise elementar nas etapas de carbonização.

O diâmetro das fibras, mais elevado que fibras de PAN ou piche mesofásico, foi fator limitante para a total estabilização das fibras. O diâmetro das fibras de bio-

óleo são maiores devido ao equipamento de fiação utilizado, que possui um orifício de 0,45 mm para saída dos fios. Outro fator que influencia no diâmetro dos fios é o tensionamento no momento do encontro do fio com a bobina de enrolamento, que por sua vez é controlado pela velocidade de enrolamento. Mas não foi possível obter um controle total, pois os fios de bio-óleo, apesar de enrolarem na bobina, ainda se apresentaram bastante frágeis e quebradiços.

Já a perda de peso observada nos fios estabilizados foi atribuída à saída de gases e substâncias voláteis presentes no precursor. O bio-óleo sem nenhum aditivo tratado por 3 horas apresentou estrutura cristalina, que foi atribuído ao caráter termoplástico do piche e compostos de baixa massa molar, os quais asseguram uma estrutura ordenada, facilitando a formação de cristalitos. As amostras estabilizadas e carbonizadas apresentam estrutura amorfa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A primeira sugestão para futuros trabalhos a serem desenvolvidos com o bio-óleo de pirólise rápida e na fabricação de fibras de carbono do mesmo seria alterar a proporção dos aditivos durante a etapa de polimerização do bio-óleo.

A segunda sugestão seria na etapa da fiação aperfeiçoar o controle da velocidade de bobinamento e controlar a tensão aplicada enquanto os fios de bio-óleo enrolam na bobina.

A terceira sugestão seria melhorar as condições de controle na etapa da estabilização oxidativa, como o tempo de permanência e taxas de aquecimento com equipamentos mais sofisticados, se possível. Esta mesma etapa também poderia ser realizada num forno de maior volume, permitindo maiores quantidades de fibra a ser oxidada. Outro fator bastante importante e que precisa de melhoria é o fluxo de ar durante esta etapa de estabilização, para alcançar melhores resultados na homogeneização da oxidação nas fibras. Também seria interessante aperfeiçoar um método para aplicação de tensão nas fibras durante a estabilização oxidativa com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas das fibras.

REFERÊNCIAS

- ABNT, NBR. 6560: Materiais betuminosos-Determinação do ponto de amolecimento-Método do anel e bola. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. São Paulo, 2005.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; OYA, A.; SAKAMOTO, A.; HOSHI, K. Preparation of general purpose carbon fibers from coal tar pitches with low softening point. **Carbon**, v. 35, n. 8, p. 1079-1087, 1997.
- ASTM D482-03, Standard Test Method for Ash from Petroleum Products, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2003.
- BATCHELOR, B. L.; MAHMOOD, S.F.; JUNG, M.; SHIN, H. KULIKOV, O.V.; VOIT, W. NOVAK, B.M.; YANG, D.J. Plasticization for melt viscosity reduction of melt processable carbon fiber precursor. **Carbon**, v. 98, p. 681-688, 2016.
- BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353, 2010.
- BRIDGWATER, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 51, n. 1, p. 3-22, 1999.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2011.
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 1999.
- BRITO JÚNIOR, C. A. R.; FLEMING, R. R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P. Poliacrilonitrila: processos de fiação empregados na indústria. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 764-770, 2013.
- BRODIN, I.; ERNSTSSON, M.; GELLERSTEDT, G.; SJÖHOLM, E. Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production. **Holzforschung**, v. 66, n. 2, p. 141-147, 2012.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An introduction**. 8th ed.; New York: Wiley, 2007.
- CAPOBIANCO, G. Análise dos impactos técnico-econômicos da utilização de piche de alcatrão de eucalipto como precursor de fibra de carbono ativadas. **Dissertação (mestrado)** – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2000.
- COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594-608, 2014.

- CUSTODIS, V. B.F.; BÄHRLE, C.; VOGEL, F.; BOKHOVEN, J. A. van. Phenols and aromatics from fast pyrolysis of variously prepared lignins from hard-and softwoods. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 115, p. 214-223, 2015.
- DEMIRBAS, M. F. Biorefineries for biofuel upgrading: a critical review. **Applied Energy**, v. 86, p. S151-S161, 2009.
- DRBOHLAV, J.; STEVENSON, W. T. K. The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part I: The oxidative stabilization process. **Carbon**, v. 33, n. 5, p. 693-711, 1995a.
- DRBOHLAV, J.; STEVENSON, W. T. K. The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, Part II: The carbonization process. **Carbon**, v. 33, n. 5, p. 713-731, 1995b.
- GELLERSTEDT, G.; SJÖHOLM, E.; BRODIN, I. The wood-based biorefinery: A source of carbon fiber?. **The Open Agriculture Journal**, v. 3, p. 119-124, 2010.
- GÓMEZ, E. O.; PÉREZ, J. M. M.; PÉREZ, L. E. B. Pirólise Rápida de Materiais Lignocelulósicos para a Obtenção de Bio-óleo. Capítulo 11. In: **Biomassa para Energia**. CORTES, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. Ed. Unicamp, Campinas, SP, 84 p., 2008.
- HAMEED, N.; SHARP, J.; NUNNA, S.; CREIGHTON, C.; MAGNIEZ, K.; JYOTISHKUMAR, P.; SALIM, N.V.; FOX, B. Structural transformation of polyacrylonitrile fibers during stabilization and low temperature carbonization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 128, p. 39-45, 2016.
- HAYES, D. J. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. **Catalysis Today**, v. 145, n. 1, p. 138-151, 2009.
- HUANG, X. Fabrication and properties of carbon fibers. **Materials**, v. 2, n. 4, p. 2369-2403, 2009.
- JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; DALAI, A. K. Bio-oil valorization: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91-106, 2013.
- KADLA, J. F.; KUBO, S.; VENDITTI, R.A.; GILBERT, R.D.; COMPERE, A.L.; GRIFFITH, W. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. **Carbon**, v. 40, n. 15, p. 2913-2920, 2002.
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.
- KIM, T.; ASSARY, R. S.; KIM, H.; MARSHALL, C. L.; GOSZTOLA, D. J.; CURTISS, L. A.; STAIN, P. C. Effects of solvent on the furfuryl alcohol polymerization reaction: UV Raman spectroscopy study. **Catalysis today**, v. 205, p. 60-66, 2013.
- KUBO, S.; KADLA, J. F. Lignin-based carbon fibers: Effect of synthetic polymer blending on fiber properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 2, p. 97-105, 2005.

KUBO, S.; URAKI, Y.; SANO, Y. Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping. **Carbon**, v. 36, n. 7, p. 1119-1124, 1998.

LI, J.; SU, S.; ZHOU, L.; KUNDRÁT, V.; ABBOT, A.M. MUSHTAQ, F.; OUYANG, D.; JAMES, D.; ROBERTS, D.; YE, H. Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition during the carbonization of polyacrylonitrile fibers. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 2, p. 024313, 2013.

MAINKA, H.; TÄGER, O.; KÖRNER, E.; HILFERT, L.; BUSSE, S.; EDELMANN, F. T.; HERRMANN, A. S. Lignin—an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 3, p. 283-296, 2015.

MARADUR, S. P.; KIM, C. H.; KIM, S. Y.; KIM, B. H.; KIM, W. C.; YANG, K. S. Preparation of carbon fibers from a lignin copolymer with polyacrylonitrile. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 5, p. 453-459, 2012.

MATHUR, R. B.; BAHL, O. P.; MITTAL, J. A new approach to thermal stabilisation of PAN fibres. **Carbon**, v. 30, n. 4, p. 657-663, 1992.

MEIER, D.; BELD, B. V. de; BRIDGWATER, A.; ELLIOTT, D. C.; OASMAA, A.; PRETO, F. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 619-641, 2013.

MELKIOR, T.; JACOB, S.; GERBAUD, G.; HEDIGER, S.; LE PAPE, L.; BONNEFOIS, L. BARDET, M. NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 271-280, 2012.

MORGAN, P. **Carbon fibers and their composites**. Boca Raton: C.R.C. Press, 2005.

NEWCOMB, B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers. **Composites Part A**, v. 91, p. 262-282, 2016.

OZAKI, S. K.; IMAMURA, Y.; DE SOUZA, M. F. Efeitos do tratamento da Madeira com Álcool Furfurílico combinado com Compostos de Boro. *Madeira: arquitetura e engenharia*, v. 3, n. 8, 2014.

PAULAUSKAS, F.L. Advanced Oxidation & Stabilization of PAN-Based Carbon Precursor Fibers. **Oak Ridge National Laboratory - ORNL**, 2010. Disponível em: <energy.gov/sites/prod/files/.../lm006_paulauskas_2010_o.pdf>. Acesso em: 27 jun 2016.

PRAUCHNER, M. J.; PASA, V.M.D.; OTANI, S.; OTANI, C. Biopitch-based general purpose carbon fibers: Processing and properties. **Carbon**, v. 43, n. 3, p. 591-597, 2005a.

PRAUCHNER, M. J.; PASA, V. M. D.; MOLHALLEM, N. D. S.; OTANI, C.; OTANI, S. PARDINI, L. C. Structural evolution of Eucalyptus tar pitch-based carbons during carbonization. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 1, p. 53-61, 2005b.

PRAUCHNER, M. J.; PASA, V.M.D.; OTANI, C.; OTANI, S.; MENEZES, S.M.C.de. Eucalyptus tar pitch pretreatment for carbon material processing. **Journal of applied polymer science**, v. 91, n. 3, p. 1604-1611, 2004.

QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; XI-FENG, Z. Overview of Fuel Properties of Biomass Fast Pyrolysis Oils. **Energy Conversion and Management**, n. 50, p. 1376 – 1383, 2009.

QIN, W.; KADLA, J. F. Carbon fibers based on pyrolytic lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, 2012.

QU, W.; XUE, Y.; GAO, Y.; ROVER, M.; BAI, X. Repolymerization of pyrolytic lignin for producing carbon fiber with improved properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 19-26, 2016.

RAMASUBRAMANIAN, G. **Influence of Lignin modification on PAN-Lignin copolymers as potential carbon fiber precursors**. Graduate Theses and Dissertations, Iowa State University, Paper 13438, 2013.

RODRIGUES, T. O.; ROUSSET, P.; VALE, A. T. do; BROUST, F. Bio-óleo: Uma Alternativa para Valorização Energética da Biomassa. **Revista Brasileira de Energia**, Vol. 17, N°2, p. 39-56, 2011.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA, N. J. Carbon fiber from lignin: a literature review. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, n. 1, p. 100-114, 2015.

YANG, K.S.; CHOI, Y.O.; KIM, Y.M.; PARK, S.H.; YANG, C.M.; KIM, Y.J.; SOH, S.Y. Preparations of Carbon Fibers from Precursor Pitches Synthesized with Coal Tar or Petroleum Residue Oil. **Fibers and Polymers**, v.1, No.2, p. 97-102, 2000.

YE, C.; FU, R.; HU, J.; HOU, L.; DING, S. Carbon-13 chemical shift anisotropies of solid amino acids. **Magnetic resonance in chemistry**, v. 31, n. 8, p. 699-704, 1993.