

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO DA PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO  
POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO A PARTIR DE  
POLIACRILONITRILA E LIGNINA”**

**Lais Angelice de Camargo\***

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTORA EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA

**Orientador: Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2019**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Laís Angelice de Camargo, realizada em 24/10/2019:

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
EMBRAPA

---

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva  
UFSCar

---

Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria  
UFSCar

---

Prof. Dr. Hernane da Silva Barud  
UNIARA

---

Profa. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo  
EMBRAPA

*Dedico este trabalho a minha mãe Gislene e a meu marido Tiago, a minha avó Iracema e sobre tudo ao meu tio Luiz Carlos pela ajuda em todos os momentos difíceis incondicionalmente. Aos meus tios e padrinhos Marcos e Carmen por ter sempre acreditado em meu potencial.*

***“Cada sonho que você deixa pra trás, é um pedaço do seu futuro  
que deixa de existir.”  
Steve Jobs***

## **AGRADECIMENTOS**

A toda minha família, por terem investido em mim acreditando em minha capacidade. Em especial a minha mãe, a pessoa mais forte que conheço obrigada por tudo que sempre fez e faz por mim, obrigada por ser minha melhor amiga. Pai, em toda minha trajetória você esteve comigo, sempre em meus pensamentos, me protegendo e guiando em cada escolha. Tio Luiz Carlos, se não fosse por você 90% dos nossos sonhos não teriam sido realizados, se não fosse por você não teríamos chegado tão longe e agradeço também ao seu amor sincero e incondicional por nós.

Ao meu irmão Gilberto, pela infinita ajuda com a complexa matemática e por sempre estar lá por nós mesmo estando longe. Ao meu marido Tiago, pessoa com quem amo partilhar a vida. Obrigada pelo carinho, paciência e por ser meu companheiro e amigo em todos os sonhos e projetos que compartilhamos. Ao meu sogro e sogra, Antônio e Lucy, pelo carinho incondicional e pela grande ajuda para que todos os nossos sonhos se realizem.

Agradeço a minha avó Iracema, tia Gisele, tio Nardo, meu afilhado Bruno e minha prima/irmã Lívia pela paciência, pelo incentivo, pela força sempre e principalmente pelo carinho. Aos meus amigos/primos, ao qual levaria uma eternidade para citar, por todos os momentos compartilhados, sem vocês a vida não seria a mesma. Enfim, à minha família pelo amor e compreensão sempre.

Gostaria de agradecer ao meu orientador Dr. Luiz Henrique, pela oportunidade de trabalhar com você. Por todo conhecimento e experiências acadêmicas adquiridas e por toda ajuda e empenho durante esta caminhada. Agradeço às/os meus/minhas colegas Cristiane, Carol, Monica, Talita, Pedro, Wiliam e Rafaela pela ajuda, seja no laboratório ou na teoria, sempre prontas a me auxiliar, contribuindo imensamente para este trabalho. Aos funcionários da Embrapa Instrumentação, em especial a Silviane, Adriana, Viviane, Paulinho, Matteo e Alice, pelo auxílio nas atividades laboratoriais. A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos a mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

Ao CNPq pela bolsa concedida para o desenvolvimento do presente estudo. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## LISTA DE ABREVIATURAS

DMF – Dimetilformamida  
DMSO – Dimetilsulfóxido  
PAN – Poliacrilonitrila  
NFC – Nanofibras de carbono  
FC – Fibras de carbono  
Lig-M - Lignina de madeira  
Lig-C – Lignina de cana-de-açúcar

### Amostras

PAN – W % Nanofibras de Pan com concentração variada.  
(PAN/Lig-Z)X:Y-18C Nanofibras de PAN e Lignina com concentração mássica de 18% e porcentagem de lignina de diferentes fontes variada.  
(PAN/Lig-Z)X:Y-0,2V Nanofibras de PAN e Lignina com viscosidade 0,2 Pa.s e porcentagem de lignina de diferentes fontes variada.  
OBS: Z é o tipo de lignina, X a porcentagem de PAN e Y a porcentagem de lignina.

### Técnicas

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo  
DRX - Difração de Raios X  
FSS – Fiação por sopro em solução  
FTIR-ATR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e Reflectância total atenuada  
TGA – Termogravimetria  
DSC - Calorímetro Diferencial de Varredura  
RMN – Ressonância Magnética Nuclear

### Termos

TG/DTG – Termogravimetria/Termogravimetria derivada  
 $T_i$  - Temperatura de início de degradação  
 $T_{m\acute{a}x.}$  - Temperatura de máxima taxa de perda de massa em função da temperatura  
 $T_{cc}$  – Temperatura de ciclização  
 $T_g$  – Temperatura de transição vítrea

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Distribuição de diâmetros de nanofibras produzidas por FSS com diferentes polímeros e solventes apresentados na literatura por diferentes autores .....	19
TABELA 2.2 - Matriz padrão dos ensaios de um plano de tipo Box-Behnken de três variáveis e um exemplo de uma versão randomizada. Na matriz padrão, destacam-se por linhas pontilhadas os grupos de ensaios parecidos em termos matriciais.....	22
TABELA 4.1 - Resumo das nanofibras de PAN produzidas a partir de DMF em FSS e os parâmetros utilizados.....	28
TABELA 4.2 - Resumo das nanofibras produzidas a partir de PAN e lignina de madeira com concentração mássica de 18% e os parâmetros utilizados.....	29
TABELA 4.3 - Resumo das nanofibras produzidas a partir de PAN e lignina de madeira e de cana-de-açúcar com viscosidade de 0,2 Pa.s e os parâmetros utilizados.....	29
TABELA 5.1 – Taxa de evaporação de diferentes solventes e soluções com PAN obtidas a partir da Figura 5.2.....	35
TABELA 5.2 – $T_{cc}$ e $T_g$ da PAN em pó e da solução de PAN em diferentes solventes.....	41
TABELA 5.3 – Propriedades térmicas das nanofibras 8% m/m de DMF, DMF-DMSO 8:2 e DMSO.....	43
TABELA 5.4 – Descrição de bandas características da PAN nas nanofibras a partir da análise dos espectros de FTIR apresentados na Figura 5.9.....	46
TABELA 5.5 – Resultados do planejamento fatorial Box-Behnken: diâmetro médio, diâmetro mediano e desvio padrão das fibras de PAN obtidas por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMF.....	48
TABELA 5.6 – Diâmetro médio e desvio padrão (DP) das nanofibras de PAN obtidas por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMF para as concentrações mássicas de 6, 8 e 10 %.....	56
TABELA 5.7 – Razão R (ID/IG) e tamanho do cristal em nm obtidos a partir da análise de Raman em 532nm para nanofibras de carbono de PAN com diferentes concentrações mássicas obtidas por FSS.....	59

TABELA 5.8 – Diâmetro médio e desvio padrão das nanofibras de PAN com concentração mássica de 18 % com 60, 70 e 80% de Lig-M obtidas por FSS.....	72
TABELA 5.9 – Tg da nanofibras de PAN/Lig-M com diferentes proporções de Lig-M e de PAN em pó.....	73
TABELA 5.10 – Propriedades térmicas das nanofibras de PAN/Lig-M com concentração mássica de 18% nas proporções de 50:50, 40:60, 30:70 e 20:80.....	75
TABELA 5.11 – Compostos liberados pela lignina e pelas nanofibras de PAN/Lignina em diferentes temperaturas durante o aquecimento.....	75
TABELA 5.12 – Diâmetro médio (nm) e desvio padrão das nanofibras de PAN com 50, 70 e 90% de Lig-M obtidas por FSS utilizando o solvente DMF com viscosidade fixa de 0,2 Pa.s.....	74
TABELA 5.13 – Descrição de bandas características de PAN e Lig-M nos espectros de FTIR da Figura 5.44.....	84
TABELA 5.14 – Razão R (ID/IG) e tamanho do cristal em nm das nanofibras de carbono de PAN/Lig-M obtidas a partir da análise de Raman em 532 nm.....	86



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Estrutura molecular da poliacrilonitrila (PAN).....	6
FIGURA 2.2 - Estrutura da lignina presente em materiais lignocelulósicos .....	8
FIGURA 2.3 - Três principais monolignóis .....	9
FIGURA 2.4 - Gráfico da estimativa de consumo global de fibras de carbono .....	10
FIGURA 2.5 - Malha de fibras de carbono .....	10
FIGURA 2.6 - Principais etapas do processo de obtenção da fibra de carbono.....	11
FIGURA 2.7 - As reações químicas acontecendo durante o tratamento térmico de estabilização do PAN .....	12
FIGURA 2.8 - Evolução da estrutura do PAN ao longo do tratamento térmico de carbonização.....	13
FIGURA 2.9 - Sistema de fiação por sopro em solução (FSS).....	17
FIGURA 2.10 - Ilustração esquemática mostrando o bocal utilizado na FSS.....	17
FIGURA 2.11 - Filmes de nanofibras coletados diretamente na pele e em um coletor de metal .....	18
FIGURA 2.12 - Representação tridimensional das condições experimentais de um plano do tipo Box-Behnken de 3 variáveis. Os eixos quantificam os valores de cada variáveis. O cubo é o espaço que contém as condições experimentais de praticabilidade do processo. O ponto "C" do meio representa as condições centrais, ou seja, (0, 0, 0). .....	22
FIGURA 4.1 - Método onset para obtenção da temperatura inicial de degradação (Ti).....	31
FIGURA 5.1 - Estrutura dos solventes estudados: a) DMF e b) DMSO.....	33
FIGURA 5.2 - Taxa de evaporação (I) solventes puros, (II) solventes com PAN a 25°C - DMF/DMSO 8:2, DMSO e DMF .....	33
FIGURA 5.3 - Viscosidade ( $\eta$ ) em função da concentração da solução quando submetidas a uma taxa de cisalhamento fixa de $1 \text{ s}^{-1}$ a 25 °C.(I) Solução de PAN em DMF, (II) Solução de PAN/DMSO 8:2 e (III) Solução PAN em DMSO. Regimes de diluição: (a) diluído; (b) semidiluído e (c) concentrado.....	35
FIGURA 5.4 - Representação gráfica da viscosidade em relação: (a) taxa de cisalhamento x viscosidade (b) taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento das soluções de PAN nos diferentes solventes: (I) DMF (II) DMF/DMSO 8:2 (III) DMSO. ....	37

FIGURA 5.5 - Curvas de DSC da PAN em pó e das nanofibras de PAN com fração mássica de 8 % preparadas com os solventes DMF, DMSO e a mistura DMF-DMSO 8:2 .....	38
FIGURA 5.6 - Curvas TG/DTG de 8 % PAN para a) DMF, b) DMF-DMSO 8:2 e c) DMSO .....	40
FIGURA 5.7 - Micrografias de MEV das nanofibras com concentração mássica de 8 % de PAN produzidas a partir de: (a) DMF (b) DMF-DMSO e (c) DMSO .....	42
FIGURA 5.8 - Micrografias de MEV da fiação das soluções de PAN com concentração mássica de 4 % (a) PAN/DMF (b) PAN/DMSO.....	43
FIGURA 5.9- Espectro de FTIR para nanofibras de PAN preparadas com DMF, DMSO e DMF/DMSO 8:2.....	44
FIGURA 5.10 - Difratoograma de Raio X para a PAN em pó e para as nanofibras de PAN produzidas com DMF, DMSO e DMF/DMSO 8:2.....	45
FIGURA 5.11 - Micrografias de MEV das nanofibras de PAN dos experimentos do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) obtidos por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMF.....	47
FIGURA 5.12 - Gráfico do resultado do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) em função do diâmetro das nanofibras obtidas por FSS com o solvente DMF em relação a uma taxa de injeção e concentração	48
FIGURA 5.12 - Micrografia de nanofibras (a, b ,c) - 6, 8 e 10 % de poliacrilonitrila (d, e, f) - 6, 8 e 10 % de carbono.....	48
FIGURA 5.13 - Gráfico do resultado do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) em função do diâmetro das nanofibras obtidas por FSS com o solvente DMF em relação a uma taxa de injeção e concentração.....	49
FIGURA 5.14 - Espectro de FTIR para nanofibras de PAN em DMF com diferentes pressões e taxa de injeção: a) 6 % m/m b) 8 % m/m e c) 10 % m/m .....	51
FIGURA 5.15 - Difratoograma de Raio X para nanofibras de PAN produzidas a partir de DMF com diferentes pressões e taxa de injeção nas concentrações mássicas de: a) 6 % b) 8 % e c) 10 % .....	52
FIGURA 5.16 - Micrografia de MEV das nanofibras de PAN com fração mássica de (a, b ,c) - 6, 8 e 10 %.....	53
FIGURA 5.17 - Micrografia de MEV de nanofibras de carbono com concentração mássica de (d, e, f) - 6, 8 e 10 %.....	54

FIGURA 5.18 - Diâmetro médio e desvio padrão das nanofibras de PAN obtidas por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMF para a concentração mássica de 6, 8 e 10 %, antes e após os processos de estabilização e carbonização.....	55
FIGURA 5.19 - Espectro de Raman das nanofibras de carbono a partir de PAN com concentração mássica de 6, 8 e 10 %.....	56
FIGURA 5.20 - Espectro de Raman da nanofibra de carbono a partir de PAN com fração mássica de 6 %.....	57
FIGURA 5.21 - Difrátogramas de raios X da nanofibra de carbono a partir de PAN em FSS com concentração mássica de 6, 8 e 10 %.....	58
FIGURA 5.22 - Imagens da (A) PAN em pó e das nanofibras de PAN (B) Após a fiação (C) Estabilizadas (D) Carbonizadas.....	58
FIGURA 5.23 - Viscosidade ( $\eta$ ) em função da concentração da solução quando submetida a uma taxa de cisalhamento fixa de $100 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para as soluções de PAN/Lig-M segundo as proporções indicadas nas figuras .....	60
FIGURA 5.24 - Viscosidade ( $\eta$ ) em função da concentração da solução quando submetida a uma taxa de cisalhamento fixa de $100 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para 100 % a soluções de PAN/Lig-M com menor escala.....	60
FIGURA 5.25 - Viscosidade ( $\eta$ ) e tensão de cisalhamento (Pa) de soluções de PAN/Lig-M com proporção de 50:50 quando submetida a uma taxa de cisalhamento fixa de $100 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	62
FIGURA 5.26 - Módulo de armazenamento de cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda de cisalhamento ( $G''$ ) na função de frequência angular de soluções de concentração mássica de 18 % PAN/Lig-M nas proporções de (a) 50:50, (b) 40:60, (c) 30:70, (d) 20: 80 e (e) 10:90.....	63
FIGURA 5.27 - Viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência angular para soluções de concentração mássica de 18 % PAN com teores de 50 a 90 % de Lig-M.....	65
FIGURA 5.28 - $\tan \delta$ em função da frequência angular para soluções de concentração mássica de 18 % PAN com proporções de 50 a 90 % de Lig-M.....	65
FIGURA 5.29 - Moléculas de PAN e ligações presentes entre elas e a lignina conforme sua adição (Adaptado de LU, et al. 2018) .....	66

FIGURA 5.30 - $^{13}\text{C}$ CPMAS espectros de lignina, PAN e para soluções de concentração mássica de 18 % PAN/Lig-M com proporções de 50:50, 40:60, 30:70 e 20:80.....	67
FIGURA 5.31 - $^{13}\text{C}$ CPMAS espectros das soluções e das nanofibras (PAN/Lig-M)-18C com proporções de 50:50, 40:60, 30:70 e 20:80.....	68
FIGURA 5.32 - $^{13}\text{C}$ CPMAS espectros da solução e das nanofibras (PAN/Lig-M)20:80-18C com variação de tempo de contato de 50 e 500 $\mu\text{s}$ .....	69
FIGURA 5.33 - Micrografias MEV das nanofibras (PAN/Lig-M)-18C com proporções de 40:60, 30:70 e 20:80. ....	70
FIGURA 5.34 - Curvas DSC de PAN em pó e das nanofibras de (PAN/Lig-M)-18C para as proporções de 50:50, 40:60, 30:70 e 20:80.....	71
FIGURA 5.35 - Curvas TG/DTG de PAN e Lig-M em pó e das nanofibras de (PAN/Lig-M)-18C para as proporções de 50:50, 40:60, 30:70 e 20:80 .....	72
FIGURA 5.36 - Raman das nanofibras de (PAN/Lig-M)10:80-18C .....	74
FIGURA 5.37 - Difratogramas de raios X da nanofibra (PAN/Lig-M)10:80-18C .....	75
FIGURA 5.38 - Micrografias de MEV de Nanofibras (PAN/Lig-M)40:60-0,2V a) Precursoras b) Estabilizadas c) Carbonizadas.....	76
FIGURA 5.39 - Micrografias de MEV de Nanofibras (PAN/Lig-M)30:70-0,2V a) Precursoras b) Estabilizadas c) Carbonizadas.....	77
FIGURA 5.40 - Micrografias de MEV de Nanofibras (PAN/Lig-M)20:80-0,2V a) Precursoras b) Estabilizadas c) Carbonizadas.....	77
FIGURA 5.41 - Micrografias de MEV de Nanofibras (PAN/Lig-M)10:90-0,2V a) Precursoras b) Estabilizadas c) Carbonizadas.....	78
FIGURA 5.42 - Micrografias MEV de um fio de nanofibras de (PAN/Lig-M)10:90-0,2V.....	78
FIGURA 5.43 - Lig-M em pó e nanofibras de (PAN/Lig-M)10:90-0,2V (A) Lig-M (B) Precursora (C) Estabilizada (D) Carbonizada .....	80
FIGURA 5.44 - Espectro de FTIR para (A) Nanofibras de (PAN/Lig-M)10:90-0,2V, precursora e carbonizada (B) Nanofibras de (PAN/Lig-M)10:90-0,2V, PAN e lignina em pó.....	80
FIGURA 5.45 - Raman das nanofibras de (PAN/Lig-M)0,2V com proporções de 50:50, 30:70 e 10:90 .....	82
FIGURA 5.46 - Raman das nanofibras de (PAN/Lig-M)0,2V com proporções de 50:50, 30:70 e 10:90 com linhas Lorentzianas .....	83

FIGURA 5.47 - Razão R (ID/IG) e tamanho do cristal em nm das nanofibras de carbono de PAN/Lig-M obtidas a partir da análise de Raman em 532 nm.....	84
FIGURA 5.48 – Espectro de FTIR para nanofibras de (PAN/Lig-C)10:90-0,2V, as mesmas nanofibras após carbonização e a lignina em pó.....	85
FIGURA 5.49 – Nanofibras de (PAN/Lig-C)10:90-0,2V (A) Precursora (B) Carbonizada.....	86
FIGURA 5.50 – Raman das nanofibras (PAN/Lig-C)10:90-0,2V.....	87
FIGURA 5.51 – Lig-C em pó e nanofibras de (PAN/Lig-C)10:90-0,2V (A) Lignina (B) Precursora (C) Estabilizada (D) Carbonizada.....	87

## RESUMO

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO A PARTIR DE POLIACRILONITRILA E LIGNINA. Nanofibras de carbono (NFC) são materiais altamente resistentes e são amplamente utilizadas na indústria aeroespacial e de baterias. Métodos como eletrofiação e fiação por sopro em solução (FSS) são utilizados para a produção de nanofibras de carbono e estas podem ser produzidas a partir de poliacrilonitrila (PAN), dentre outros polímeros provindos de petróleo. Neste trabalho foi estudada a produção de nanofibras de carbono por FSS a partir de PAN com conteúdo enriquecido de lignina provinda de bio-resíduo. As nanofibras produzidas neste trabalho foram caracterizadas a partir de propriedades físico-químicas por DRX, FTIR, Raman e RMN, propriedades térmicas por Termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), bem como quanto às propriedades estruturais a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Um planejamento experimental foi realizado para otimização dos parâmetros de produção de nanofibras de PAN por FSS e os fatores que apresentaram influência no diâmetro das nanofibras segundo o modelo foram a concentração e a taxa de injeção, assim, quanto maior a concentração e menor a taxa de injeção, maiores os diâmetros das nanofibras. As NFC a partir de PAN foram produzidas por FSS e apresentaram diâmetro médio de 153,2 nm para 6 %, 254,0 nm para 8 % e 369,0 nm para 10 % de fração mássica confirmando a tendência do aumento da concentração com o aumento do diâmetro das nanofibras produzidas indicada pelo planejamento experimental. A obtenção de nanofibras de carbono de PAN com a adição de lignina foram realizadas até a fração de 20:80 PAN/Lignina para concentração mássica de 18 %. Para a proporção de 10:90 PAN/Lignina só foi possível obter nanofibras a partir de viscosidade fixa da solução de 0,2 Pa.s tanto para a lignina de madeira (Lig-M), quanto para a lignina de cana-de-açúcar (Lig-C). Estas nanofibras apresentaram diâmetro médio de 228,5 e 300,6 nm, e razão de intensidade da banda D e G ( $R(ID/IG)$ ) de 1,26 e 1,22 e tamanho de cristal de 15,3 e 15,7 nm respectivamente. Estes resultados para as nanofibras de carbono obtidas através Lig-M e Lig-C com 10% de PAN por FSS corroboram com os encontrados na literatura para nanofibras produzidas a partir de eletrofiação. Assim, nanofibras de carbono com até 90 % de lignina, foram produzidas com sucesso neste trabalho usando a nova técnica de fiação por sopro em solução.

## ABSTRACT

STUDY OF THE PRODUCTION OF CARBON NANOFIBERS BY SOLUTION BLOW SPINNING FROM POLYACRYLONITRILL AND LIGNIN. Carbon nanofibers (NFC) are highly resistant materials and are widely used in the aerospace and battery industry. Methods such as eletrospinning and solution blow spinning (SBS) are used for the production of carbon nanofibers and these can be produced from polyacrylonitrile (PAN), among other petroleum polymers. In this work the carbon nanofiber production by SBS from PAN enriched with lignin content from bio-residue was studied. The nanofibers produced in this work were characterized by physicochemical properties by XRD, FTIR, Raman and NMR, thermal properties by Thermogravimetry (TG/DTG) and Differential Exploratory Calorimetry (DSC), as well as structural properties by Microscopy Scanning Electronics (SEM). An experimental design was carried out to optimize the nanofiber production parameters of PAN by SBS and those that influenced the nanofiber diameter according to the model were PAN concentration and the injection rate, thus, the higher the concentration and the lower the injection rate, the larger the nanofiber diameters. NFC from PAN were produced by SBS and presented an average diameter of 153.2 nm for 6 %, 254.0 nm for 8 % and 369.0 nm for 10 % of mass fraction confirming the tendency of concentration increase with increased diameter of the produced nanofibers indicated by experimental design. Carbon nanofibers from PAN with the addition of lignin were obtained up to the 20:80 PAN/Lignin fraction for 18 % mass concentration. For the ratio of 10:90 PAN/Lignin it was only possible to obtain nanofibers from the fixed viscosity of the 0.2 Pa.s solution for both wood lignin (Lig-M) and sugar cane lignin (Lig-C). These nanofibers had an average diameter of 228.5 and 300.6 nm, R (ID/IG) of 1.26 and 1.22 and crystal size of 15.3 and 15.7 nm respectively. These results for carbon nanofibers obtained through Lig-M and Lig-C by SBS corroborate those found in the literature for nanofibers produced from eletrospinning. Thus carbon nanofibers with up to 90% lignin were successfully produced in this work using the new solution blow spinning technique.

## SUMÁRIO

1 -Introdução .....	01
2 -Fundamentação teórica e revisão da literatura .....	05
2.1 – Poliacrilonitrila (PAN) .....	06
2.2 - Lignina.....	07
2.3 – Fibras e nanofibras de carbono .....	09
2.4 – Tratamento térmico.....	11
2.5 – Métodos de fiação de nanofibras .....	14
2.6 – Planejamento experimental.....	20
3 - Objetivo .....	24
4 - Materiais e métodos .....	26
4.1 – Estudo dos solventes.....	27
4.2 – Estudo reológico das soluções poliméricas.....	27
4.3 – Planejamento experimental.....	28
4.4 – Fiação por sopro em solução.....	28
4.4.1 – Nanofibras de PAN .....	28
4.4.2 – Nanofibras de PAN e Lignina .....	29
4.5 – Tratamento térmico.....	30
4.6 - Caracterização .....	30
5 - Resultados e discussão.....	32
5.1 – Estudo dos solventes.....	33
5.2 – Planejamneto experimental.....	45
5.3 – Produção das Nanofibras de Carbono de PAN.....	53



5.4 – Produção das Nanofibras de Carbono de PAN e Lignina.....	59
5.4.1 – Estudo do perfil reológico da solução.....	59
5.4.2 – Estudo da formação de Nanofibras de PAN/Lignina de madeira mantendo-se fixa a concentração mássica das soluções.....	62
5.4.3 – Estudo da formação de Nanofibras de PAN/Lignina de madeira mantendo-se fixa a viscosidade das soluções .....	75
5.4.4 – Estudo da formação de Nanofibras de PAN/Lignina de cana mantendo-se fixa a viscosidade das soluções .....	85
6 - Conclusões.....	89
7 – Trabalhos futuros.....	91
8 - Referências bibliográficas.....	93

# Capítulo 1

---

---

## Introdução

## 1 - INTRODUÇÃO

Nanofibras de carbono são amplamente produzidas a partir de poliacrilonitrila (PAN), dentre outros polímeros não renováveis. Estas fibras possuem propriedades como elevada resistência mecânica, baixa densidade, alta rigidez e baixa expansão térmica, que por definição possuem no mínimo 90% de carbono em sua composição, tornando um material importante para aplicação na indústria, como automobilística, aeroespacial, de energia eólica, baterias, capacitores e supercapacitores entre outras (NORBERG, 2012; FOSTON et al., 2013; WANG et al., 2013; LAI et al., 2014; SCHLEE et al., 2019; WANG et al., 2018; MA et al., 2019, TAO et al., 2019). Porém, estes polímeros são gerados a partir de fontes não renováveis.

A produção de fibras de carbono é realizada em três etapas como fiação ou extrusão, seguida de estabilização oxidativa e carbonização, onde os parâmetros destas etapas devem ser ajustados a cada tipo de matriz polimérica. Os polímeros precursores das nanofibras devem apresentar composições químicas e massas molares adequadas para que as fibras produzidas apresentem boas propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas (FRANK, HERMANUTZ E BUCHMEISER, 2012; FOSTON, et al. 2013; CHATTERJEE et al., 2014; AILI, et al. 2015; SOUTO, CALADO E PEREIRA, 2015; CHO, et al. 2019). As etapas de estabilização e carbonização são as de maior importância e influenciam diretamente nestas propriedades.

Dentre os diversos processos de produção de nanofibras, métodos como eletrofiação e fiação por sopro em solução (FSS) tem sido amplamente estudados. No caso da produção de nanofibras de carbono especificamente, o método que apresenta maior quantidade de estudos até o momento é a eletrofiação, a partir de diferentes fontes poliméricas e com diferentes aplicações, como supercapacitores, baterias de lítio, entre outros. FSS é um método novo e muito eficiente para a produção de nanofibras e de acordo com a revisão bibliográfica realizada, não há estudos aprofundados nesta vertente para a produção de nanofibras de carbono.

Nos últimos anos, o impacto causado pelas mudanças climáticas, aliado à crescente demanda energética e à escassez das reservas de combustíveis fósseis, trouxeram para o primeiro plano a necessidade da substituição de matéria-

prima não renováveis por fontes renováveis e, como consequência, acarretaram um maior desenvolvimento do setor de produção de biocombustíveis que podem ser produzidos a partir da utilização de biomassa lignocelulósica (HAAFIZ, et al. 2014; TOQUERO E BOLADO, 2014).

A lignina é um polímero ramificado tridimensional com diversos centros ativos para realização de ligações químicas. As ligninas são ricas em três componentes, a hidroxifenila (H), a guaiacila (G) e a siringila (S). A lignina provinda da madeira dura, denominada “hardwood”, é rica apenas nas duas últimas unidades, e a de madeira mole, denominada “softwood”, apenas em guaiacila (FANG, et al. 2017; SANTOS, et al. 2012; PILÓ-VELOSO, NASCIMENTO, MORAIS, 1993). As ligninas provindas da madeira são extraídas de diferentes formas, como o processo alcalino, e os processos que utilizam enxofre, o kraft e os sem enxofre, a partir do processo organosolv, que utiliza solventes orgânicos (MANSOURI E SALVADÓ, 2007).

O bagaço de cana-de-açúcar é composto principalmente por dois carboidratos (40-45 % de celulose e 25-30 % de hemicelulose), embebidos em uma matriz amorfa hidrofóbica de lignina (15-20%), além de outros componentes extraíveis presentes em menores quantidades (SUN, et al, 2004; OKSMAN, et al. 2011; PEREIRA, et al. 2011). A lignina provinda da cana é denominada HGS, devido a ser compostas pelos três componentes apresentados anteriormente. Uma das formas de obtenção de lignina é a partir do bagaço de cana-de-açúcar com a rota enzimática de produção de etanol de segunda geração (2G), após a etapa de hidrólise da biomassa lignocelulósica, é gerado um resíduo fibroso sólido, constituído principalmente de celulose cristalina e lignina.

Então, as correntes de sólidos residuais apresentadas podem ser reaproveitadas em outros processos, como a obtenção de nanocristais de celulose (NCCs), celulose cristalina, adesivos de lignina, lignossulfonatos, precursora de materiais de carbono como carvões ativados, fibras de carbono (FC) e nanofibras de carbono (NFC) entre outras aplicações (SOUTO, CALADO E PEREIRA, 2015, SCHLEE, et al. 2019; WANG, et al. 2018; MA, et al. 2019, TAO, et al. 2019).

A produção de nanofibras de carbono a partir destas macromoléculas orgânicas naturais, como a lignina, que é o segundo biopolímero mais abundantes na natureza depois da celulose, e formado basicamente por carbono, hidrogênio e oxigênio, pode possibilitar uma redução nos custos quando comparado com outras

matérias-primas já citadas, além de ser ambientalmente mais correto, substituindo materiais provindos de combustíveis fósseis (SOUTO, CALADO E PEREIRA, 2015).

Nesse contexto, estudos relacionados à produção de NFC, que é um material de alto valor agregado, a partir de métodos simples e de baixo custo, como o FSS e principalmente a partir de matéria-prima renovável, como a lignina, são de grande importância, para atender a atual demanda econômica e ambiental na qual vivemos.

Com esta motivação, o presente trabalho teve como objetivo estudar e otimizar condições para a produção de nanofibras de carbono por fiação por sopro em solução (FSS) a partir de poliacrilonitrila (PAN) e avaliar a utilização de lignina comercial de madeira (Lig-M) e lignina provinda de cana-de-açúcar (Lig-C).

.Esta tese esta dividida em fundamentos teóricos, objetivos, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões e referências bibliográficas .

## **Capítulo 2**

---

---

# **Fundamentos Teóricos**

## 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 - Poliacrilonitrila (PAN)

A poliacrilonitrila é um polímero atático e linear que possui 68 % de carbono em sua composição, ligações C≡N e pode ser sintetizado a partir de polimerização por adição da acrilonitrila, e de comonômeros na presença de iniciadores como peróxidos (HUANG, 2009; FRANK, HERMANUTZ E BUCHMEISER, 2012; SHI, et al. 2015; WANG, et al. 2018). A acrilonitrila é estudada desde meados de 1863, porém a PAN, devido a sua pouca solubilidade na maior parte dos solventes, sendo solúvel em geral em DMF e DMSO, só começou a despertar o interesse em estudos para a produção de fibras, a partir de meados de 1925, sendo a partir deste período amplamente utilizada para os fins industriais, como na produção de fibras de carbono, a qual seria a maior aplicabilidade deste polímero atualmente.

A PAN pode apresentar estrutura sem reticulação e estruturas com ligações cruzadas, que proporcionam as fibras deste polímero propriedades tão importantes para a indústria, como a insolubilidade, alto ponto de fusão e elevada propriedade mecânica (NATARAJ, YANG E AMINABHAVI, 2012). A Figura 2.1 apresenta a estrutura molecular da poliacrilonitrila.

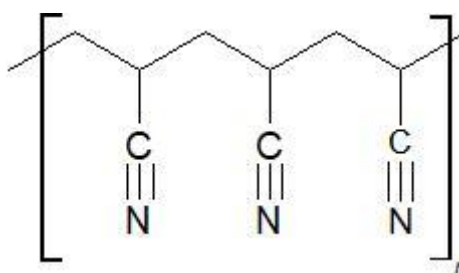


FIGURA 2.1 – Estrutura molecular da poliacrilonitrila (PAN)

Diferentes métodos para a produção de fibras de carbono a partir de PAN já são amplamente conhecidos devido a diversos estudos publicados nesta área. Métodos como eletrofiação e fiação por sopro em solução possibilitam a produção de nanofibras de carbono com boas propriedades estruturais, mecânicas e térmicas.

Um dos primeiros processos de fiação a serem estudados foi a eletrofiação e é estudado até hoje com grande frequência. Vários trabalhos relatam a produção de nanofibras de carbono a partir deste método, como nos trabalhos de KIM, et al. (2007), ARSHAD, et al. (2011) e GUO, et al. (2015). Este método permite produzir nanofibras com diâmetros de até 10 nm partir de uma solução polimérica sob aplicação de uma força eletrostática (NATARAJ, YANG E AMINABHAVI, 2012).

Segundo ARSHAD, et al. (2011), nanofibras de PAN foram produzidas a partir de eletrofiação com diâmetros entre 150 nm a 500 nm e comprimentos na ordem de centímetros. Para diferentes temperaturas de carbonização, tanto a resistência à tração quanto o módulo de elasticidade aumentaram conforme os diâmetros das nanofibras diminuíram (ARSHAD, et al. 2011). Segundo o autor os valores obtidos para estas propriedades foram 6 e 3 vezes maiores do que o que já havia relatado na literatura, e se deve ao ajuste de condições durante a eletrofiação, a estabilização e a carbonização estudadas por ele, produzindo nanofibras de carbono resistentes em relação as já estudadas (ARSHAD, et al. 2011).

Portanto, estudos quanto às propriedades físico-químicas dos polímeros utilizados, viscosidade, condições de fiação, condições de estabilização e carbonização, são de extrema importância na produção de nanofibras sem defeitos, e com pequenos diâmetros o que é de grande interesse para a indústria (FRANK, HERMANUTZ E BUCHMEISER, 2012). No caso de fiação por sopro em solução, este método ainda apresenta um pequeno número de trabalhos na literatura para a produção de nanofibras de carbono.

## **2.2 - Lignina**

A lignina é uma macromolécula abundante entre os materiais lignocelulósicos e diferente da celulose, é um heteropolímero amorfo com o maior número de anéis aromáticos na natureza. Sua estrutura apresenta diversas funções, entre elas o transporte de nutrientes e de água, e por sua rigidez proporciona proteção à fibra (DA SILVA, 2014). A Figura 2.2 ilustra a estrutura da lignina de fontes lignocelulósicas.



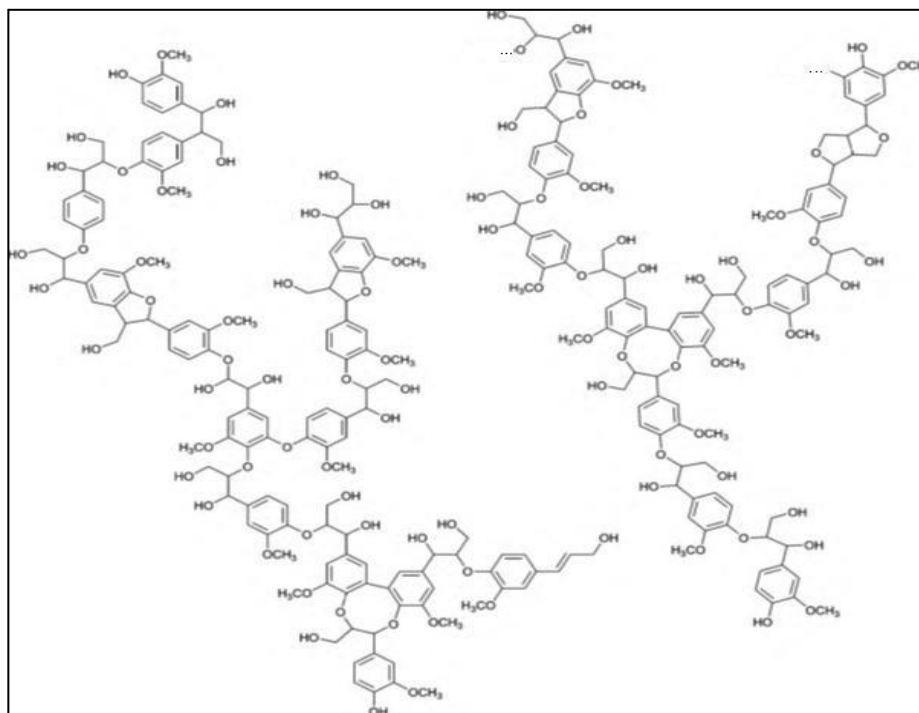


FIGURA 2.2 – Possível estrutura da lignina presente em materiais lignocelulósicos (SOUTO, 2014)

A lignina é constituída por diferentes monômeros aos quais são denominados de monolignóis, principalmente por três unidades de fenilpropanos: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, e estas originam o *p*-hidroxifenila, a guaiacila e a siringila respectivamente, onde sua composição varia de uma espécie para outra, dependendo da matriz lignocelulósicas, como madeira e cana-de-açúcar, dentre outras.

A lignina é um polímero ramificado tridimensional com diversos centros ativos para realização de ligações químicas. A lignina proveniente da cana, por ser gramínea, é rica em três componentes, a hidroxifenila, a guaiacila e a siringila, sendo denominada lignina HGS. A lignina provinda da madeira dura é rica apenas nas duas últimas unidades, sendo denominada lignina GS e a da madeira mole apenas em guaiacila, sendo denominada lignina G (FANG, et al. 2017; SANTOS, et al. 2012; PILÓ-VELOSO, NASCIMENTO, MORAIS, 1993).

A proporção destes três monolignóis define o grau de ramificação e a reatividade da molécula de lignina formada. A Figura 2.3 apresenta a estrutura destes diferentes monolignóis.

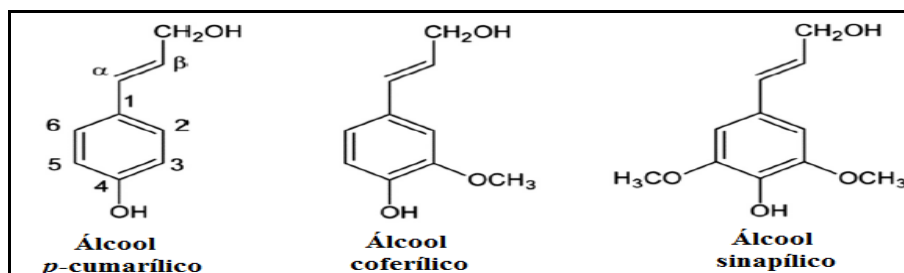


FIGURA 2.3 – Três principais monolignóis (NORBERG, et al. 2012).

A lignina pode ser obtida por diferentes métodos, como o organosolv, o kraft, dentre outros e representando cerca de 30 % do carbono presente na natureza. Desta porcentagem apenas 2 % desta é utilizada na fabricação de produtos, contudo com o passar do tempo e o avanço tecnológico, bem como ao grande desenvolvimento das indústrias de biocombustíveis, haverá uma elevação na disponibilidade deste material no mercado, podendo ser utilizado para a produção de novos produtos de alto valor agregado (DA SILVA, 2014).

### 2.3 - Fibras e nanofibras de carbono

As fibras e nanofibras de carbono possuem propriedades como elevada resistência mecânica, baixa densidade, alta rigidez, baixa expansão térmica, ampla área de contato e porosidade que por definição possuem no mínimo 90% de carbono em massa em sua composição (HUANG, 2009; FRANK, HERMANUTZ E BUCHMEISER, 2012). Devido a estas características este material é amplamente utilizado em diversos setores da indústria como em aeronaves, indústria aeroespacial, automobilísticas, médica, de construção, militar, de materiais esportivos, em baterias de lítio (CHOI, et al. 2013; WANG, et al. 2013), supercapacitores (LAI, et al. 2014) e reforço em compósitos poliméricos proporcionando redução no peso e alta resistência entre outros setores. A Figura 2.4 apresenta um gráfico com uma estimativa do consumo global em toneladas de fibras de carbono nestes diversos setores da indústria até 2020 baseados em dados apresentados por FANG, et al. (2017).

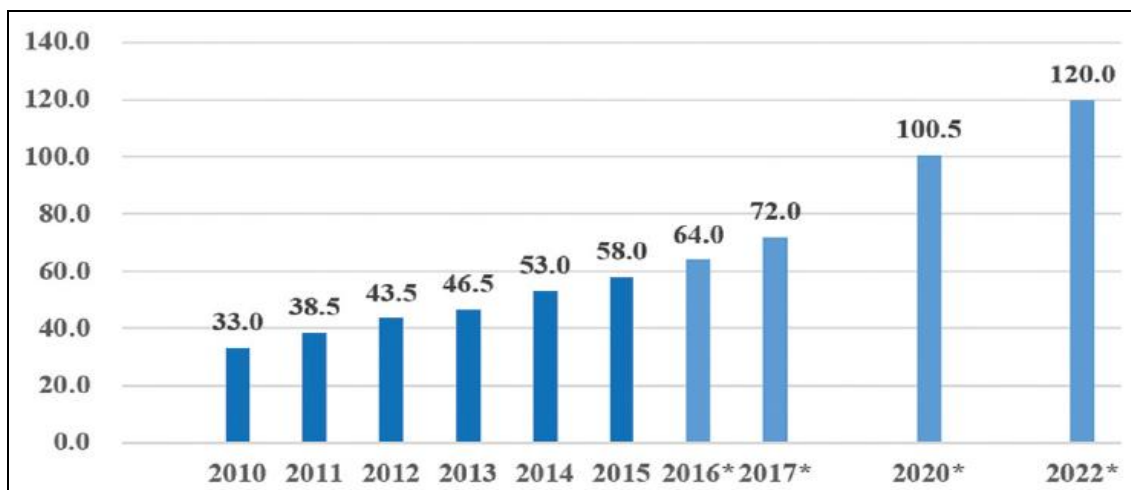


FIGURA 2.4 – Estimativa de consumo global de fibras de carbono (FANG, et al. 2017)

Assim, em 2020 chegaram a ser utilizadas mais de 120.000 toneladas de fibras de carbono, e estima-se que estes valores aumentem cerca de 10 % ao ano. Dentre as maiores produtoras das nanofibras estão países desenvolvidos como os Estados Unidos e o Japão (GELLERSTEDT, SJÖHOLM E BRODIN, 2010, FANG, et al. 2017).

Mais de 80 % destas fibras são produzidas a partir da poliacrilonitrila (PAN) devido a sua estrutura e a presença da ligação com o nitrogênio, uma matéria prima derivada do petróleo e de alto custo, representando metade do custo da produção de fibras de carbono (CHATTERJEE, et al. 2014). Estima-se que este material apresente um custo 20 vezes mais elevado que o aço, no caso da utilização na indústria automobilística se produzido através desta matéria-prima prioritariamente. Contudo, as vantagens da utilização deste material neste tipo de indústria fariam com que reduzisse o custo de combustível consideravelmente devido à diminuição do peso do veículo sem comprometer a segurança e seu desempenho. A Figura 2.5 ilustra uma malha de fibras de carbono produzidas a partir de PAN (FRANK, HERMANUTZ E BUCHMEISER, 2012).

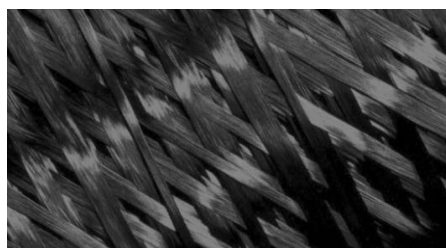


FIGURA 2.5 – Malha de fibras de carbono (FRANK, et al. 2012).

Outros materiais também utilizados são o rayon e outros derivados do petróleo como o piche, porém estes ainda mantêm o custo da produção das FC em um patamar elevado e as fibras produzidas a partir desta matéria-prima não correspondem nem a 10 % do consumo global de nanofibras de carbono se comparado com as produzidas por PAN (GELLERSTEDT, SJÖHOLM E BRODIN, 2010; FRANK, HERMANUTZ E BUCHMEISER, 2012; NORBERG, et al. 2013; CHATTERJEE, et al. 2014).

Estas fibras são geralmente sintetizadas por fiação, estabilização, carbonização e dependendo do caso grafitação e tratamento superficial, como esquematizado na Figura 2.6 a seguir.

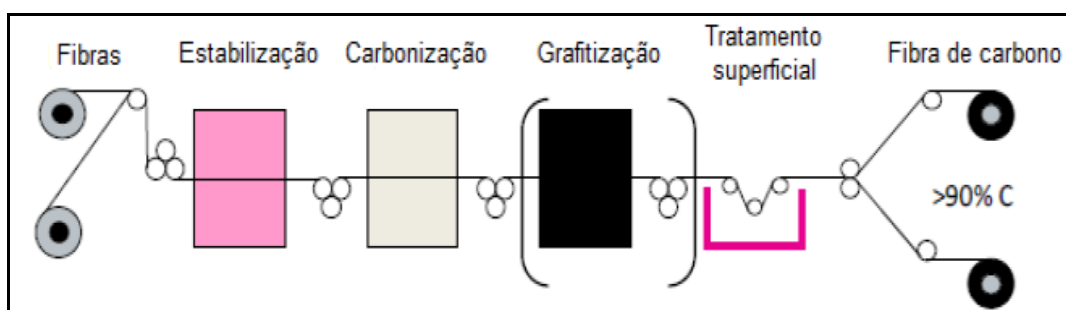


FIGURA 2.6 - Principais etapas do processo de obtenção da fibra de carbono (NORBERG, et al. 2012).

## 2.4 - Tratamento Térmico

Uma vez que as nanofibras de polímero são produzidas, o polímero deve passar por tratamentos térmicos para se tornar nanofibras de carbono. Para conseguir este resultado, são usados dois tipos de tratamentos térmicos chamados de estabilização e carbonização. E somente o segundo tratamento de carbonização que torna a composição do material com maior porcentagem de carbono, sendo que o primeiro tratamento térmico é necessário, pois é realizado em atmosfera oxidante, formando ligações cruzadas na cadeia polimérica proporcionando então ao material maior estabilidade para que o material suporte as altas temperaturas no tratamento de carbonização sem perder a forma de nanofibras (RAHAMAN, ISMAIL E MUSTAFA, 2007).

## 2.4.1 – Estabilização das nanofibras

A PAN apresenta uma tendência a se decompor antes da fusão, quando se aproxima da  $T_g$  devido as ligações  $C\equiv C$ , sendo esta por volta de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (AILI, et al. 2015; SHIN, et al. 2015). Portanto o objetivo desta estabilização é proporcionar a ciclização das cadeias poliméricas de PAN para que não ocorra a degradação de sua estrutura nos tratamento subsequente. Para fazê-lo, a PAN passa por um processo oxidativo (em ar) lento que vai reticulá-la. Quimicamente, o processo contém diferentes passos: como pode ser visto na Figura 2.7.

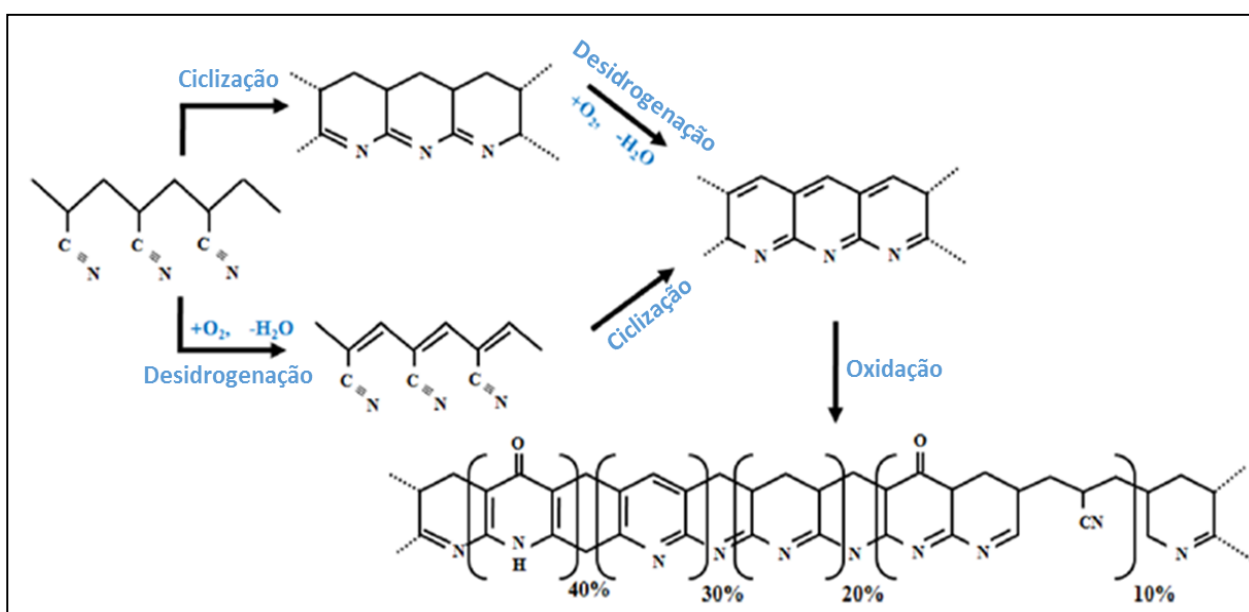


FIGURA 2.7 - As reações químicas acontecendo durante o tratamento térmico de estabilização do PAN (SHIN, et al. 2015).

A temperatura que o material atinge não pode ultrapassar sua  $T_g$  no mesmo momento fazendo com que o processo de reticulação seja lento. ZHUANG, et al. 2013 usou um tratamento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $240\text{ }^\circ\text{C}$  quando outras fontes aconselham uma temperatura mais próxima de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Trabalhos como os de RAHAMAN, ISMAIL E MUSTAFA, (2007) e LIU E KUMAR, (2012) apresentaram uma breve revisão sobre o tratamento térmico convencional deste tipo de fibras para a formação das fibras de carbono. Durante a estabilização, as fibras liberam componentes voláteis que não apresentam grande toxicidade como o metano, hidrogênio, água e dióxido de carbono entre vários outros. Contudo, neste processo também são liberados componentes tóxicos provenientes, por exemplo, da PAN como amônia e cianeto de hidrogênio.

Reações como ciclização, desidrogenação e oxidação estão envolvidas nesta etapa de estabilização. A ciclização é a reação mais importante, onde ocorre a formação dos ciclos ou anéis, que aumenta a rigidez deste polímero, posteriormente a desidrogenação que tem dois processos, onde ocorre uma oxidação e uma eliminação de água, e por fim a reação de oxidação do polímero, que é a reação com o oxigênio, proporcionando maior estabilidade à fibra para as etapas subsequentes (RAHAMAN, ISMAIL E MUSTAFA, 2007).

## 2.4.2 – Carbonização das nanofibras

Após a estabilização, as espécies não-carbônicas devem ser eliminadas e a microestrutura dele devem ser enriquecidas em carbono, ou seja, a rede aromática deve se formar. Nesta etapa a PAN deve ser tratada em uma atmosfera inerte (sem oxigênio, tipicamente em nitrogênio) para impedir a perda do carbono por combustão. Duas etapas se destacam: uma primeira é de pirólise de baixa taxa de aquecimento (tipicamente 5 °C/min) até 600 °C e uma segunda com taxa de aquecimento mais rápida: com a maioria dos heteroátomos sendo já removidos, a estrutura é menos sujeita a danos estruturais.

Conseqüentemente à evaporação dos heteroátomos às altas temperaturas, a fibra pode ter certa porosidade. No fim deste tratamento, a composição da fibra pode ser de aproximadamente 95 % de carbono dependendo da temperatura final. A Figura 2.8 mostra um esquema da evolução da estrutura molecular ao longo da carbonização.

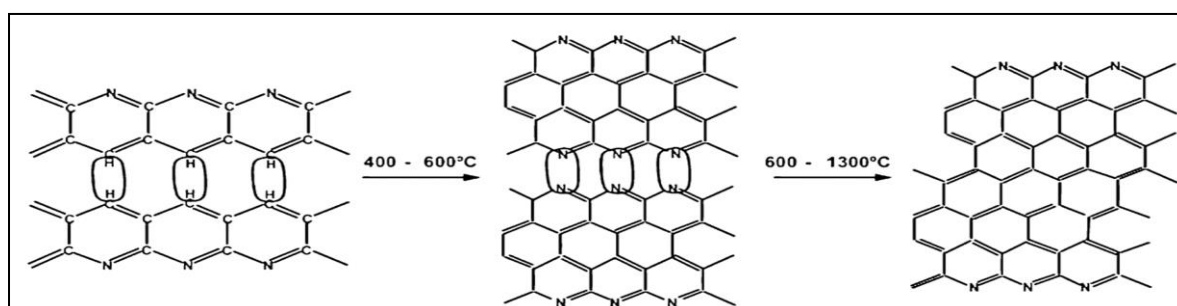


FIGURA 2.8 - Evolução da estrutura do PAN ao longo do tratamento térmico de carbonização (RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007).

Esta segunda etapa do tratamento vai até temperaturas de 1000 °C a 1600 °C dependendo das propriedades desejadas das fibras: uma temperatura de 1000 °C vai gerar fibras consideradas de baixo módulo ( $E < 100$  GPa) enquanto

temperaturas mais próximas de 1500 °C vão gerar fibras consideradas de módulo intermediário ( $E = 200\text{-}350$  GPa)(RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007).

A estrutura que se forma é chamada de carbono turbostrático (os planos basais são desalinhados). É possível realizar uma terceira etapa de carbonização a temperaturas mais elevadas para tornar a estrutura gráfica: a temperatura final pode chegar até 3000 °C e o processo se chama grafitação (ainda em ambiente inerte). A fibra passa a ter um módulo mais alto ainda que ultrapassa 450 GPa.

Para caracterizar as fibras produzidas que têm uma estrutura mais do tipo carbônico turbostrática ou mais gráfica, vários pesquisadores usam o Raman a partir do valor R (ZHUANG, et al. 2013). Os espectros de Raman apresentam duas bandas bem diferenciadas para cada uma destas estruturas: uma banda G (Grafite) a  $1589\text{ cm}^{-1}$  e uma banda D (Desordenado), onde a estrutura turbostrático é menos ordenada que o grafite a  $1332\text{ cm}^{-1}$ . O valor R é a razão da intensidade da banda D sobre a intensidade do pico G e é inversamente proporcional ao tamanho dos cristalitos (YOU, et al. 2016).

## 2.5 - Métodos de fiação de nanofibras

A eletrofiação é um método amplamente estudado e apresenta uma grande quantidade de trabalhos relacionados à produção de nanofibras de carbono. Estas nanofibras são produzidas por eletrofiação a partir de diferentes fontes poliméricas de carbono, como PAN com polimetilmetacrilato (PMMA) (KIM *et al.*, 2007), PAN com lignina (CHOI *et al.* 2013; AILI, LI E JIE, 2015; OROUMI, FOX E NAEBE, 2015; YOU *et al.* 2016, WANG *et al.* 2018), lignina com álcool polivinílico (PVA) (LAI *et al.*, 2014, MA, *et al.* 2019) e também reforçados com nanocristais de celulose (AGO *et al.*, 2012) e lignina com óxido de polietileno (PEO) (WANG *et al.* 2013, SCHLEE, *et al.* 2019 e CHO, *et al.* 2019).

OROUMI, *et al.* (2015) realizou a produção de nanofibras precursoras das NFC a partir de PAN e lignina obtidas pelo método organosolv em DMF por eletrofiação. As porcentagens mássicas das soluções de PAN estudadas para a produção das nanofibras foram de 18 % (variando a porcentagem mássica de lignina de 10 a 100 %) e de 25 % (variando a proporção de lignina de 50 a 90 %). As

nanofibras apresentaram variações de diâmetros de 61 a 2250 nm conforme a adição de lignina.

O método de eletrofiação apresenta também diversos trabalhos recentes em relação à produção de nanofibras de carbono. HE, et al. (2019) estudou a produção de NFC a partir de carvão e PAN por eletrofiação e obteve nanofibras de carbono com R(ID/IG) de 1,01 e banda G e D com deslocamento Raman de 1580 e 1337  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, resultados estes que estão de acordo com o encontrado na literatura para nanofibras apenas de PAN. A adição do carvão foi realizada com o intuito de produzir nanofibras ambientalmente mais corretas e economicamente mais viáveis devido ao carvão ser um resíduo de menor custo em relação a PAN.

Diversos estudos atuais têm sido realizados com o intuito da aplicação destas NFC em baterias, capacitores e supercapacitores. Estas foram produzidas a partir de diferentes polímeros e com adição de materiais diversos, como lignina, grafeno, entre outros. ABEYKOON, et al. (2019) produziu nanofibras a partir de um copolímero à base de acrilonitrila, poli (ácido acrilonitrila-co-itacônico) em DMF por eletrofiação. Estas nanofibras apresentaram diâmetros entre 62 a 113 nm e R(ID/IG) entre 0,84 e 1,02 conforme a proporção dos copolímeros. As características proporcionaram as nanofibras boas propriedades elétricas para aplicação em eletrodos para sistema de armazenamento de energia de alto desempenho.

MA, et al. (2019) produziu nanofibras a partir de PVA e lignina alcalina por eletrofiação com adição de ferro e lítio em DMF para aplicação em ânodos de bateria. A carbonização destas nanofibras foi realizada em 1000°C gerando NFC com diâmetro de 200 nm. No caso de Wang, et al. (2018) a produção das nanofibras de carbono foi a partir de PAN e lignina provinda de hidrólise enzimática por eletrofiação. A variação das proporções foi de até 70% de lignina, onde nesta proporção, segundo o autor, as características das nanofibras foram alteradas, como também relatado por OROUMEI, et al. (2015). De 0 a 60% de lignina as nanofibras apresentaram diâmetros de 421 a 172 nm e R(ID/IG) de 0,87 a 0,93 respectivamente. Portanto a adição de lignina diminuiu o diâmetro das nanofibras e estas apresentaram boas propriedades para a aplicação em supercapacitores.

Com esta mesma aplicação, SCHLEE, et al (2019) estudou a produção de nanofibras a partir de PEO e lignina kraft com a adição de  $\text{NaNO}_3$ . A temperatura de carbonização utilizada foi de 800°C produzindo nanofibras com variação de



diâmetro de 331 até 188 nm e estas não apresentaram grandes variações no R(ID/IG) e no tamanho dos cristais.

CHO, et al. (2019) também produziu NFC a partir de PEO e lignina “softwood” em DMF por eletrofiação. A temperatura de carbonização utilizada foi de 1000°C e produziu nanofibras com diâmetros variando entre 350 a 500 nm e R(ID/IG) de 1,5 a 1,8 conforme a adição de lignina. Segundo o autor, devido à temperatura de carbonização utilizada, a banda D apresentou maior intensidade que a banda G, mostrando então que a estrutura das NFC formadas apresentou maior grau de desordem.

LIENGPAYOON, et al. (2019) realizou a produção das nanofibras de carbono a partir de PAN com variação da proporção da lignina do bagaço de cana de 25 e 75% em DMSO por eletrofiação. A carbonização foi realizada a 800°C e produziu nanofibras com diâmetros de 171 nm. Segundo o autor, este diâmetro obtido é menor que o encontrado para as nanofibras apenas de PAN que foi de 263 nm, resultado este que corrobora com o encontrado para Wang, et al. (2018) que conforme a lignina foi adicionada ocorreu uma diminuição do diâmetro das NFC produzidas. A adição de 25 % de lignina segundo LIENGPAYOON, et al. (2019) resultou em uma diminuição no custo de produção das NFC em 16 %.

Outro método de produção das nanofibras foi o utilizado por SAYYAR, et al. (2019), que produziu nanofibras de carbono por fiação a úmido com DMF a partir de PAN e grafeno com o intuito de melhorar as propriedades das nanofibras. Este estudo resultou em uma dispersão homogênea das nanofolhas de grafeno no interior da matriz polimérica o que segundo ele melhorou as propriedades térmicas e estruturais. As nanofibras apresentaram melhora também nas propriedades mecânicas, com um aumento de 8% no módulo de Young e apresentaram banda D e G em deslocamento Raman de 1325 e 1583  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. A razão R(ID/IG) variou em torno de 1,4 a 1,6.

Quanto à produção destas nanofibras de carbono a partir de FSS, a partir de revisão bibliográfica, não há estudos aprofundados nesta vertente. Trabalhos como os de ZHUANG et al. (2013) e ZHUANG et al. (2014) realizaram um breve estudo em relação a produção destas nanofibras de carbono a partir de PAN por FSS.

### 2.5.1 Fiação por sopro em solução

A fiação por sopro em solução é um método de produção de micro e nanofibras a partir de soluções poliméricas. Este método utiliza apenas um fluxo de gás com alta velocidade, a partir de um bocal especializado, onde o ar pressurizado diminui a pressão no centro do jato e gera uma força motriz, e quando a solução vence a tensão superficial, esta é liberada. A Figura 2.9 apresenta um esquema do sistema FSS a ser utilizado neste estudo (MEDEIROS, et al. 2009).

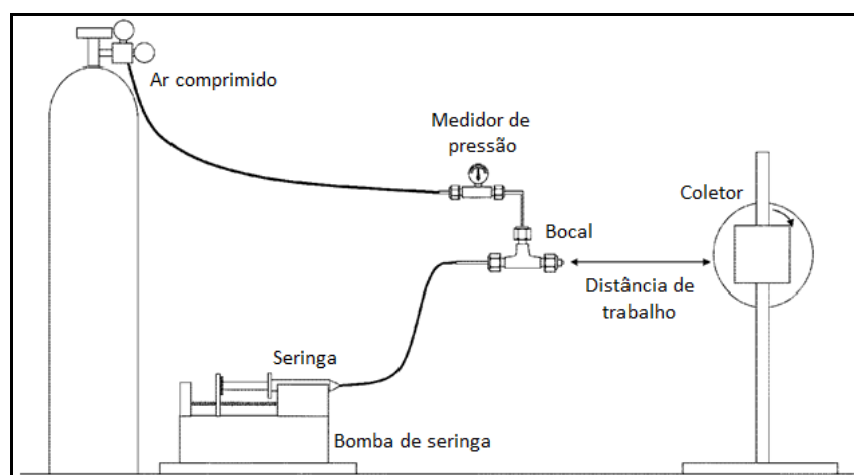


FIGURA 2.9 – Sistema de fiação por sopro em solução (FSS) (MEDEIROS, et al. 2009).

Este bocal utilizado na FSS por onde a solução polimérica é liberada é ilustrado na Figura 2.10 a seguir (OLIVEIRA, et al. 2013).

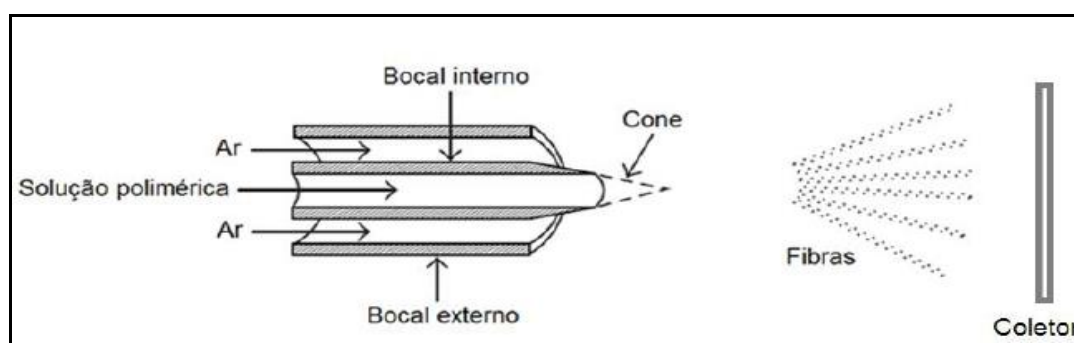


FIGURA 2.10 - Ilustração esquemática mostrando o bocal utilizado na FSS (MEDEIROS, et al. 2009).

Durante o vôo da solução polimérica liberada pelo bocal o solvente tende a evaporar, o que possibilita a formação de micro e nanofibras sólidas no coletor (PARIZE, et al. 2016b). O conjunto de nanofibras no coletor forma uma teia ou filmes de nanofibras com grande área superficial e porosidade, sendo uma propriedade de grande importância que possibilita ampla aplicação destes materiais em diversos setores. A Figura 2.11 apresenta a imagem de um destes filmes de nanofibras coletados diretamente na pele e em um coletor de metal (MEDEIROS, et al. 2009).



FIGURA 2.11 - Filmes de nanofibras coletados diretamente na pele e em um coletor de metal (MEDEIROS, et al. 2009).

Sendo assim, esta é uma metodologia que pode apresentar menor custo em relação a outras, devido a não utilização de energia elétrica para formação do campo elétrico e a produção das fibras é simples, que possibilita a produção de nanofibras de diferentes polímeros (PARIZE, et al. 2016a). Contudo, o FSS produz feixes de nanofibras de tamanhos variados, que podem possuir propriedades e aplicações diferenciadas (TANG, et al. 2015). Portanto, é necessário o estudo de parâmetros como a concentração da solução polimérica e pressão, que podem alterar os diâmetros das fibras, taxa de alimentação, distância do coletor, solvente utilizado que influencia na viscosidade da solução e conseqüentemente na tensão superficial no momento da fiação, entre outros (PARIZE, et al. 2016b).

Estudos apresentados por TANG et al. (2015), PARIZE, et al. (2016a) e PARIZE, et al. (2016b) mostram a otimização destes parâmetros para diferentes soluções poliméricas, com o intuito de controlar o comprimento e diâmetro das nanofibras produzidas bem como sua dispersão.

Tanto a solução polimérica, quanto os solventes utilizados são de grande importância na produção de nanofibras por FSS, pois dependendo da taxa de evaporação do solvente utilizado, da interação do mesmo com o polímero, ou do tamanho da cadeia polimérica formada pelo precursor, a faixa de diâmetro das nanofibras pode variar em grande escala. A Tabela 2.1, a seguir, apresenta a distribuição de diâmetros de nanofibras produzidas com alguns polímeros e solventes apresentados na literatura por diferentes autores.

TABELA 2.1 – Distribuição de diâmetros de nanofibras produzidas por FSS com diferentes polímeros e solventes apresentados na literatura por diferentes autores

<b>Polímero</b>	<b>Solvente</b>	<b>Distribuição de diâmetro (nm)</b>	<b>Referência</b>
<b>PLA</b>	TFE	80 - 260	
<b>PLA/PANI</b>	HFIP	140 - 590	MEDEIROS, et al.
<b>PS</b>	Tolueno	220 - 4400	2009
<b>PMMA</b>	Clorofórmio	100 - 7800	
<b>PAN</b>	DMF	100 - 800	ZHUANG,et al. 2013 e ZHUANG,et al. 2014
<b>PEO</b>	DMF	260 - 1900	ZHUANG,et al. 2012
<b>PDLLA</b>	CA 3:1	125 - 609	OLIVEIRA, et al. 2013

ZHUANG et al. (2013) realizou um estudo do efeito dos parâmetros do FSS na produção das nanofibras precursoras de NFC a partir de soluções de PAN com concentrações mássicas de 5, 8, 16 e 30 % em DMF com distância do coletor fixa de 45 cm. Estas nanofibras apresentaram variações de diâmetro conforme a alteração da concentração, a pressão e a taxa de injeção utilizada.

O estudo mostrou que conforme a concentração mássica da solução aumentou de 8 para 16 % o diâmetro passou de 326 a 701 nm. O mesmo ocorreu conforme a taxa de alimentação passou de 0,26 para 0,34 mL/min. Já para a pressão a relação foi inversamente proporcional, conforme a pressão foi aumentada de 0,18 para 0,30 MPa o diâmetro das nanofibras diminuiu. No trabalho de ZHUANG et al. (2014) as nanofibras foram produzidas com concentração mássica de 12 % em

DMF e foi utilizado um tipo de fiação por sopro em solução modificada, obtendo fios de nanofibras de carbono alinhadas. A temperatura de carbonização utilizada foi de 1000 °C e produziu nanofibras com diâmetros de 231 nm.

Portanto a FSS é um método simples, de baixo custo e eficaz para a produção de micro e nanofibras com diferentes faixas de diâmetros e pode ser estudo para a produção de nanofibras de carbono, principalmente provindas de fontes naturais como a lignina.

## 2.6 - Planejamento Experimental

Para a determinação dos parâmetros a ser utilizado no sistema de FSS e caracterizar o comportamento do PAN e da blenda quando fiados, faz-se necessário ter um planejamento experimental para guiar e aperfeiçoar os experimentos. O planejamento experimental do tipo Box-Behnken já foi usado com sucesso para caracterizar o comportamento de nanofiação de polímero em FSS tal como o PLA, mas não foram encontradas pesquisas usando a PAN como polímero precursor das nanofibras (PARIZE, et al. 2016a). Os passos do planejamento visam caracterizar processos de produção de nanofibras, e é necessário conhecer o comportamento do polímero ou da blenda para entender e prever o comportamento das futuras blendas.

Um planejamento experimental é um meio de organizar e estruturar os ensaios de um experimento, cujo objetivo é de otimizar o processo, ou seja, conhecer a influência de cada variável no processo sobre uma variável resposta, inclusive influências cruzadas potenciais.

É possível criar até um modelo usual que seja um polinômio de segunda ordem: na fórmula abaixo, se as duas variáveis de entrada de um processo forem  $x$  e  $y$  e os coeficientes  $c_i$  forem encontrados, tais que a variável resposta do polinomial seja muito próxima do resultado experimental, o polinômio seguinte poderia ser usado como modelo do processo (BOX, G. E.; BEHNKEN, D. W. 1960).

$$\text{Variável resposta} = c_5 x^2 + c_4 y^2 + c_3 xy + c_2 x + c_1 y + c_0$$

Para a utilização deste método precisa-se estudar a influência de 3 variáveis de entrada (no caso de fiação, por exemplo: a taxa de injeção da solução,

a pressão do ar e a concentração da solução) sobre uma variável resposta, por exemplo, o diâmetro das fibras.

Assim, o planejamento Box-Behnken permite atingir resultados confiáveis para um número razoável de experimentos. Os resultados de um plano Box-Behnken com 15 experimentos são parecidos com um plano composto (tipo de plano mais simples) com 27 experimentos que é aproximadamente 2 vezes mais. Os ganhos de tempo e de material são então consideráveis (BOX, G. E.; BEHNKEN, D. W. 1960).

### **2.6.1 - Planejamento do tipo Box-Behnken: Condições experimentais e otimização de variáveis**

Num plano desse tipo, cada variável pode assumir somente 3 valores: o mínimo, o intermediário (médio) e o máximo, seguindo o intervalo de praticabilidade. Por exemplo, se fosse observado que o processo seria realizável com uma pressão de 1 até 3 bar, o valor mínimo seria de 1 bar, o valor médio de 2 bar e o valor máximo de 3 bar e estes 3 valores seriam denominados -1, 0 e +1 respectivamente para a uniformidade da nomenclatura.

Um exemplo das condições experimentais usadas pelos ensaios se encontram na Tabela 5.5. Nesta tabela, onde se diferencia a tabela padrão de um plano do tipo Box-Behnken que indica as condições experimentais de uma segunda tabela onde os ensaios são randomizados, para diminuir os efeitos de bloco ou de terceiras variáveis não ligadas ao experimento. Os ensaios são então realizados na ordem indicada pela tabela randomizada. É necessário realizar 3 vezes os ensaios da condição (0, 0, 0), isso garante uma boa determinação do ponto de referência da análise e conseqüentemente uma melhor adequação do modelo à realidade.

TABELA 2.2 - Matriz padrão dos ensaios de um plano de tipo Box-Behnken de 3 variáveis e um exemplo de uma versão randomizada. Na matriz padrão, destacam-se por linhas pontilhadas os grupos de ensaios parecidos em termos matriciais (FERREIRA, et al. 2007).

Matriz padrão Box-Behnken 3 variáveis				Ensaio randomizados			
Ensaio n°	Variável 1	Variável 2	Variável 3	Ensaio n°	Variável 1	Variável 2	Variável 3
1	-1	-1	0	8	1	0	1
2	1	-1	0	2	1	-1	0
3	-1	1	0	6	1	0	-1
4	1	1	0	Centro	0	0	0
5	-1	0	-1	11	0	-1	1
6	1	0	-1	9	0	-1	-1
7	-1	0	1	12	0	1	1
8	1	0	1	10	0	1	-1
9	0	-1	-1	5	-1	0	-1
10	0	1	-1	4	1	1	0
11	0	-1	1	Centro	0	0	0
12	0	1	1	3	-1	1	0
Centro	0	0	0	Centro	0	0	0
Centro	0	0	0	7	-1	0	1
Centro	0	0	0	1	-1	-1	0

Para representar melhor os experimentos realizados, é comum representá-los num espaço tridimensional, que é um cubo cujos eixos são os valores das variáveis, como na Figura 2.12.

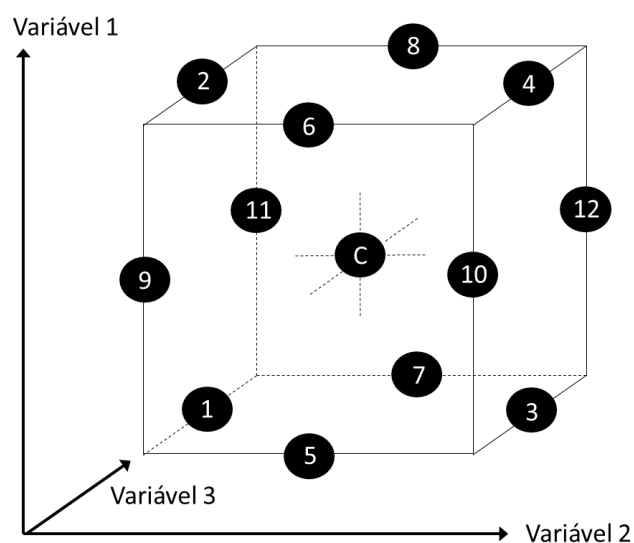


Figura 2.12 - Representação tridimensional das condições experimentais de um plano do tipo Box-Behnken de 3 variáveis (FERREIRA, et al. 2007).

Na Figura 2.12 os eixos quantificam os valores de cada variável. O cubo é o espaço que contém as condições experimentais de praticabilidade do processo. O ponto "C" do meio representa as condições centrais, ou seja, (0, 0, 0) (FERREIRA et al., 2007). Os experimentos de um plano Box-Behnken se posicionam nesse cubo contendo os valores possíveis entre -1 e +1, encontrados no meio de cada aresta do cubo, assim que os 3 experimentos de condições (0, 0, 0) são encontrados no centro do cubo. A estatística deste método é baseada na igual distância entre cada ponto numerado e o ponto central e a repartição ortogonal deles.

Os vértices do cubo são experimentos em condições extremas, ou seja, experimentos onde todas as variáveis são simultaneamente em condições extremas (-1 ou 1) e aplicando este método não é necessário realizar os extremos. Desta forma, o número de experimentos é reduzido, este método permite que só sejam realizados ensaios com resultados de importância, eliminando os testes sem respostas.



## **Capítulo 3**

---

---

### **Objetivo**

### **3 - OBJETIVO**

Este trabalho teve como objetivo estudar e otimizar parâmetros de obtenção de nanofibras de carbono por fiação por sopro em solução (FSS) a partir de poliacrilonitrila (PAN) e lignina visando a geração de nanofibras com alto teor de material renovável. Para tanto, os materiais obtidos serão caracterizados quanto às propriedades estruturais, físico-químicas, térmicas e reológicas.

## **Capítulo 4**

---

---

# **Materiais e Métodos**

## 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

A poliacrilonitrila (PAN) usada tem uma massa de 150.000 g/mol e foi fornecida pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda (São Paulo, SP, Brasil). O DMF (N,N-Dimetilformamida) usado foi obtido através da Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda (Diadema, SP, Brasil). O DMF é o solvente geralmente usado para trabalhar com PAN e tem particularmente o poder de dissolver tanto o PAN como a lignina. As ligninas estudadas neste trabalho são provenientes de resíduo, tanto da madeira, com massa molar entre 55.000 e 65.000 g/mol e foi gentilmente cedido pela Ligno Tech Brasil do grupo Borregaard e da cana-de-açúcar gentilmente cedida pelo CNPEM em Campinas – SP proveniente do resíduo alcalino da produção de etanol de segunda geração.

### 4.1 – Estudo dos Solventes

A taxa de evaporação dos solventes e soluções poliméricas foi estimada por análise termogravimétrica (TGA) no equipamento Q500 (Instruments TA, EUA). Aproximadamente 10-15  $\mu\text{L}$  de solvente foram transferidos para uma placa de platina pré-tratada e, em seguida, colocados dentro do forno de temperatura controlada e constantemente purgados com gás nitrogênio a uma vazão de 10 mL/min. A temperatura foi mantida constante a 25 ° C, porque o processo de fiação foi operado à temperatura ambiente. A perda de massa foi registrada em função do tempo. As soluções estudadas foram solventes puros (DMF e DMSO), solventes com concentração mássica de 8 % de PAN e uma mistura de proporção 8:2 de DMF/DMSO.

### 4.2 – Estudo Reológico das Soluções Poliméricas

Soluções com concentração variadas (m/m) de PAN em DMF com diferentes proporções de lignina foram estudadas. Elas foram ensaiadas em reômetro Anton Paar Physica com uma geometria de cilindros concêntricos (23,8 e 27,6 mm de diâmetro e 40 mm de altura) em ensaios rotacionais. A temperatura de teste foi de 25 °C. As medidas de viscosidade foram feitas por dois ensaios lineares sucessivos com taxa de cisalhamento entre 1  $\text{s}^{-1}$  a 10  $\text{s}^{-1}$  e 10  $\text{s}^{-1}$  a 100  $\text{s}^{-1}$  com um tempo de medição de um segundo por ponto. No regime oscilatório, as propriedades

reológicas  $G'$  (módulo de armazenamento),  $G''$  (módulo de dissipação viscosa) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) foram medidas na faixa de frequência de 1 a 500 rad/s com um tempo de medição de dez segundos por ponto.

### 4.3 – Planejamento Experimental

No plano de experimento padrão do tipo Box-Behnken foram utilizadas as variáveis: Concentração mássica (6, 8 e 10 %), Taxa de Injeção (5,2, 7,2 e 9,2 mL/h) e Pressão (1, 2 e 3 bar), e como variável resposta o diâmetro das nanofibras.

### 4.4 – Fiação por Sopros em Solução

As condições experimentais usadas foram: taxa de injeção de 9,2 mL/h, pressão de 3 bar, distância do coletor de 45 cm para a produção das nanofibras de PAN após o planejamento experimental e para as nanofibras de PAN com as ligninas das diferentes fontes utilizadas.

#### 4.4.1 – Nanofibras de PAN

Soluções de PAN com concentrações variadas (m/m) em DMF foram preparadas e agitadas por 2 horas para boa solubilização do polímero. Os parâmetros de produção das nanofibras foram avaliados a partir do planejamento experimental realizado.

TABELA 4.1 – Resumo das nanofibras de PAN produzidas a partir de DMF em FSS e os parâmetros utilizados.

Amostra	Concentração (m/m)	Taxa de injeção (mL/h)	Pressão (bar)	Distância do coletor (cm)
PAN/DMF	6 %	9,2	3	45
PAN/DMF	8 %	9,2	3	45
PAN/DMF	10 %	9,2	3	45

#### 4.4.1 – Nanofibras de PAN e Lignina

Soluções de PAN com concentração mássica de 18 % e com diferentes proporções de lignina (40:60, 30:70 e 20:80) foram agitadas por 2 horas para boa

solubilização da PAN e posteriormente 24 horas para a solução com a adição de lignina. Além das nanofibras com concentração mássica de 18 %, foi estudada a produção de nanofibras de PAN/Lignina de madeira com a viscosidade fixa de 0,2 Pa.s nas proporções de 40:60 a 10:90 e para a lignina da cana-de-açúcar na proporção apenas de 10:90. A Tabela 4.2 e 4.3 a seguir apresenta um resumo dos experimentos realizados a partir de PAN e lignina com concentração mássica de 18% e com viscosidade de 0,2 Pa.s.

TABELA 4.2 – Resumo das nanofibras produzidas a partir de PAN e lignina de madeira com concentração mássica de 18% e os parâmetros utilizados.

Amostra	Concent. (m/m)	Prop.	Taxa de inj. (mL/h)	Pressão (bar)	Dist. do coletor (cm)	Abreviatura
PAN/Lig-M	18 %	50:50	9,2	3	45	(PAN/Lig-M)50:50-18C
PAN/Lig-M	18 %	40:60	9,2	3	45	(PAN/Lig-M)40:60-18C
PAN/Lig-M	18 %	30:70	9,2	3	45	(PAN/Lig-M)30:70-18C
PAN/Lig-M	18 %	20:80	9,2	3	45	(PAN/Lig-M)20:80-18C

TABELA 4.3 – Resumo das nanofibras produzidas a partir de PAN e lignina de madeira com viscosidade de 0,2 Pa.s e os parâmetros utilizados.

Amostra	Viscosid. (Pa.s)	Prop.	Taxa de inj. (mL/h)	Pressão (bar)	Dist. do coletor (cm)	Abreviatura
PAN/Lig-M	0,2	40:60	9,2	3	45	(PAN/Lig-M)40:60-0,2V
PAN/Lig-M	0,2	30:70	9,2	3	45	(PAN/Lig-M)30:70-0,2V
PAN/Lig-M	0,2	20:80	9,2	3	45	(PAN/Lig-M)20:80-0,2V
PAN/Lig-M	0,2	10:90	9,2	3	45	(PAN/Lig-M)10:90-0,2V

#### 4.5 – Tratamento Térmico

A estabilização das nanofibras de PAN foi realizada em rampa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de 25 até  $270^{\circ}\text{C}$  em mufla, sendo estável para os processos subsequentes como exposto por Rahaman, Ismail e Mustafa, (2007).

A carbonização das nanofibras de PAN foi realizada em forno túnel, modelo FT 20, marca EDG em atmosfera de N<sub>2</sub>, com controle de temperatura a taxas de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, de 25 até 1000 °C, com o intuito de se obter fibras de carbono com pequenos diâmetros e com características físico-químicas de materiais de carbono.

#### 4.6 – Caracterização

As análises físico-químicas, térmicas e morfológicas foram realizadas. O perfil cristalográfico das amostras foram estudados empregando-se a Difração de Raio X (DR-X) em um Shimadzu 6000 com radiação CuKα ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

A identificação de grupos funcionais destas amostras foram realizadas em um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR), usando um equipamento Bruker modelo Vertex 70, medido em ATR com cristal de diamante, de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> em resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e varredura de 32 scans.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC; analisador calorimétrico TA Instruments, modelo Q100) foi realizada em atmosfera de nitrogênio à vazão de 50 mL/min e com taxa de aquecimento de 10 °C/min a 350 °C. A morfologia das fibras foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio JEOL JSM-6701F.

A caracterização do perfil térmico das amostras utilizadas neste estudo foram realizadas em um equipamento de termogravimetria (TG/DTG), marca TA Instruments, modelo Q500, com aproximadamente 7-8 mg de amostra em cadinho de platina. O experimento foi programado com rampa de aquecimento de 25 a 600 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min<sup>-1</sup> com vazão de 60 mL/min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético. Os seguintes parâmetros foram extraídos da curva de TG/DTG: Volatilidade (% H<sub>2</sub>O) que é a estimativa da perda de massa a 150 °C, T<sub>i</sub> (temperatura de início da degradação) foi obtida a partir do método onset, fazendo-se o prolongamento da região linear após a liberação dos voláteis do primeiro patamar com a região linear de perda de massa da primeira termo-oxidação. A Figura 4.1 exemplifica este método utilizado para obtenção do valor da temperatura inicial de degradação (T<sub>i</sub>) das amostras estudadas.

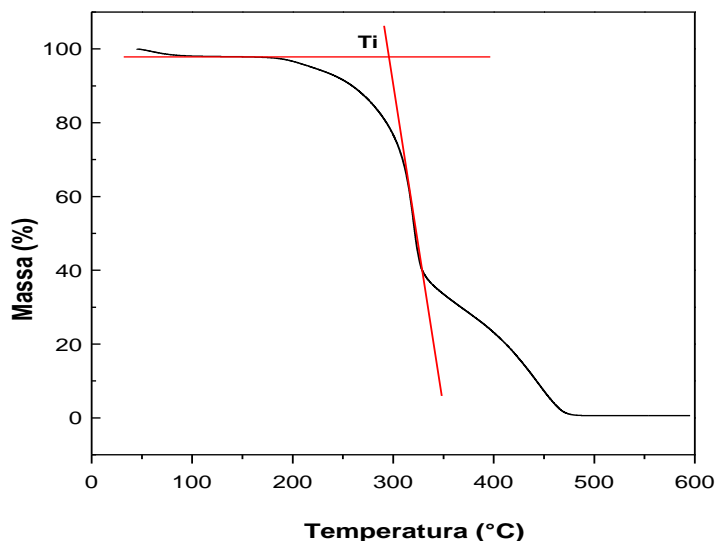


FIGURA 4.1 - Método onset para obtenção da temperatura inicial de degradação (Ti)

As análises de RMN  $^{13}\text{C}$  de polarização cruzada (CP) foram realizadas em um Espectrômetro Bruker Avance 400 com sonda de ressonância dupla de 4 mm a frequências de ressonância de 100,5 MHz e 400,0 MHz para os núcleos  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente. Na rotação em torno do ângulo mágico (MAS) a frequência foi controlada por um sistema pneumático a 10.000 Hz ( $\pm 2$  Hz). Os comprimentos de pulso ( $\pi/2$ ) de 2,5  $\mu\text{s}$  ( $^1\text{H}$ ) e 5  $\mu\text{s}$  ( $^{13}\text{C}$ ) foram aplicados para transferência de polarização cruzada spin-lock, com delay (d1) de 5,0 s, 2048 varreduras, tempo de contato de 1,0 ms para blocos CP, aquisição  $\sim 25$   $\mu\text{s}$  e 70 kHz para desacoplamento de prótons. O deslocamento químico foi calibrado com hexametilbenzeno (HMB) a 17,3 ppm (SILVA, *et al.* 2017). A intensidade do sinal de ressonância do segmento-CN da estrutura de PAN foi utilizado para normalização.

A espectroscopia Raman foi realizada em espectrômetro Raman modelo LabRAM HR Evolution da marca Horiba Scientific, equipado com um monocromador Czerny-Turner, detector CCD e um microscópio confocal Olympus (objetiva de 50x), com laser 532. A potência do laser na superfície das amostras foi de, aproximadamente, 1 mW para evitar possíveis efeitos de degradação.



## **Capítulo 5**

---

---

# **Resultados e Discussão**

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Estudo dos Solventes

Neste trabalho foi realizado um estudo da solução de PAN com diferentes solventes e proporções. As soluções estudadas foram as de PAN a partir de DMF, DMSO e com a mistura DMF/DMSO nas proporções 8:2. A escolha destes solventes foi baseada no trabalho de BRITO JR., et al. (2012) e nos diferentes estudos apresentados no capítulo 2, seção 2.5 para a produção das NFC a partir de eletrofiação com diferentes polímeros. A partir destes foi possível notar que a maior parte da produção de nanofibras de carbono é realizada com a utilização do solvente DMF, seguido do solvente DMSO. Assim, a Figura 5.1 apresenta a estrutura química dos solventes estudados.

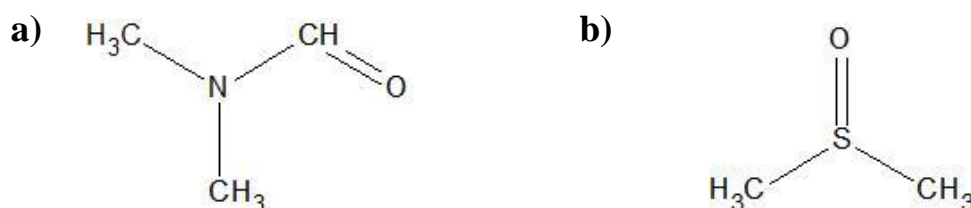
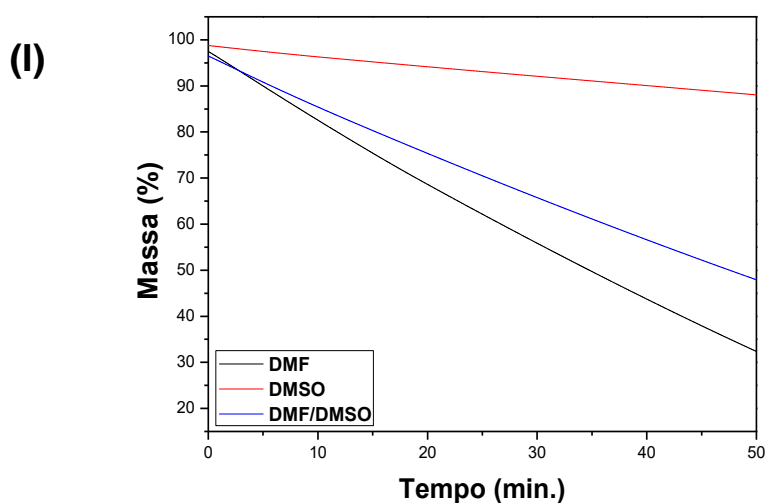


FIGURA 5.1 – Estrutura dos solventes estudados: a) DMF e b) DMSO (Adaptado de OPSTAD, C. L. et al. 2009).

A taxa de evaporação do solvente é apresentada na Figura 5.2 e os valores na Tabela 5.1, para DMF (ponto de ebulição igual a 153 °C) e DMSO (ponto de ebulição igual a 168 °C). A concentração mássica de PAN utilizada foi de 8 %.



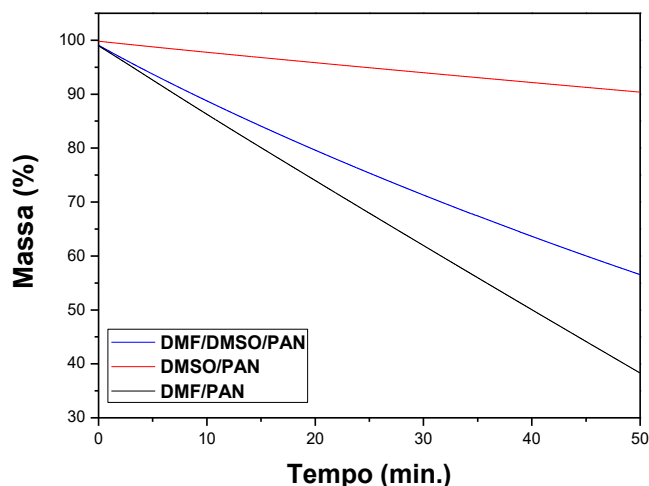


FIGURA 5.2 - Taxa de evaporação (I) solventes puros, (II) solventes com PAN a 25°C - DMF/DMSO 8:2, DMSO e DMF.

TABELA 5.1 - Taxa de evaporação de diferentes solventes e soluções com PAN obtidas a partir da Figura 5.2.

Solução	Taxa (%/min.)
DMF	1,26
DMF/PAN	1,21
DMF/DMSO	0,96
DMF/DMSO/PAN	0,84
DMSO	0,2
DMSO/PAN	0.18

A partir dos resultados de taxa de evaporação dos diferentes solventes e soluções, foi possível notar que as moléculas do polímero dificultam a evaporação do solvente na superfície, podendo reduzir a volatilidade da solução dos mesmos em relação à volatilidade dos solventes sem a presença do polímero. O solvente DMSO apresentou uma menor taxa de evaporação comparado ao DMF e a mistura de solventes. O mesmo efeito pode ser observado no caso da solução de PAN com DMSO, apresentando também uma menor taxa de evaporação se comparada com as outras soluções poliméricas estudadas, fator este que interfere nas nanofibras produzidas por FSS.

Analisando a temperatura de ebulição dos solventes e os dados de taxa de evaporação da Figura 5.2 e da Tabela 5.1, o solvente DMF apresenta uma menor temperatura de ebulição e tanto o solvente quanto a solução de PAN e DMF apresentam uma maior taxa de evaporação, consequentemente pode ser considerado um solvente mais apropriado para a produção de nanofibras por FSS, já que nesta técnica, durante a trajetória do jato, é necessário que o solvente evapore para que somente nanofibras seja depositada no coletor. Quanto à mistura DMF/DMSO 8:2, tanto o solvente, quanto a solução com PAN, não apresentaram diferenças significativas em relação ao solvente DMF e solução de DMF/PAN.

O perfil reológico das soluções de PAN com os diferentes solventes foi estudado e são apresentados na Figura 5.3 a seguir.

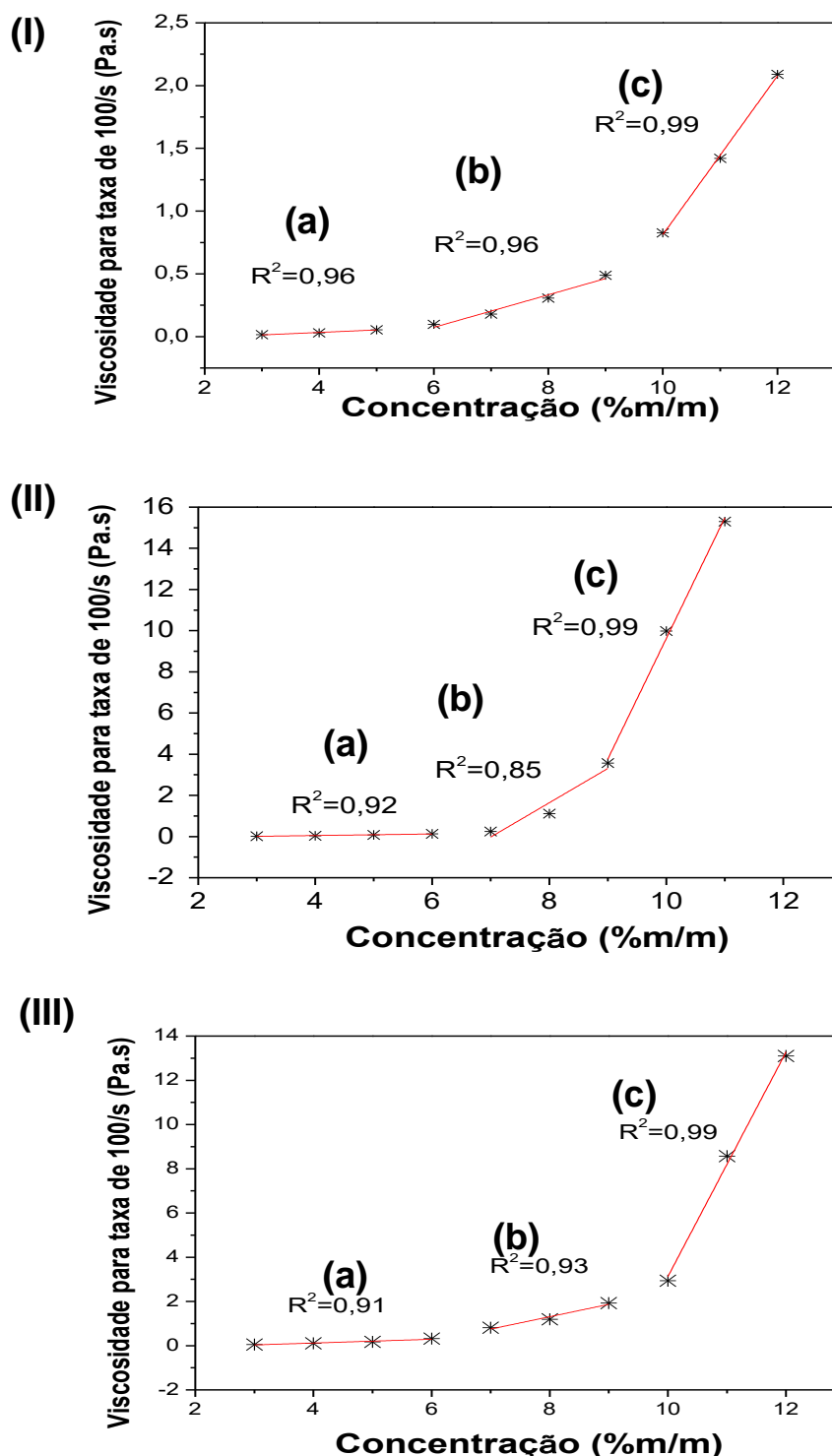
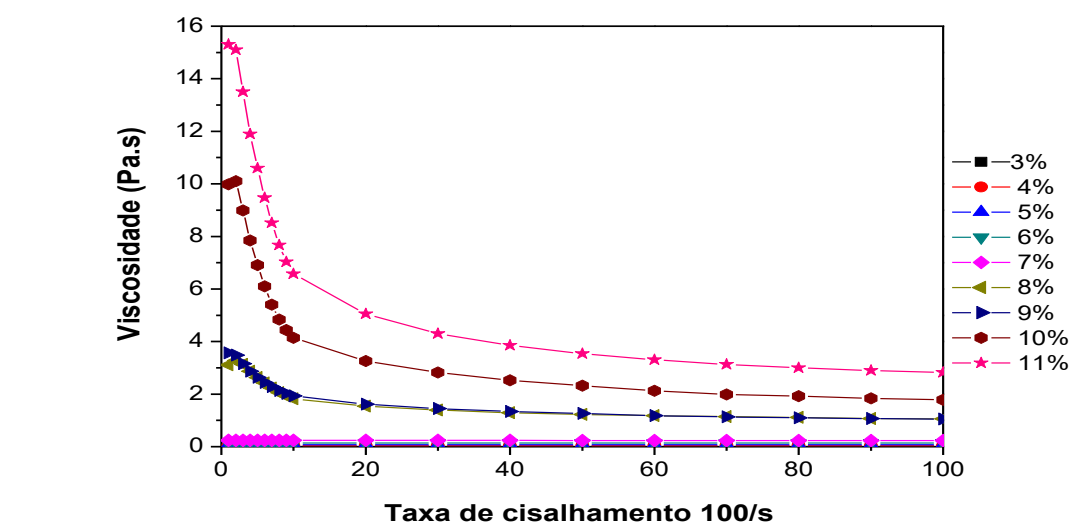
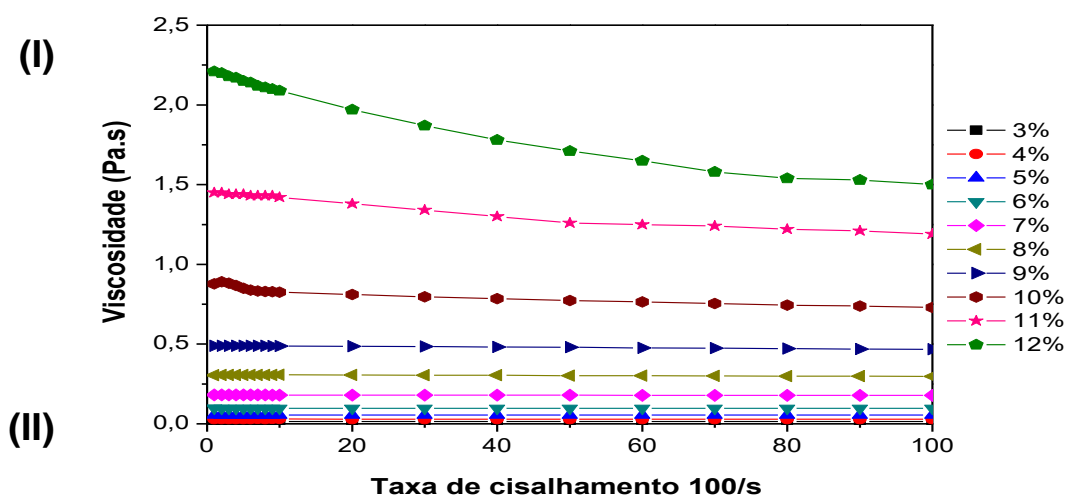


FIGURA 5.3 - Viscosidade ( $\eta$ ) em função da concentração da solução quando submetidas a uma taxa de cisalhamento fixa de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (I) Solução de PAN em DMF, (II) Solução de PAN/DMSO 8:2 e (III) Solução PAN em DMSO. Regimes de diluição: (a) diluído; (b) semidiluído e (c) concentrado.

A Figura 5.3 demonstra a viscosidade da solução em função da concentração da solução das nanofibras em diferentes solventes e, foi possível notar que ocorre uma pequena alteração das concentrações dos 3 regimes observados (diluído, semidiluído e concentrado) para cada um dos solventes avaliados e sua mistura.

Para a solução de PAN/DMF nas frações mássicas de 6 a 9 % e para PAN/DMF/DMSO 8:2 e PAN/DMSO nas frações mássicas de 7 a 9 % é encontrado o regime diluído. A partir deste resultado podemos concluir que a variação encontrada não é tão significativa para as diferentes soluções no regime diluído, não causando então grande influência no procedimento de FSS.

A Figura 5.4 apresenta os resultados da viscosidade pela taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento dos diferentes solventes estudados.



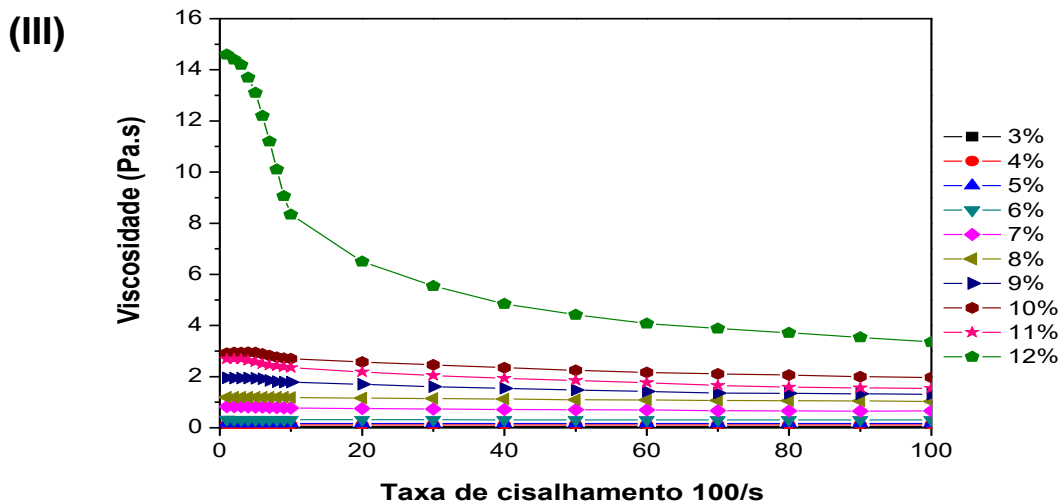


FIGURA 5.4 - Representação gráfica da viscosidade em relação: (a) taxa de cisalhamento x viscosidade (b) taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento das soluções de PAN nos diferentes solventes: (I) DMF (II) DMF/DMSO 8:2 (III) DMSO.

De acordo com os dados apresentados na Figura 5.4, pode-se observar que, nas menores concentrações (m/m) da solução de PAN nos diferentes solventes, a solução apresenta uma viscosidade independente da taxa de cisalhamento. Já para as maiores concentrações da solução de PAN nos diferentes solventes ocorre uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Portanto em maiores concentrações, aproximadamente 11 a 12 % em massa, as soluções apresentam um comportamento pseudoplástico nos diferentes solventes, comprovando que nesta região a viscosidade começa a ter um efeito mais significativo para a solução, já sofrendo influência do cisalhamento no momento da fiação no FSS.

Segundo PARIZE (2016b), que estudou as propriedades das soluções de PLA em diferentes solventes, com o aumento da concentração a viscosidade da solução aumenta devido ao maior emaranhamento das cadeias poliméricas e conseqüentemente a tensão superficial. Este aumento no emaranhamento altera as propriedades viscoelásticas das soluções e interfere no estiramento e cisalhamento das nanofibras que ocorrem durante a FSS. Assim, a viscosidade pode ter sido reduzida com o aumento da taxa de cisalhamento devido à orientação dos nanofibras no sentido do fluxo (PARIZE, 2016b; BRUNCHI, et al. 2009).

Dessa forma, devido aos fatores apresentados a região semi-diluída encontrada na Figura 5.3, com concentração mássica entre 6 e 9 %

aproximadamente, pode ser considerada a melhor região para realizar os experimentos em FSS.

Posteriormente ao estudo reológico das soluções, as nanofibras produzidas foram estudadas quanto ao perfil térmico. Segundo RAHAMAN, ISMAIL E MUSTAFA, (2007) o perfil térmico da PAN apresenta temperaturas e reações bem definidas. Em temperaturas superiores a 250 °C a PAN apresenta reações de ciclização onde ocorre a formação de ciclos ou anéis, aumentando a rigidez da cadeia polimérica e posteriormente ocorre a desidrogenação em dois processos, o de oxidação e de eliminação de água, e por fim a reação de oxidação do polímero que é a reação da PAN com o oxigênio, proporcionando maior estabilidade a fibra para as etapas subsequentes. Assim, o perfil térmico da PAN em pó utilizada e das nanofibras de PAN produzidas a partir dos diferentes solventes foram estudados por DSC e TGA e são apresentados na Figura 5.5. A temperatura de ciclização ( $T_{cc}$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foram encontradas e são apresentadas na Tabela 5.5 a seguir.

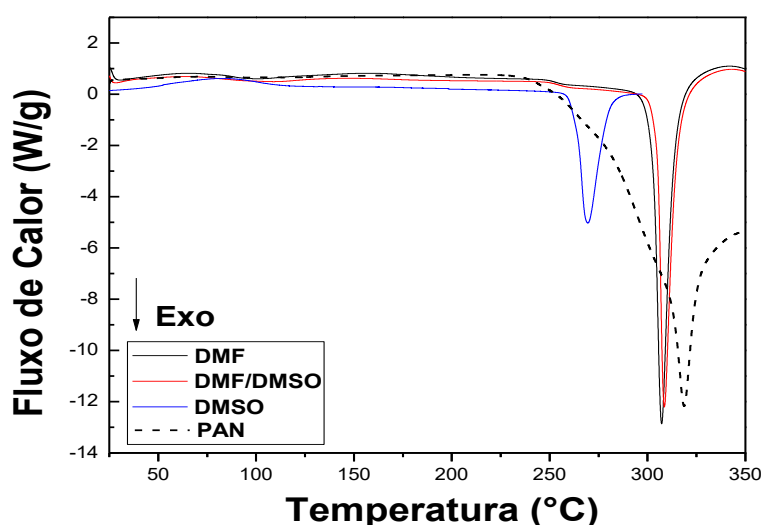


FIGURA 5.5 - Curvas de DSC da PAN em pó e das nanofibras de PAN com fração mássica de 8 % preparadas com os solventes DMF, DMSO e a mistura DMF-DMSO 8:2.

A partir da Figura 5.5 foi possível notar que, em relação a PAN em pó, há um deslocamento para menores temperaturas dos picos exotérmicos das nanofibras estudadas com os diferentes solventes. Para as nanofibras de PAN preparadas com DMSO em relação às nanofibras preparadas com o solvente DMF e a mistura de solventes este efeito é mais evidente.

TABELA 5.2 - T<sub>cc</sub> e T<sub>g</sub> da PAN em pó e da solução de PAN em diferentes solventes

	PAN	DMF	DMF/DMSO	DMSO
<b>T<sub>cc</sub> (°C)</b>	318,7	307,2	308,8	269,6
<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	100,4	100,1	103,7	80,9

Ocorreu então a diminuição da temperatura de ciclização de 318,7 °C da PAN em pó para 269,6 °C para as nanofibras com DMSO, como apresentado na Tabela 5.2. Estas nanofibras também apresentaram menor T<sub>cc</sub> se comparadas com as nanofibras produzidas com DMF e com a mistura dos solventes. A Tabela 5.2 apresenta os resultados de T<sub>cc</sub> e T<sub>g</sub> encontrados a partir da Figura 5.5.

O aumento da T<sub>cc</sub> nas nanofibras de PAN preparadas com DMF em relação às preparadas com o DMSO é devido às interações do DMF com os grupos nitrila presentes na PAN. Este pico exotérmico presente em todas as amostras observado na Figura 5.5 está associado à reação dos grupos da PAN em altas temperaturas onde ocorre a conversão de uma estrutura de cadeia aberta em uma estrutura aromática de cadeia fechada como já apresentado anteriormente (SANCHEZ-SOTO, et al. 2001 e RAHAMAN, ISMAIL E MUSTAFA, 2007).

A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) é caracterizada pela temperatura onde as cadeias poliméricas adquirem energia suficiente para superar as barreiras de energia necessárias à rotação de ligações e o material sofre alteração do estado vítreo, de mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico (PAIVA e MAYER, 2006). Assim, segundo SANCHEZ-SOTO, et al. (2001) o DMF em relação a outros solventes estudados por ele como tolueno e água apresentou efeito plastificante em nanofibras de PAN produzidas por eletrofiação por reduzir a T<sub>g</sub> das nanofibras, porém neste trabalho o solvente que influenciou a T<sub>g</sub> das nanofibras foi o DMSO. A T<sub>g</sub> das nanofibras com DMSO apresentou um valor inferior em relação às nanofibras com DMF, com a mistura de solventes e em relação ao polímero em pó. Este fato pode estar associado ao efeito plastificante que o DMSO pode estar causando por ser uma molécula de baixo peso molecular oferecendo um alto momento dipolar e estando ainda presente nas nanofibras após a fiação, como relatado por SANCHEZ-SOTO, et al. (2001) e como pode ser observado na Figura 5.6 - C. Portanto, a alteração na intensidade dos picos exotérmicos é resultado do processo de ciclização modificado pela ação do solvente usado que ainda se faz presente nas nanofibras de PAN.



O perfil térmico das nanofibras nos diferentes solventes é apresentado na Figura 5.6 e os seus valores na Tabela 5.3.

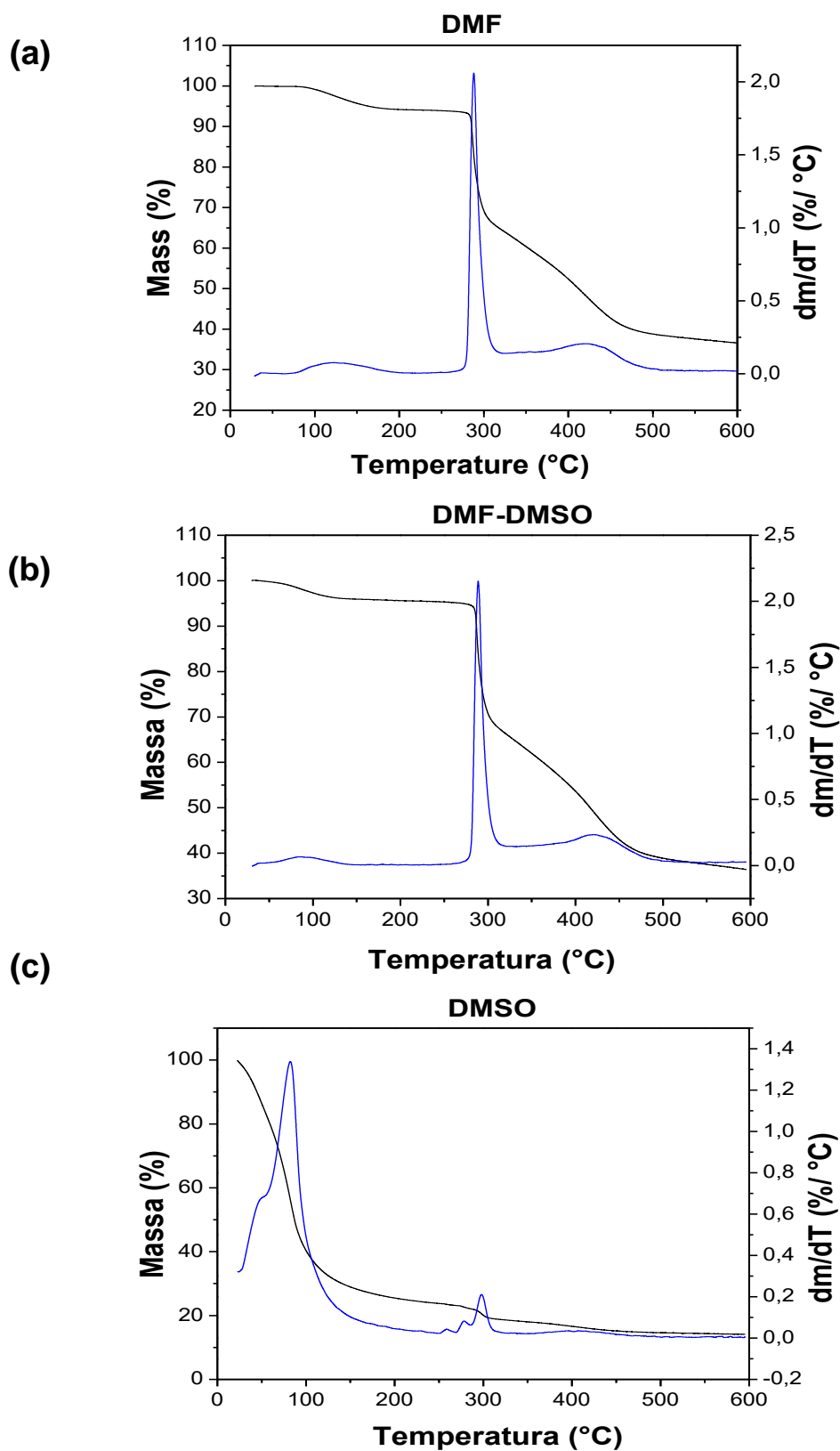


FIGURA 5.6 - Curvas TG/DTG de 8 % PAN para a) DMF, b) DMF-DMSO 8:2 e c) DMSO

Observando a Figura 5.6 podemos notar que o perfil das curvas TG/DTG para a PAN apresentam diferenças dependendo do solvente utilizado para a preparação das nanofibras. Nas nanofibras com DMSO é possível notar dois picos, o primeiro, encontrado na temperatura de 100 °C se refere ao DMSO ainda presente nas nanofibras. O segundo pico está associado à ciclização do polímero em torno de 300 °C e está presente também nas nanofibras com DMF e com a mistura dos solventes, sendo também observado nas análises de DSC.

TABELA 5.3 – Propriedades térmicas das nanofibras 8 % m/m de DMF, DMF-DMSO 8:2 e DMSO

	<b>DMF</b>	<b>DMF/DMSO</b>	<b>DMSO</b>
<b>% Voláteis</b>	5.9	4.2	75.9
<b>Ti (°C)</b>	284.4	285.4	293.3
<b>Tmáx (°C)</b>	288.2	288.5	298.3
<b>% Resíduos</b>	29.2	14.1	36.4

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.3 é possível notar que ocorre um deslocamento da temperatura de início de degradação (Ti) e da % de voláteis das nanofibras para valores maiores das nanofibras de PAN com DMF para as nanofibras de PAN com DMSO, mostrando então que o perfil térmico das amostras é afetado pela troca de solventes. Esta alteração também é relacionada a presença do DMSO nas nanofibras mesmo depois destas serem submetidas à fiação e a tempos de secagem pós-fiação. A presença do DMSO nas nanofibras de PAN pode estar relacionada às moléculas de PAN apresentarem grupos nitrila polares que podem interagir com o solvente. Assim, a PAN pode apresentar interações moleculares com os solventes DMF e DMSO, como já relatado anteriormente, formando interações intermoleculares entre as moléculas de polímero e solvente. Estas ligações podem dificultar a eliminação completa do solvente nas nanofibras sendo necessário secá-las a um tempo mais longo para eliminação completa do solvente o que corrobora com o aspecto das nanofibras observado na Figura 5.7 - C (SANCHEZ-SOTO, et al. 2001).

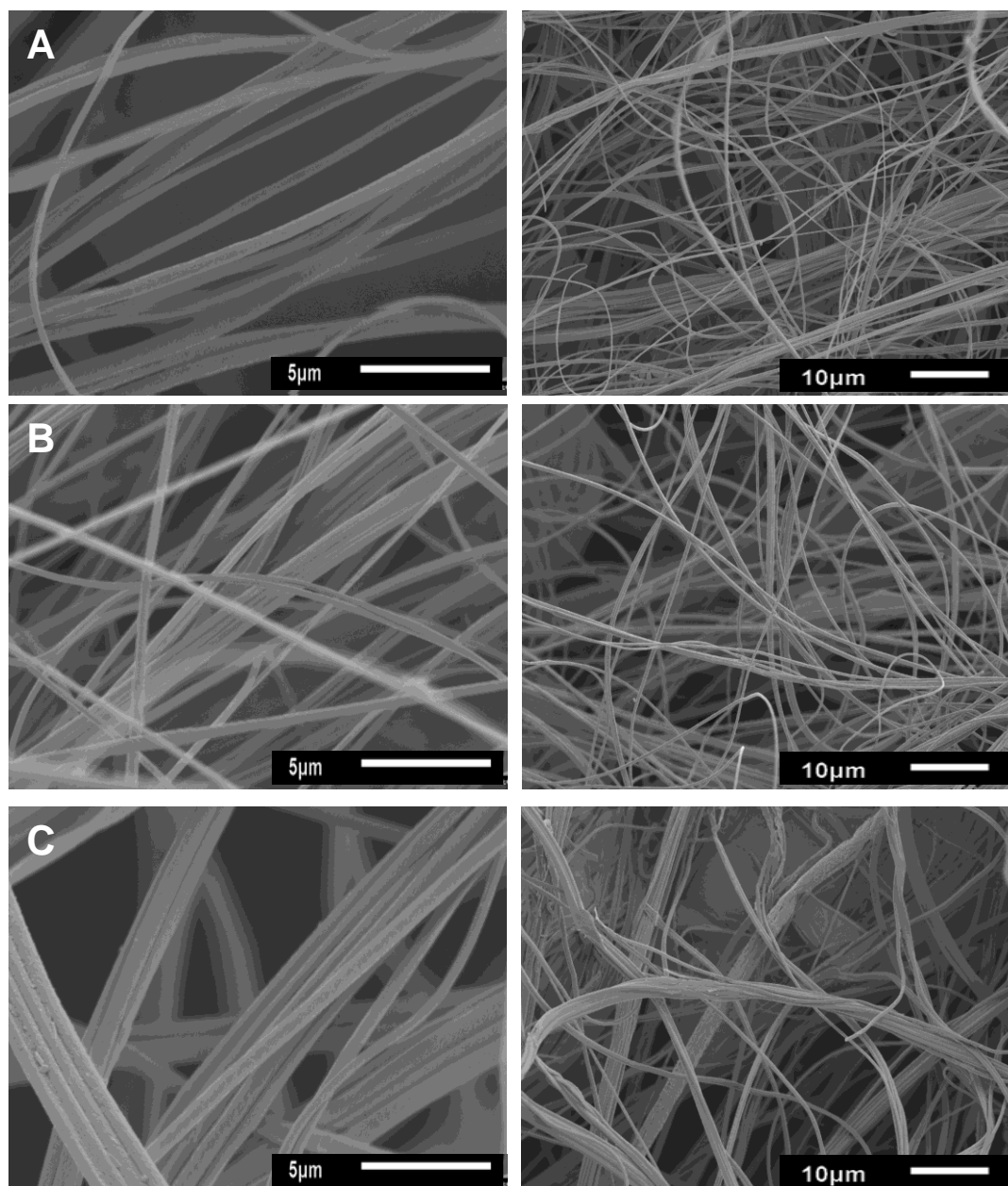


FIGURA 5.7 - Micrografias de MEV das nanofibras com concentração mássica de 8 % de PAN produzidas a partir de: (a) DMF (b) DMF-DMSO e (c) DMSO

Segundo as micrografias da Figura 5.7 pode-se observar que as nanofibras preparadas com DMF apresentaram menor aglomeração do que em relação às nanofibras com DMSO, devido à baixa evaporação do solvente DMSO como já apresentado anteriormente. Os diâmetros para as nanofibras de PAN produzidas a partir de DMF, DMF/DMSO 8:2 e DMSO foram respectivamente de  $556,0 \pm 77,1$ ,  $489,9 \pm 55,1$  e  $736,8 \pm 63,1$  nm. Assim, as nanofibras produzidas com o solvente DMSO apresentaram maior diâmetro do que em relação às nanofibras produzidas com DMF e com a mistura de solventes o que pode interferir na posterior aplicação dependendo do setor.

Resultados similares foram encontrados por PLAMUS, et al. (2018), onde as nanofibras de PAN com DMSO produzidas a partir de eletrospinning também apresentaram maior diâmetro em relação as produzidas com DMF. Segundo PLAMUS, et al. (2018) o aumento de diâmetro pode estar relacionado a menor taxa de evaporação do solvente levando a mudanças morfológicas e de diâmetro das nanofibras após a fiação. Figura 5.8, apresenta as micrografias de MEV para a fiação de PAN com fração mássica de 4 % em DMF e DMSO.

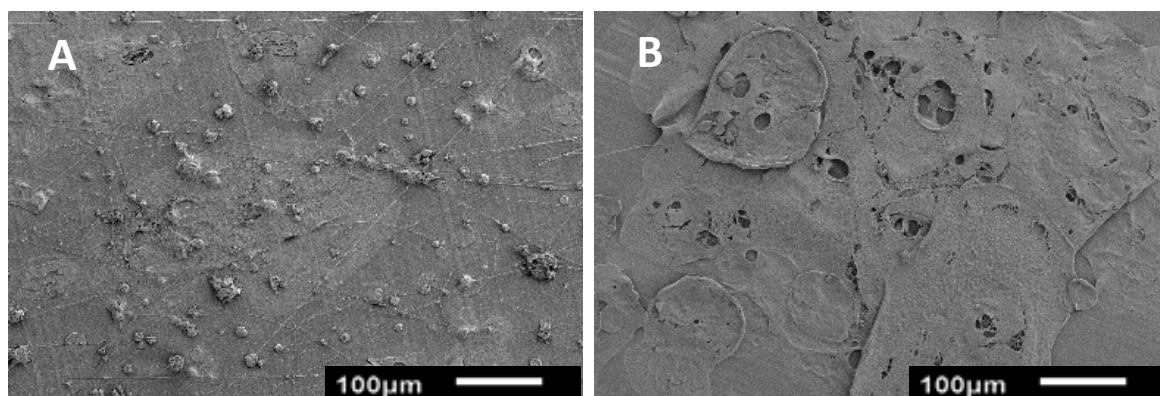


FIGURA 5.8. Micrografias de MEV da tentativa de fiação das soluções de PAN com concentração mássica de 4 % (a) PAN/DMF (b) PAN/DMSO

As micrografias mostram que quase não há formação de nanofibras nas concentrações mássicas de 4 % para as soluções de PAN com ambos os solventes estudados, a não formação de fibras é devido a esta concentração estar associada ao regime diluído como observado na Figura 5.3. Acima do regime semidiluído, em concentrações em torno de 12 %, também não foi possível proceder com a fiação, pois o aumento da viscosidade da solução bloqueia a passagem da solução pela agulha de fiação que apresenta um diâmetro interno de 0,5 mm.

As nanofibras produzidas a partir dos diferentes solventes foram investigadas a partir dos espectros de FTIR e de difratogramas de Raio X, como apresentado nas Figuras 5.9 e 5.10 e na Tabela 5.4.

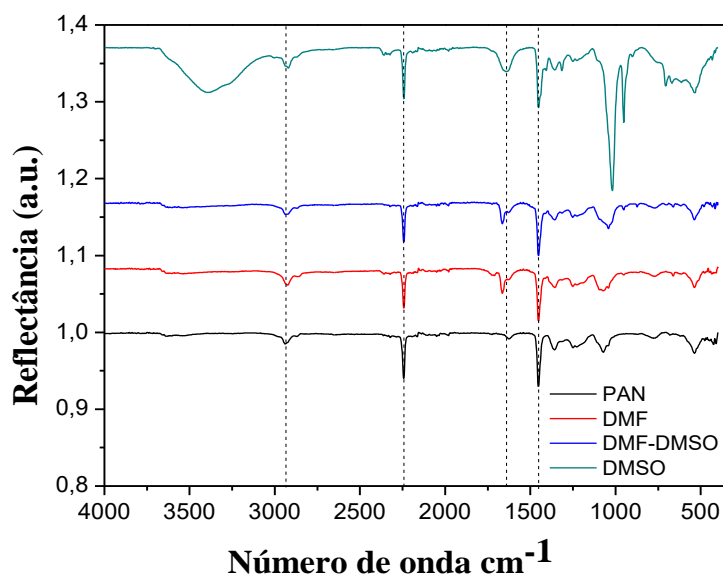


FIGURA 5.9 – Espectro de FTIR para nanofibras de PAN preparadas com DMF, DMSO e DMF/DMSO 8:2.

Nos espectros apresentados na Figura 5.9 foi possível observar bandas de refletância relacionadas aos grupos presentes na PAN e nos respectivos solventes. As nanofibras com DMSO apresentaram bandas próximas à região do número de onda de onda em 1000 e de 3500  $\text{cm}^{-1}$  característica da presença do solvente mesmo após a fiação e secagem pós-fiação. Já na mistura DMF/DMSO 8:2 não foi observado à presença da banda em 1000 e de 3500  $\text{cm}^{-1}$ , pois a proporção de DMSO nas soluções que foram usadas para preparar as nanofibras é bem pequena do que a de DMF e a mesma já não esta presente após o processo de fiação.

TABELA 5.4 – Descrição de bandas características da PAN nas nanofibras a partir da análise dos espectros de FTIR apresentados na Figura 5.9.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos
2870-2931	Grupos alifáticos CH (CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
2241-2243	C≡N
1732	C=O alongamento, intenso
1634	Grupo amida
1450-1460	Grupos alifáticos CH (CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
1350-1380 e 1220-1270	Grupos alifáticos CH (CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )

As bandas de  $2937\text{ cm}^{-1}$  são associadas aos grupos alifáticos, assim como os três bandas em  $1452$ ,  $1358$  e  $1252\text{ cm}^{-1}$ . A banda mais intensa e bem definida de  $2243\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao grupo nitrila da PAN. O pico a  $1664\text{ cm}^{-1}$  é associado ao grupo amida indicado por ARSHAD, et al. (2011). Assim, o perfil físico-químico / estrutural das três nanofibras com os diferentes solventes e com a mistura dos solventes são muito similares a de PAN em pó precursora das nanofibras.

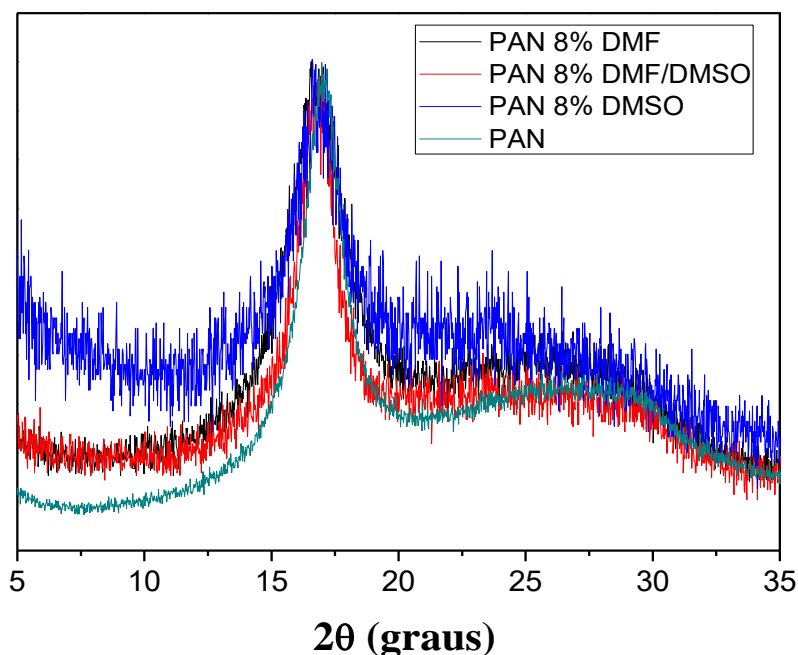


FIGURA 5.10 – Difratoograma de Raio X para a PAN em pó e para as nanofibras de PAN produzidas com DMF, DMSO e DMF/DMSO 8:2.

As amostras apresentaram um pico de maior intensidade em  $17^\circ$  de  $2\theta$  característico do plano (100) relacionado as cadeias poliméricas de PAN. As amostras também apresentaram um segundo pico menos intenso e mais alargado em  $29^\circ$  de  $2\theta$ , que corresponde ao plano cristalino (101) também característico no polímero utilizado (DONG, et al. 2008 e SANCHEZ-SOTO, et al. 2001).

## 5.2 – Planejamento Experimental

Um planejamento experimental foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito dos parâmetros de fiação do FSS no diâmetro das nanofibras produzidas. Este planejamento avaliou a concentração da solução, a pressão utilizada no sistema e a

taxa de injeção com um número reduzido de experimentos. A Tabela 5.5 apresenta os fatores avaliados e os experimentos realizados. A partir das micrografias apresentadas na Figura 5.11, os diâmetros das nanofibras foram mensurados e também estão apresentados na Tabela 5.5.

TABELA 5.5 Resultados do planejamento fatorial Box-Behnken: diâmetro médio, diâmetro mediano e desvio padrão das fibras de PAN obtidas por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMF.

Ordem dos experimentos		Conc. Mássica de PAN	Pressão do ar (bar)	Taxa de injeção (mL/Hr)	Diâmetro médio (nm)	Diâmetro mediano (nm)	Desvio padrão (nm)
Padrão	Aleatória						
1	1	6	2	7,2	457	449	121
2	5	6	3	5,2	434	429	107
3	4	10	4	7,2	700	714	116
4	14	8	3	7,2	569	542	125
5	9	8	2	5,2	603	593	140
6	17	8	3	7,2	526	520	130
7	13	8	3	7,2	508	543	160
8	16	8	3	7,2	550	538	131
9	8	10	3	9,2	610	608	99
10	6	10	3	5,2	521	509	152
11	15	8	3	7,2	706	720	137
12	3	6	4	7,2	294	292	60
13	12	8	4	9,2	358	355	73
14	7	6	3	9,2	322	314	72
15	11	8	2	9,2	309	277	125
16	2	10	2	7,2	885	884	216
17	10	8	4	5,2	435	438	137

A partir da Tabela 5.5 foi possível notar diferentes faixas de diâmetros médios entre os experimentos utilizando diferentes concentrações de PAN. A média dos diâmetros das nanofibras de PAN com concentração mássica de 6 % foi de 294 a 457 nm, de 8 % foi de 309 a 610 nm e na de 10 % foi de 521 a 885 nm para este planejamento experimental. Estes resultados já indicam que a concentração de PAN é um fator importante na determinação do diâmetro das fibras.

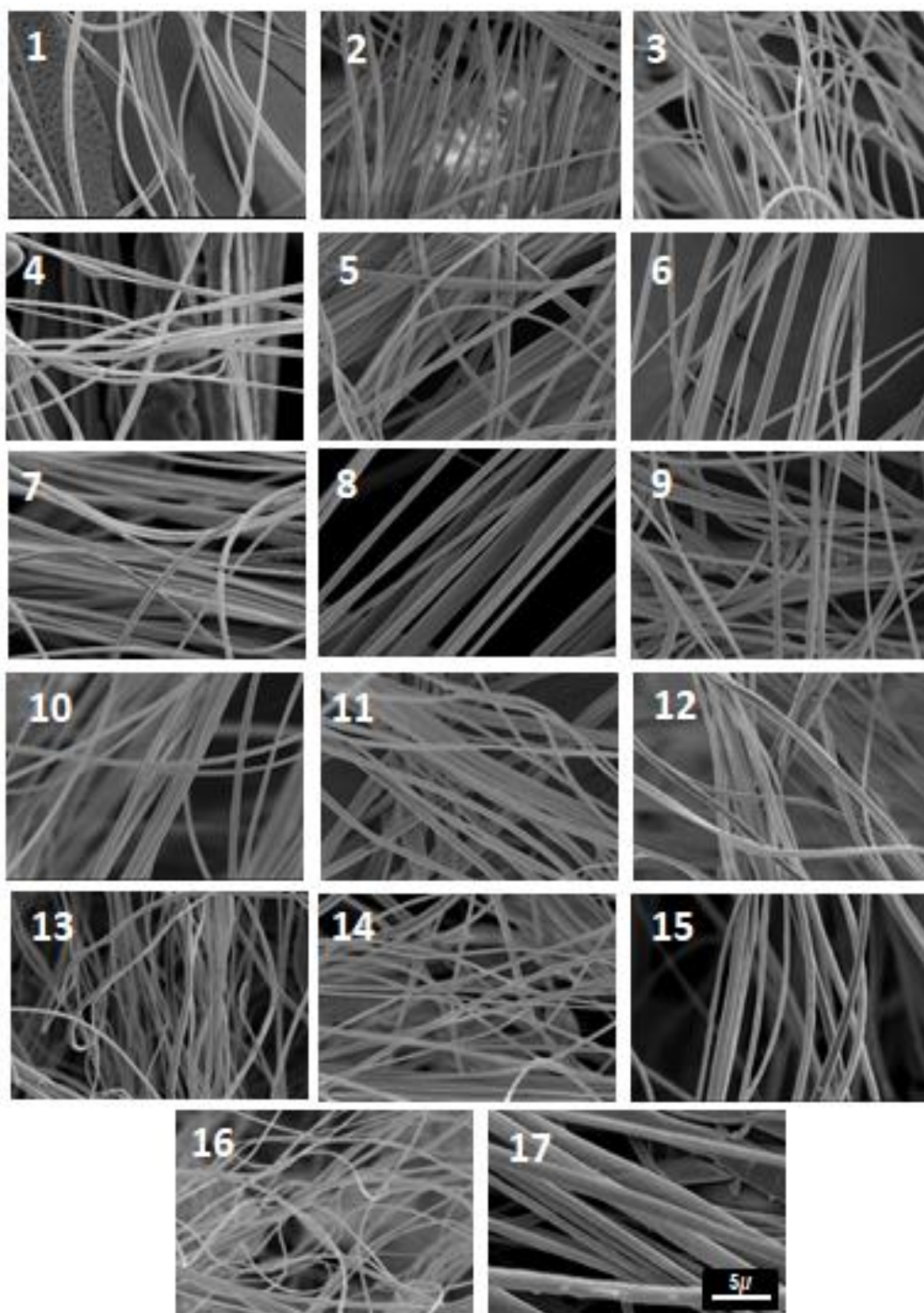


FIGURA 5.11 - Micrografias de MEV das nanofibras de PAN dos experimentos do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) obtidos por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMF.



As micrografias confirmam a obtenção de nanofibras homogêneas em todos os experimentos com pouca formação de grânulos ou gotas. Algumas fibras se interconectaram, indicando que mesmo com a distância de trabalho de 45 cm entre o jato e o coletor não foi suficiente para permitir a evaporação total do solvente durante o trajeto. A distância utilizada de 45 cm está próxima a distância ótima encontrada em outros trabalhos na literatura feitos com PAN em FSS como o de ZHUANG, et al. (2013). A utilização de maiores distâncias podem fazer com que as nanofibras se desviem pelo caminho não chegando ao coletor (PARIZE, et al. 2016b).

A Figura 5.12 apresenta o gráfico de caixas de cada experimento do planejamento fatorial BBD realizado.

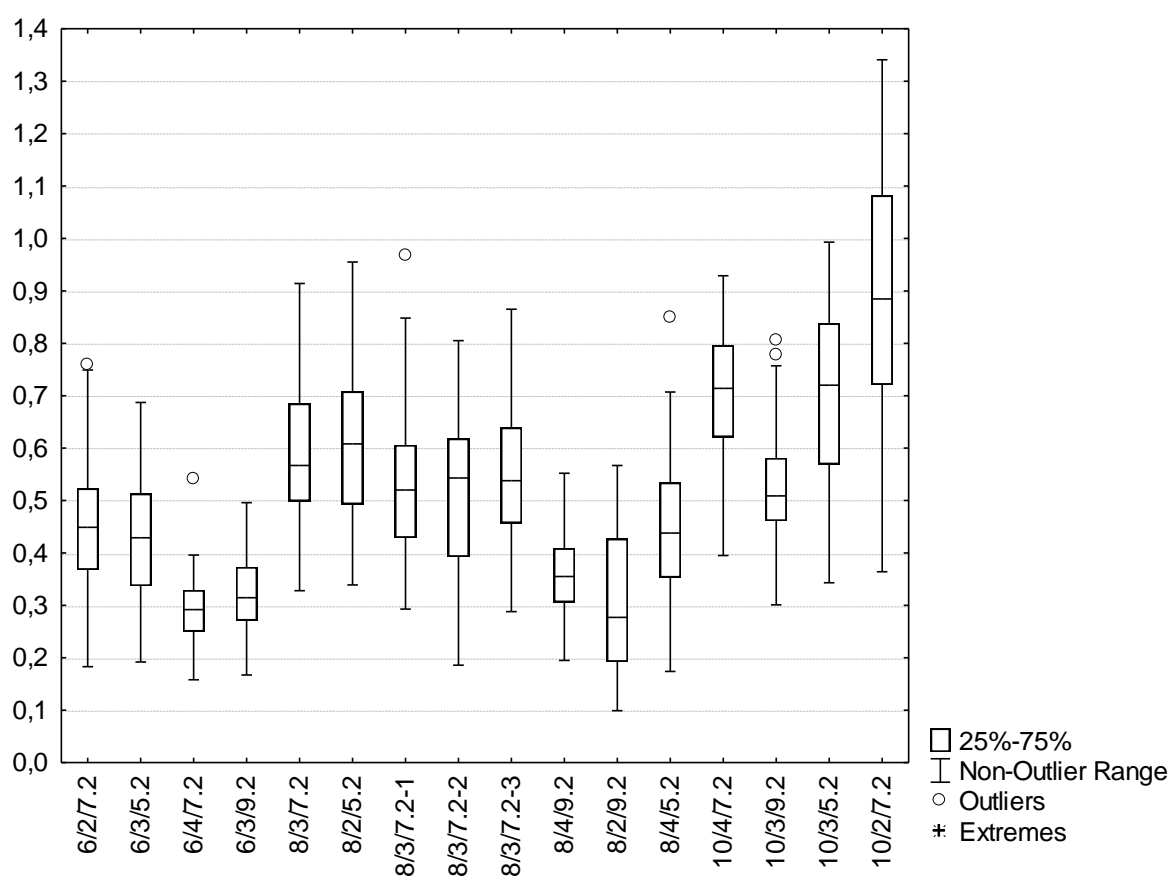


Figura 5.12 Gráfico de caixas dos diâmetros das fibras de PAN dos experimentos do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) obtidos por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMF: as linhas horizontais no meio de cada caixa mostram os valores medianos. As margens das caixas representam os quartis de 25 % e 75 % e as barras externas correspondem aos valores máximos e mínimos obtidos.

A Figura 5.13 mostra os gráficos de superfície de resposta dos diâmetros medianos das nanofibras de PAN em função da concentração de polímero e da taxa de injeção da solução.

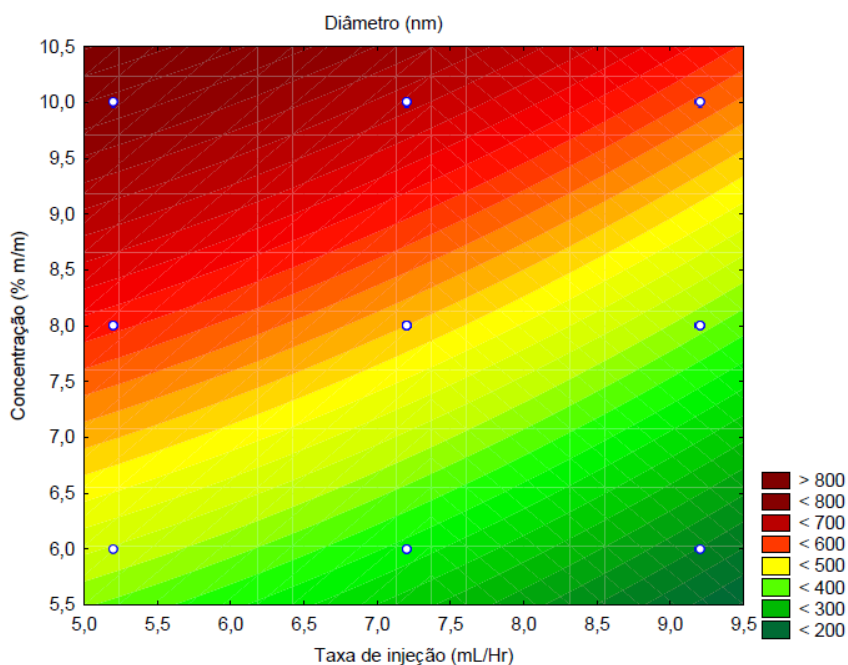


FIGURA 5.13 - Gráfico do resultado do planejamento fatorial BBD (ordem padrão) em função do diâmetro das nanofibras obtidas por FSS com o solvente DMF em relação a uma taxa de injeção e concentração.

A partir da Figura 5.13, as variações de coloração apresentadas indicaram que menores concentrações de PAN nas soluções poliméricas produzem nanofibras de menor diâmetro. Resultados similares foram reportados anteriormente na literatura por ZHUANG, et al. (2013) para a produção de nanofibras de PAN por FSS e para PARIZE, et al. (2016a) na obtenção de nanofibras de PLA por FSS em uma mistura dos solventes clorofórmio e acetona.

Como citado anteriormente, o processo de fiação por sopro em solução frequentemente gera elevado desvio padrão e um grande número de valores extremos, o que pode afetar a análise estatística. Portanto, a utilização da mediana como variável resposta mostrou ser uma alternativa para se alcançar um melhor ajuste de modelo, pois a mediana não é afetada por valores extremos.

Para analisar a influência da concentração de PAN, da pressão do ar e taxa de alimentação no processo de obtenção das nanofibras de PAN por fiação por

sopro em solução utilizando o solvente DMF, foi realizada a análise estatística a fim de determinar os fatores e interações significantes no processo. A análise estatística foi feita utilizando os dados da Tabela 5.5. O modelo quadrático (Equação 5.1) foi avaliado por análise de variância (ANOVA) e somente os efeitos significativos foram utilizados no modelo (MONTGOMERY, 1984). Para um melhor ajuste da superfície de resposta dos diâmetros das nanofibras, ao invés da média, os valores da mediana foram utilizados por ser uma medida mais robusta que não é afetada por valores extremos, de acordo com a equação 5.1 abaixo.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Onde  $y$  é a variável resposta,  $\beta$  são os coeficientes de regressão do modelo,  $x$  são as variáveis independentes e  $\varepsilon$  é a componente de erro aleatório. Assumiu-se os erros do modelo como sendo uma variável aleatória e independentemente distribuídos, com média zero e variância constante  $\sigma^2$ .

A ANOVA mostrou que o coeficiente linear e quadrático da concentração de polímero, o coeficiente quadrático da taxa de alimentação e todas as interações lineares foram significantes ( $p = 0,05$ ) no diâmetro das fibras de PAN obtidas por fiação por sopro em solução. E ao contrário destes dois fatores, a pressão não apresentou efeito direto no diâmetro das nanofibras produzidas e não foi apresentado neste modelo diferentemente do apresentado a partir de testes preliminares por ZHUANG, et al. (2013) para a produção de nanofibras de PAN por FSS. Segundo o autor quanto maior a pressão do ar utilizada menor o diâmetro das nanofibras.

Portanto, neste estudo o modelo foi descrito em uma equação reduzida considerando somente os coeficientes significantes, na qual a concentração de PAN e taxa de injeção foram codificadas por  $X_1$  e  $X_2$ , respectivamente (Equação 5.1). O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,88, indicando que mais de 99 % dos resultados podem ser explicados pelo modelo.

$$\hat{y} = 429 + 336[X_1] + 195[X_2]^2 \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Estas amostras do planejamento experimental foram avaliadas também quanto às características físico-químicas, como apresentado nas Figuras 5.14 e 5.15.

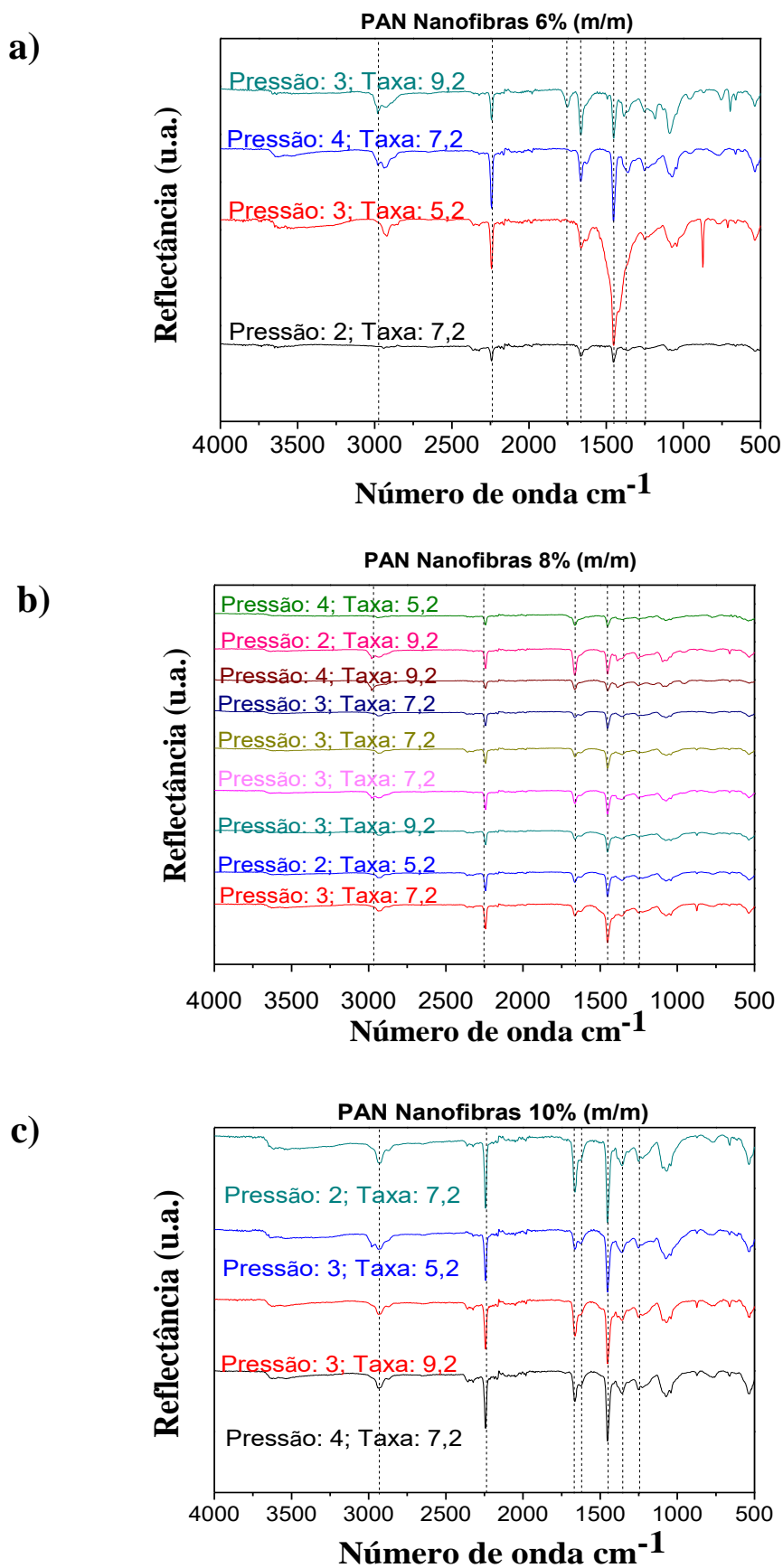


FIGURA 5.14 – Espectro de FTIR para nanofibras de PAN em DMF com diferentes pressões e taxa de injeção: a) 6 % m/m b) 8 % m/m e c) 10 % m/m

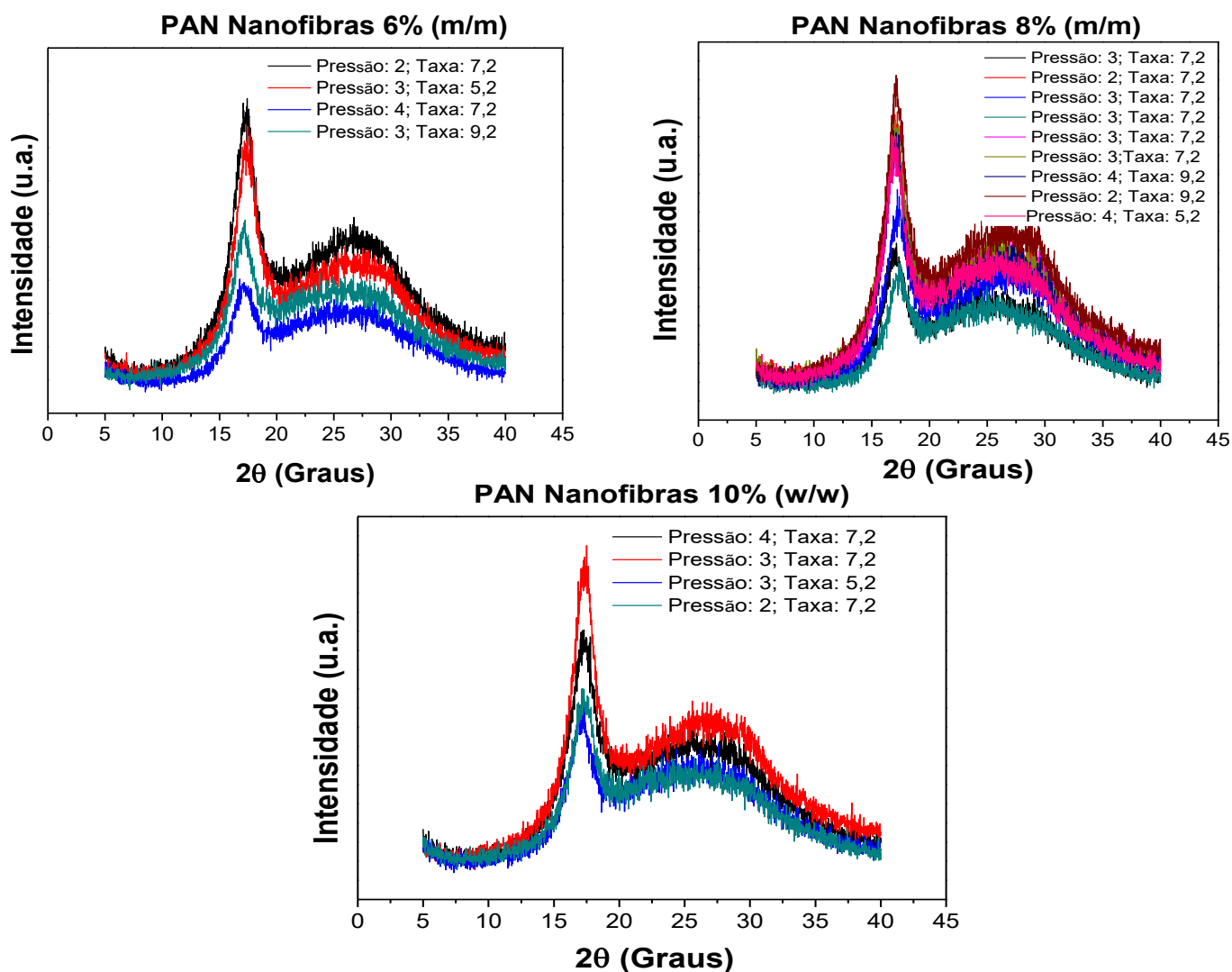


FIGURA 5.15 – Difratoograma de Raio X para nanofibras de PAN produzidas a partir de DMF com diferentes pressões e taxa de injeção nas concentrações mássicas de: a) 6 % b) 8 % e c) 10 %

Como observado na Figura 5.14 e na Figura 5.15 todas as amostras apresentaram espectro de FTIR e difratograma de Raio X similares, mostrando que mesmo após a fiação por FSS não ocorreu alteração do perfil físico-químico das nanofibras de PAN obtidas.

As amostras de concentração mássica de 6 % apresentaram um alargamento no espectro entre as bandas  $1457$  e  $1377\text{ cm}^{-1}$ , ao qual, segundo o espectro do solvente DMF apresentado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), pode estar associado as bandas deste solvente, devido a maior

quantidade de solvente presente na solução de 6 % em relação as outras concentrações mássicas estudadas.

### 5.3 – Produção das Nanofibras de Carbono de PAN

Nesta seção serão apresentados os resultados da produção das nanofibras de carbono a partir de PAN em DMF por FSS após o tratamento térmico já descrito no Capítulo 2, seção 2.4. Quando se compara as nanofibras de PAN formadas com as soluções com concentração mássica de 6 e 8 %, pode se observar um aumento do diâmetro médio de 376,5 para 496,4 nm, e para 10 % o diâmetro passa para aproximadamente 704,0 nm. Assim, quanto maior a concentração, maior o diâmetro das nanofibras produzidas corroboram como os resultados encontrados no planejamento experimental.

A Figura 5.16, 5.17 e 5.18 apresenta as micrografias de MEV das nanofibras nas três concentrações e as nanofibras de carbono produzidas a partir delas.

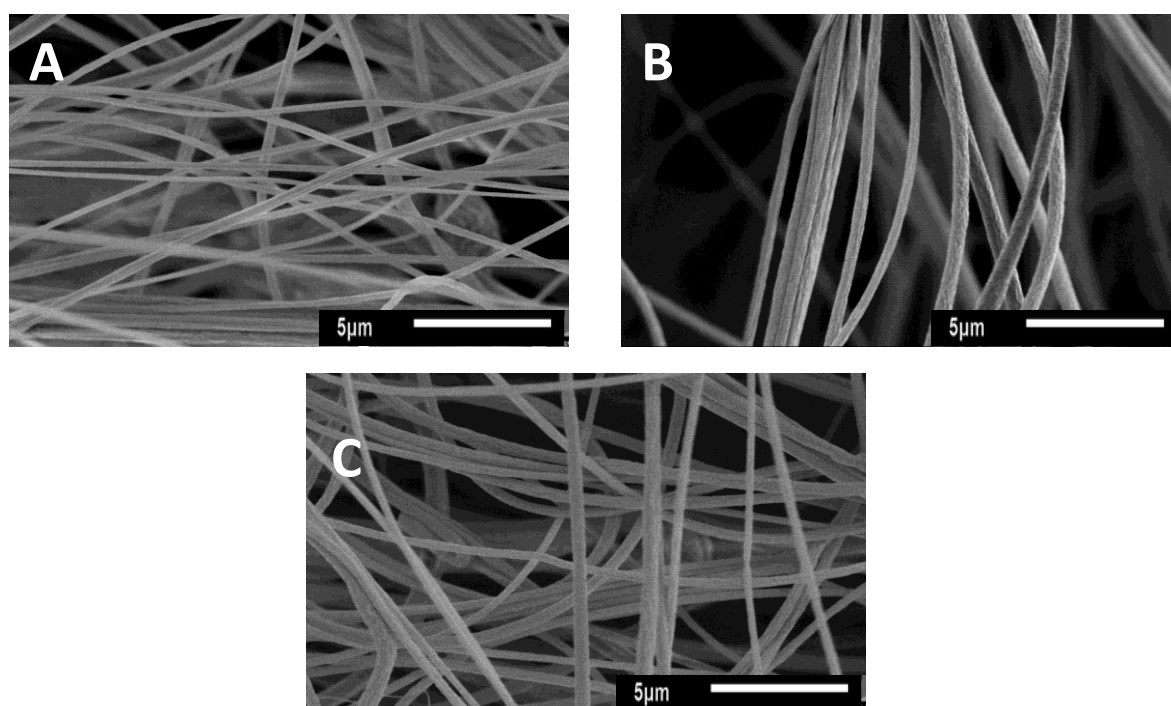


FIGURA 5.16 – Micrografia de MEV das nanofibras de PAN com fração mássica de (a, b ,c) - 6, 8 e 10 %.

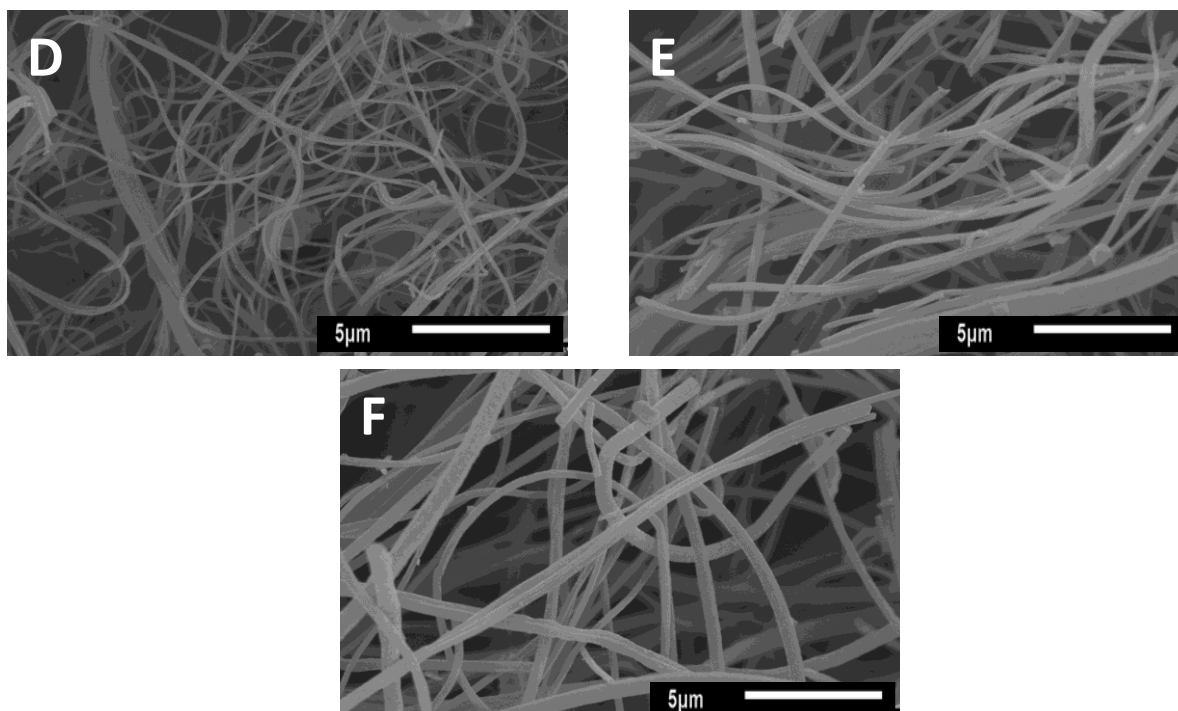


FIGURA 5.17 – Micrografiade MEV de nanofibras de carbono com concentração mássica de (d, e, f) - 6, 8 e 10 %.

A partir da Figura 5.17 foi possível notar que o tratamento térmico para a formação das nanofibras de carbono pode ter influenciado no rompimento das mesmas, pois se observam pontas soltas de fibras que não é observado nas micrografias das nanofibras antes do processo de carbonização da Figura 5.16.

Este rompimento pode ter ocorrido pela evaporação da maior parte dos componentes presentes em sua composição, restando em geral apenas carbono e causando a contração e a redução no diâmetro das NFC (AILI, et al. 2015). As medidas de diâmetros das nanofibras precursoras de PAN, das nanofibras estabilizadas e das NFC produzidas através delas são apresentadas na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 Diâmetro médio e desvio padrão (DP) das nanofibras de PAN obtidas por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMF para as concentrações mássicas de 6, 8 e 10 %.

	6	DP	8	DP	10	DP
<b>Precursora</b>	376,5	50,0	496,4	86,00	704,0	76,0
<b>Estabilizada</b>	256,6	53,9	361,0	54,4	597,0	93,7
<b>Carbonizada</b>	153,2	23,3	254,0	26,3	369,0	60,0

Para melhor visualização apresentamos a seguir os diâmetros e desvio padrão das nanofibras na Figura 5.18 em forma de gráfico.

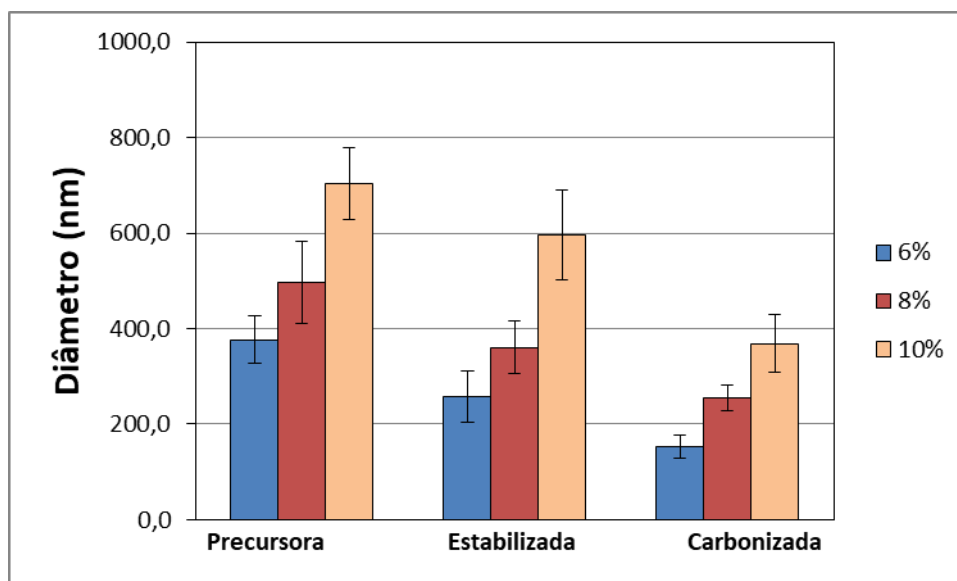


FIGURA 5.18 – Diâmetro médio e desvio padrão das nanofibras de PAN obtidas por fiação por sopro em solução utilizando o solvente DMF para a concentração mássica de 6, 8 e 10 %, antes e após os processos de estabilização e carbonização.

Com o aumento da concentração de PAN, o diâmetro das nanofibras também aumenta, o que pode estar ligado a maiores viscosidades de solução (HUANG, 2009; CHOI, 2019). Após o tratamento térmico as nanofibras apresentaram uma diminuição no diâmetro em torno de 40 a 50 %. Esta redução ocorre devido à formação da estrutura ciclizada e a volatilização de alguns componentes não carbônicos durante o processo, como nitrogênio, hidrogênio e oxigênio dentre outros (HUANG, 2009; CHOI, 2019).

As nanofibras de carbono foram avaliadas por Raman e por DR-X, como é apresentado na Figura 5.19 e 5.21 a seguir para as nanofibras de concentração mássica de 6, 8 e 10 %.



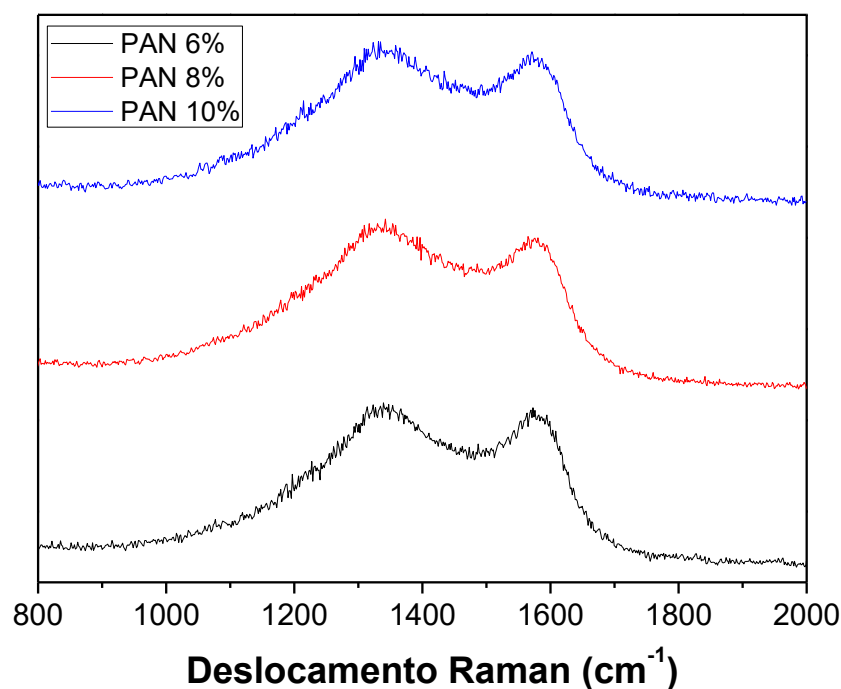


FIGURA 5.19 – Espectro de Raman das nanofibras de carbono a partir de PAN com concentração mássica de 6, 8 e 10 %.

As bandas de Raman para as nanofibras de carbono de PAN obtidas por FSS mostram dois picos característicos de estruturas carbônicas. Estas bandas em 1320 e em 1580  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados às chamadas banda D e banda G características de nanofibras de carbono. A banda D, relacionada ao modo de vibração de carbonos desordenados. (HÖFELMANN, 2013). A banda G se relaciona a todos os modos de vibração das ligações C=C a carbonos hibridizados  $\text{sp}^2$  em estruturas gráficas (WANG, et al. 2013; CHOI, et al. 2013; AILI, et al. 2015; HÖFELMANN, 2013).

A análise da razão R, ID/IG, foi realizada a partir das linhas Lorentzianas e análise em Origin 8.0, como exemplificado na Figura 5.20, utilizadas para coletar a intensidade das bandas D e G e indicar o grau de desordem em materiais a base de carbono (YOUÉ, et al. 2016; WANG, at al. 2013).

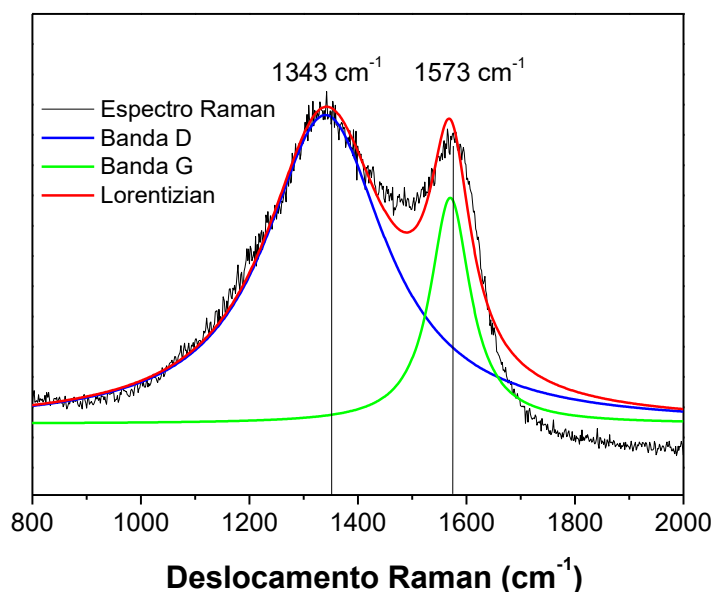


FIGURA 5.20 – Espectro de Raman da nanofibra de carbono a partir de PAN com fração mássica de 6 %.

A partir da razão de intensidade das bandas e do comprimento de onda utilizado na análise de Raman, podemos estimar o tamanho do cristalito a partir da Equação 5.3 apresentada por YOUE, et al. (2016).

$$\text{Tamanho do cristal (nm)} = \frac{2.4 \times 10^{-10} \cdot \lambda^4}{\text{ID/IG}} \quad (\text{Equação 5.3})$$

TABELA 5.7 – Razão R (ID/IG) e tamanho do cristal em nm obtidos a partir da análise de Raman em 532 nm para nanofibras de carbono de PAN com diferentes concentrações mássicas obtidas por FSS.

	6%	8%	10%
<b>R (ID/IG)</b>	1,17	1,25	1,20
<b>Tamanho do cristal (nm)</b>	16,4	15,4	16,0

O comprimento de onda ( $\lambda$ ) utilizado na equação para este estudo foi o de 532 nm. Como pode ser observado na Tabela 5.7, a valor de 1,17; 1,25 e 1,20 foram encontrados para a razão de intensidade da banda D pela banda G para as nanofibras de concentração mássica de 6, 8 e 10 % respectivamente. Todos os valores foram próximos para a temperatura de carbonização de 1000 °C, similar ao

encontrado na literatura para nanofibras de PAN e também com adição de lignina (YOU, et al. 2016; WANG, et al. 2013; ABEYKOON, et al. 2019; ZHAO, et al. 2019).

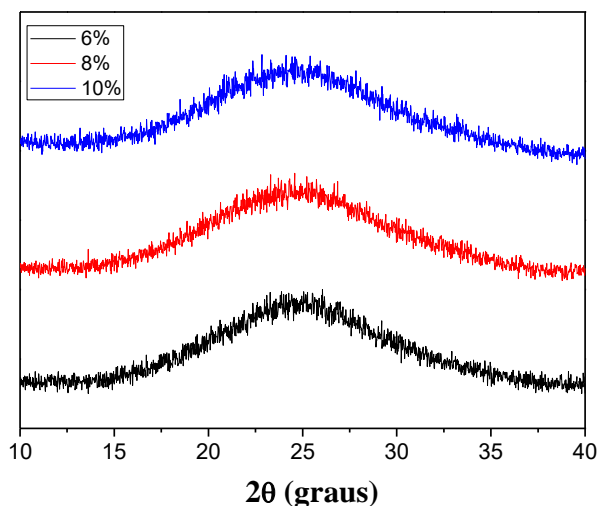


FIGURA 5.21 – Difratogramas de raios X da nanofibra de carbono a partir de PAN em FSS com concentração mássica de 6, 8 e 10 %.

A partir do DR-X foi possível notar um pico de difração próximo de 20 a 30° de  $2\theta$ . Este está associado ao plano cristalográfico de (002) de compostos grafíticos e com característica de substância amorfa, como observado também por KIM, et al (2007), ABEYKOON, et al. (2019) e ZHAO, et al. (2019). A Figura 5.22 apresenta as nanofibras de PAN após a fiação, estabilizadas e as nanofibras de carbono produzidas.

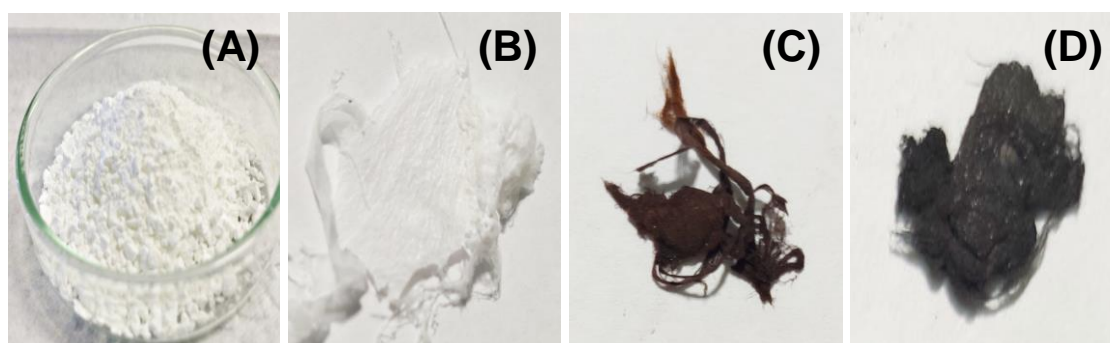


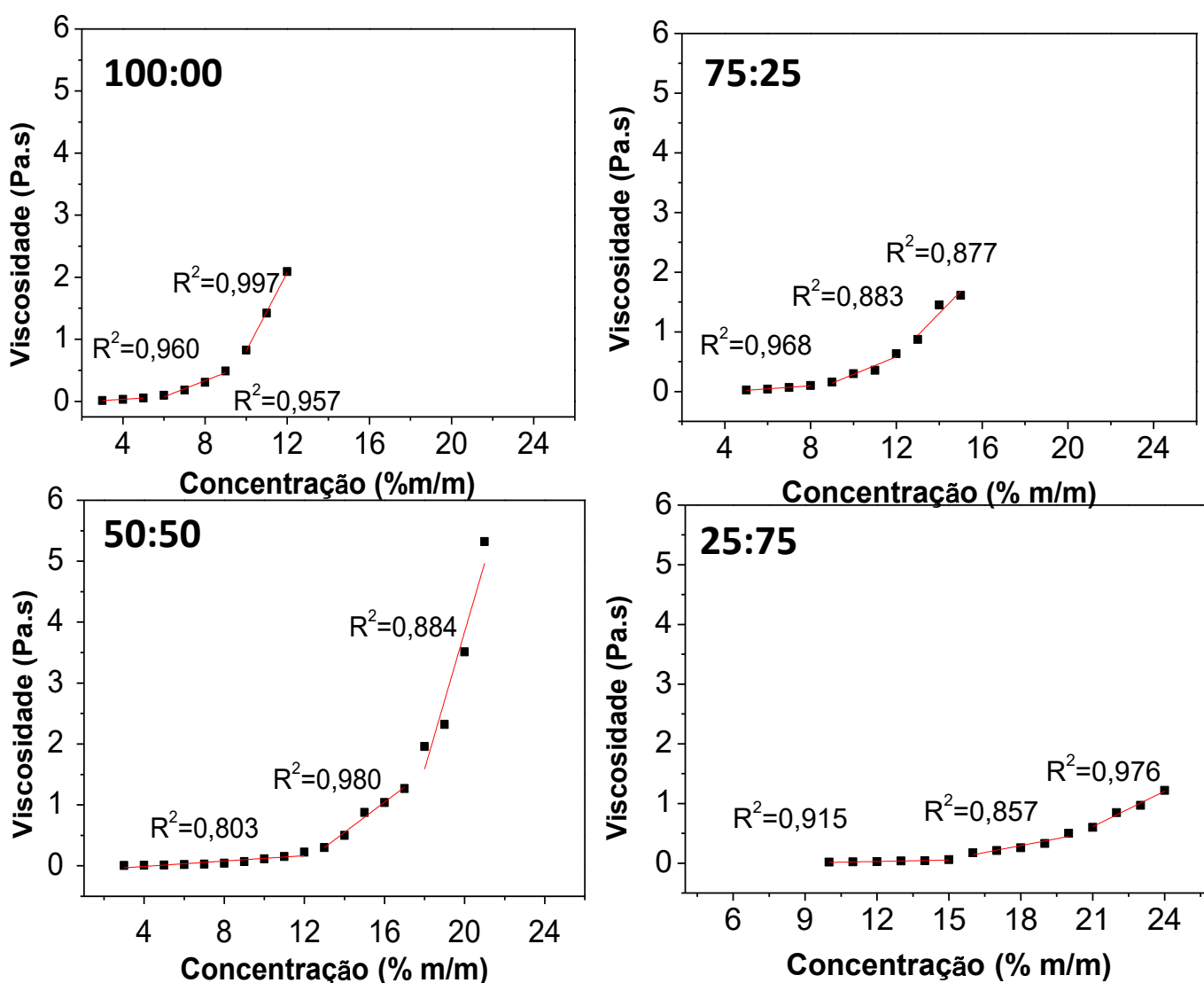
FIGURA 5.22 – Imagens da (A) PAN em pó e das nanofibras de PAN (B) Após a fiação (C) Estabilizadas (D) Carbonizadas

As nanofibras de PAN apresentaram coloração branca, devido ao polímero. Após a estabilização ela adquire uma cor marrom clara e posteriormente à carbonização a coloração mais escura característica de materiais de carbono.

## 5.4 – Produção das Nanofibras de Carbono de PAN e Lignina

### 5.4.1 – Estudo do perfil reológico da solução

Após a realização dos estudos para ajustar os melhores parâmetros de obtenção de nanofibras de carbono com PAN em DMF, foram realizados estudos para definir as melhores condições para se produzir nanofibras de carbono com a adição de lignina, os quais são descritos a seguir. Primeiramente realizou-se um estudo do perfil reológico das soluções de PAN com a adição de lignina provinda de madeira em DMF (PAN/Lig-M). Diferentes proporções de lignina foram utilizadas para analisar os efeitos deste biopolímero na solução e na fiação destas soluções em FSS. A Figura 5.23 apresenta o perfil reológico nas soluções de poliacrilonitrila e lignina de madeira em diferentes proporções.



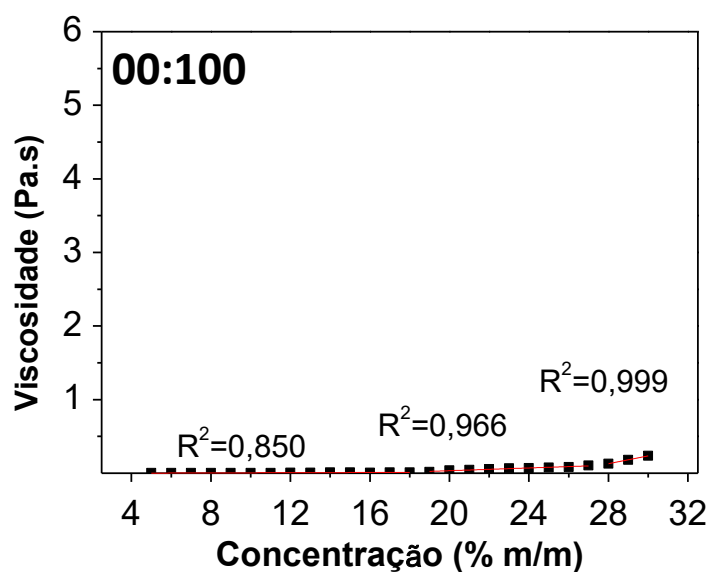


FIGURA 5.23 – Viscosidade ( $\eta$ ) em função da concentração da solução quando submetida a uma taxa de cisalhamento fixa de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para as soluções de PAN/Lig-M segundo as proporções indicadas nas figuras.

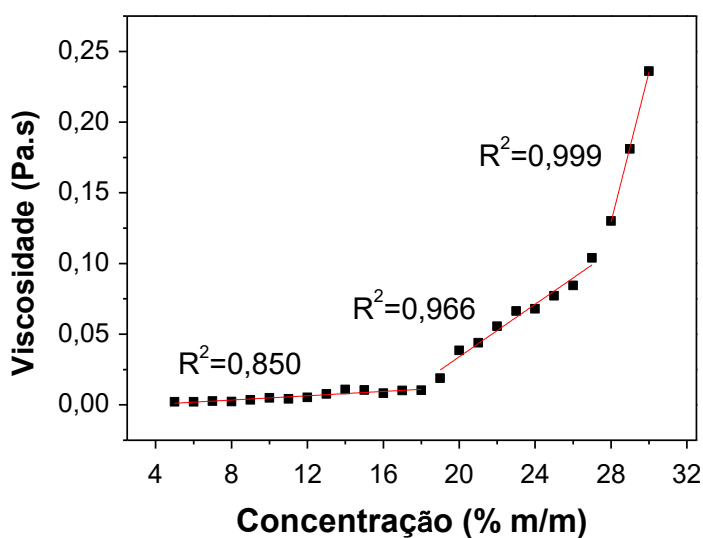
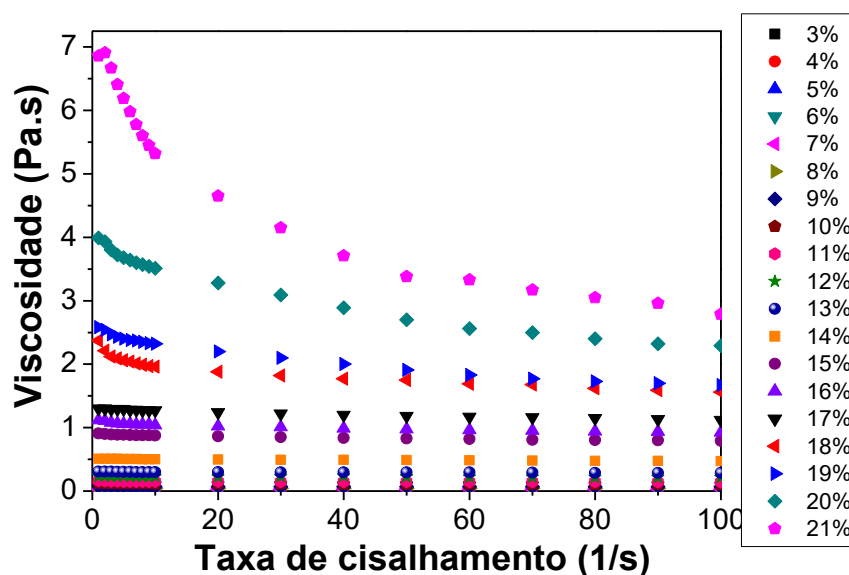


FIGURA 5.24 – Viscosidade ( $\eta$ ) em função da concentração da solução quando submetida a uma taxa de cisalhamento fixa de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para 100 % a soluções de PAN/Lig-M com menor escala.

A região semidiluída é considerada mais adequada para a fiação, pois nesta região a solução apresenta uma maior viscosidade, apresentando também uma maior razão solvente/polímero proporcionando o emaranhamento entre as cadeia poliméricas (PARIZE, et al. 2016b).

A partir do perfil reológico foi possível observar um aumento das concentrações do regime semidiluído à medida que a lignina é adicionada a solução de PAN. Sem lignina este regime fica entre as concentrações mássicas de 6 a 10 % em DMF, e sobe para a faixa de 9 a 12 % para 25% de lignina, e de 13 a 18 % para 50 %, de 16 a 20 % para 75% de lignina. Já para 100 % de lignina estas concentrações chegam a ficar entre 20 e 27 %, mostrando que a lignina tem um forte efeito na redução da viscosidade das soluções de PAN em DMF.

Assim, para realizar a fiação de soluções de PAN, com adição de lignina faz se necessário aumentar gradativamente a concentração da solução para possibilitar a formação das nanofibras utilizando o FSS. A Figura 5.25 apresenta a viscosidade ( $\eta$ ) em função da tensão de cisalhamento (Pa) de PAN/Lig-M com proporção de 50:50 para a concentração mássica da solução de 18 %. A partir deste gráfico podemos notar que em baixas concentrações as soluções mostraram uma viscosidade independente da taxa de cisalhamento, tendo um comportamento newtoniano. Conforme o aumento da concentração, a solução apresentou um aumento da viscosidade com o aumento da taxa, passando a ter um comportamento pseudoplástico, devido à orientação dos segmentos moleculares gerada pelo campo de fluxo. Este efeito foi similar ao encontrado para as solução apenas de PAN já apresentadas anteriormente neste trabalho e para as soluções de PAN com maiores proporções de lignina.



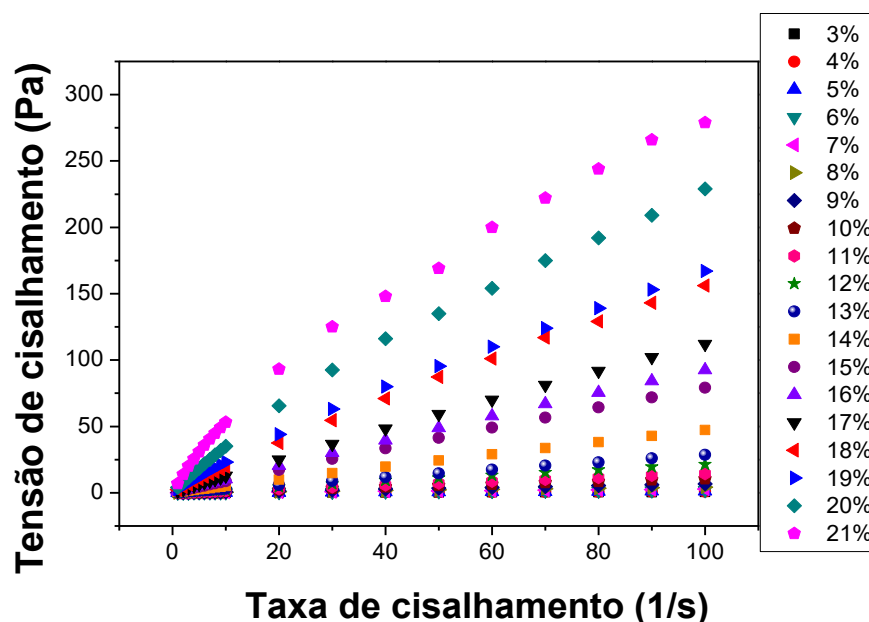


FIGURA 5.25 – Viscosidade ( $\eta$ ) e tensão de cisalhamento (Pa) de soluções de PAN/Lig-M com proporção de 50:50 quando submetida a uma taxa de cisalhamento fixa de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 5.4.2 – Estudo da formação de Nanofibras de PAN/Lignina de madeira mantendo-se fixa a concentração mássica das soluções.

A obtenção de nanofibras de PAN/Lig-M para produção de nanofibras de carbono foi estudada mantendo-se a concentração mássica das soluções de 18 % para todas as amostras e variando-se o teor de lignina. Esta concentração mássica de 18% se encontra no regime semidiluído como é possível notar a partir da Figura 5.23 da seção 5.4.1, sendo a região considerada mais adequada para a formação das nanofibras por FSS.

Como apresentado na seção 5.4.1, ocorre alteração da viscosidade da solução de PAN conforme proporções de Lig-M são aumentadas, portanto foi realizado um estudo do perfil reológico oscilatório e de RMN das soluções de PAN com as proporções variadas de lignina para estudar este efeito.

A Figura 5.26 apresenta os resultados do regime oscilatórios das soluções de concentração mássica 18 % de PAN/Lig-M para as proporções de 50 até 90 % de Lig-M.

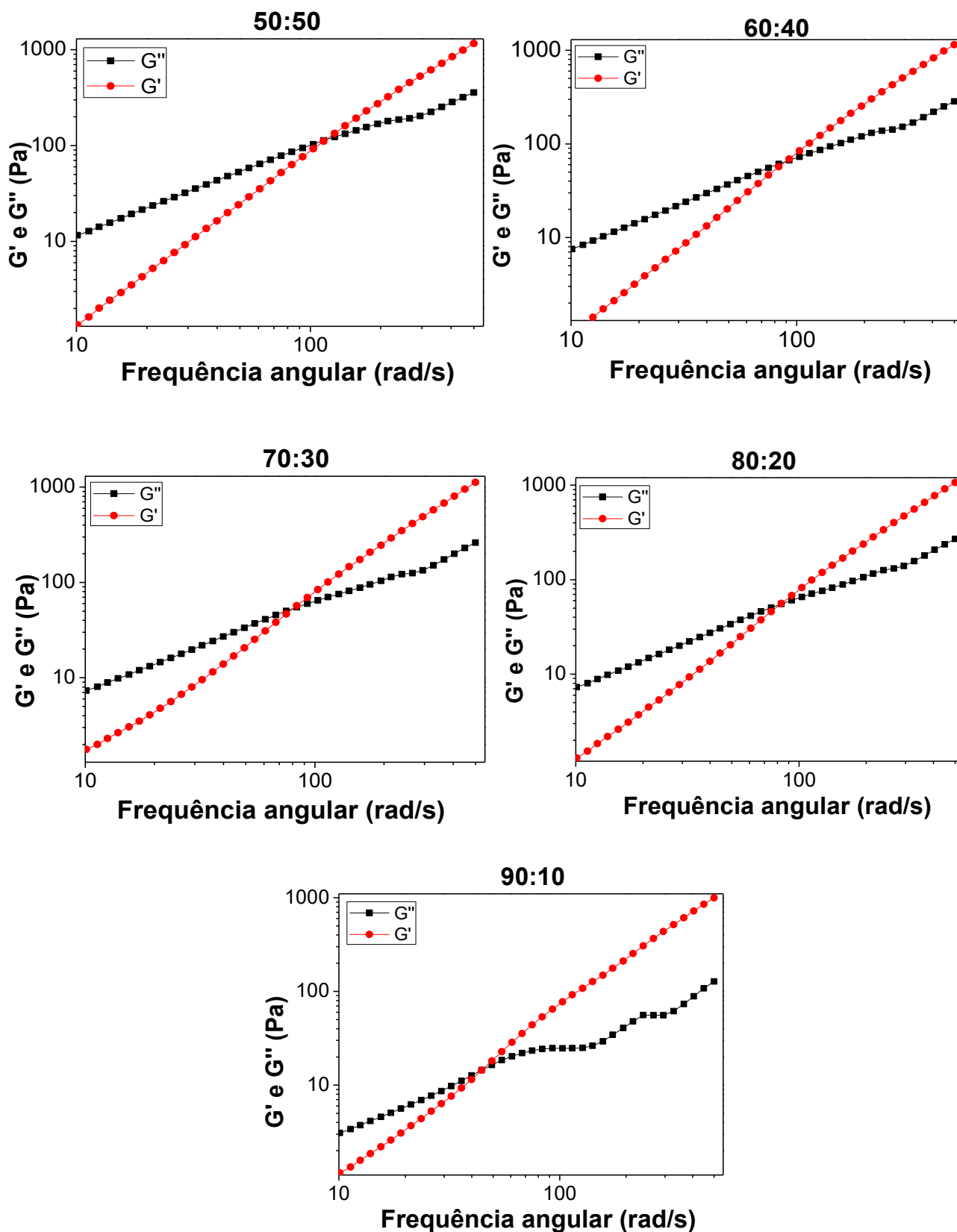


FIGURA 5.26 – Módulo de armazenamento de cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda de cisalhamento ( $G''$ ) na função de frequência angular de soluções de concentração mássica de 18 % PAN/Lig-M nas proporções de (a) 50:50, (b) 40:60, (c) 30:70, (d) 20: 80 e (e) 10:90



A partir da Figura 5.26, no regime oscilatório foi possível observar alterações nos módulos  $G'$  e  $G''$ . Conforme a adição de Lig-M ocorre a diminuição da frequência angular do cruzamento dos módulos  $G'$  e  $G''$  com a adição de Lig-M, passando de 115 rad/s e 114,6 Pa para a solução com proporções de 50:50 PAN/Lig-M e 46 rad/s e 15 Pa para solução de 90:10 PAN/Lig-M.

Estes resultados corroboram com os encontrados por BRUNCHI, et al. (2009) para a solução de PAN em DMF, onde em maiores concentrações as soluções de PAN apresentaram maiores valores de frequência angular do cruzamento do  $G'$  e  $G''$  (BRUNCHI, et al. 2009). Esta diminuição da frequência angular do cruzamento pode estar associada ao fato de que a lignina, devido a sua estrutura tridimensional e a presença de grupos funcionais polares em sua composição, proporcionam uma interação com as moléculas de PAN (LU, et al. 2018; MOUSAVIOUN, et al. 2019).

Portanto, conforme a lignina é adicionada na solução de PAN, maior o número de interações entre os grupos da lignina com a PAN, e menos interações entre a PAN e PAN resultando em uma maior distância das redes poliméricas. Este efeito pode causar maior a mobilidade molecular devido ao menor emaranhamento das cadeias de PAN (SOUTO, et al. 2015; LEITE, et al. 2016).

Além do módulo de armazenamento e perda de cisalhamento, a partir do oscilatório também foi estudada a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e o  $\tan \delta$  das soluções de concentração mássica de 18 % de PAN com diferentes proporções de Lig-M como apresentado na Figura 5.27 e 5.28.

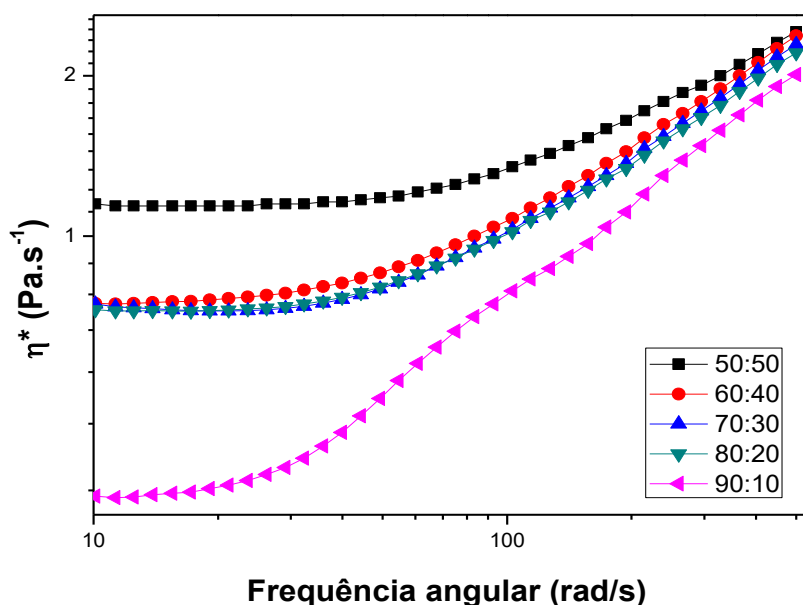


FIGURA 5.27 - Viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência angular para soluções de concentração mássica de 18 % PAN com teores de 50 a 90 % de Lig-M.

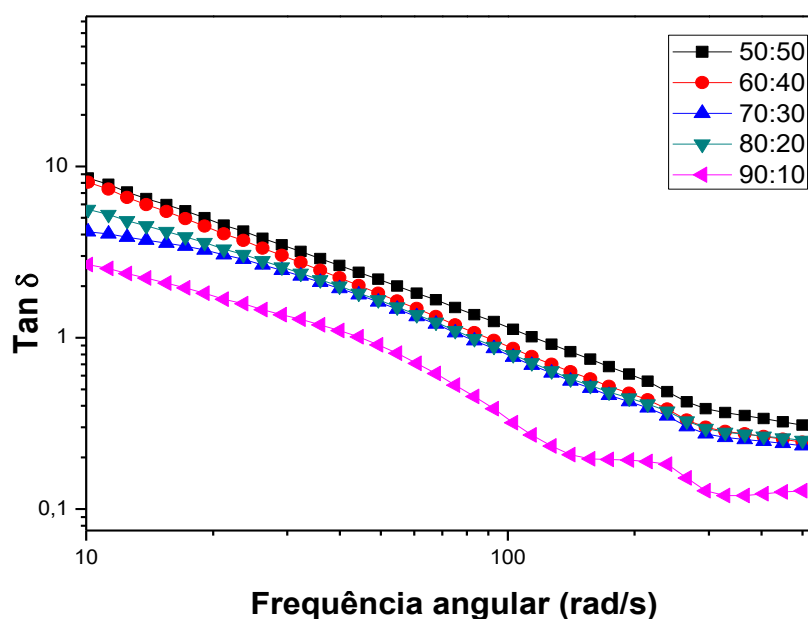


FIGURA 5.28 -  $\tan \delta$  em função da frequência angular para soluções de concentração mássica de 18 % PAN com proporções de Lig-M de 50 a 90 %.

A partir da Figura 5.27 podemos observar que com o aumento da frequência angular ocorre uma diminuição do tempo de resposta reológica da solução, resultando no aumento da viscosidade complexa e em um comportamento pseudoplástico destas soluções (LEITE, et al. 2016; MOUSAVIOUN, et al. 2019).

No caso do  $\text{Tan } \delta$ , apresentado na Figura 5.28, este diminui com o aumento da frequência angular para todas as soluções resultando em um aumento da elasticidade e uma diminuição da natureza viscosa da solução. Conforme a lignina é adicionada na solução a tendência se mostra similar podendo indicar realmente que a lignina está interagindo com a PAN e formando uma rede PAN-Lignina diminuindo a capacidade da mistura de dissipar energia na forma viscosa como também observado na Figura 5.26 e pode ser representado da Figura 5.29 (LEITE, et al. 2016; MOUSAVIOUN, et al. 2019).

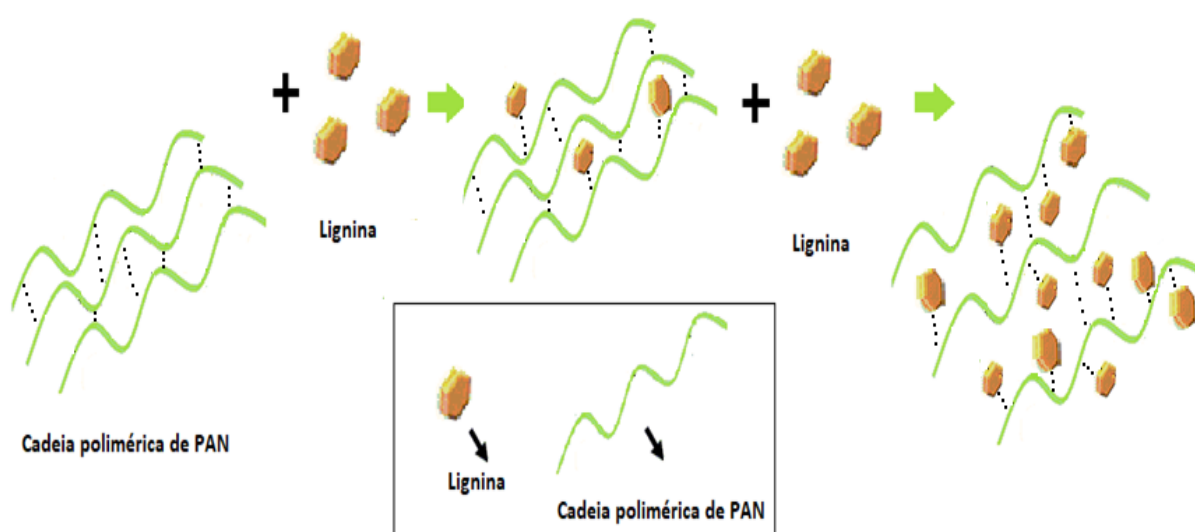


FIGURA 5.29 – Moléculas de PAN e ligações presentes entre elas e a lignina conforme sua adição (Adaptado de LU, et al. 2018).

Foi realizada a ressonância magnética nuclear para analisar as interações dos grupos da PAN e da lignina na solução e nas nanofibras produzidas. A Figura 5.30 apresenta os espectros de  $^{13}\text{C}$  CPMAS das nanofibras de PAN com concentração de 18 % com proporções de lignina variando de 50 a 80 %.

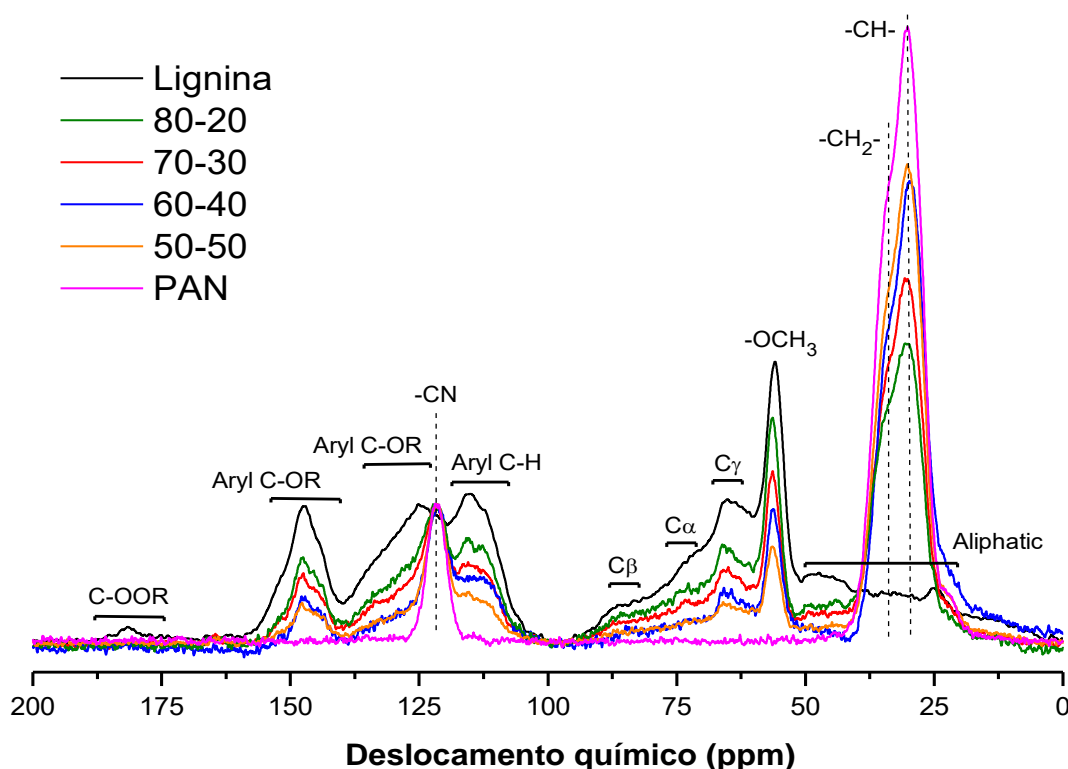


FIGURA 5.30 -  $^{13}\text{C}$  CPMAS espectros de lignina, PAN e para soluções de concentração mássica de 18 % PAN/Lig-M com proporções de 50:50, 40:60, 30:70 e 20:80.

Apesar da sobreposição, o ambiente químico de cada sinal amplo da PAN e da lignina está de acordo com estudos anteriores (FOSTON, et al. 2013; WANG, et al. 2014). Ao aumentar o conteúdo de lignina, os sinais de ressonância de sua macroestrutura aumentam continuamente, enquanto as atribuições do PAN do esqueleto polimérico,  $-\text{CH}-$  e  $-\text{CH}_2-$ , diminui proporcionalmente. Esse resultado mostra principalmente que as condições do processo de fiação preservaram os segmentos funcionais independentemente da razão de conteúdo na concentração de 18 %.

No entanto, o perfil espectral da amostra de 20:80 apresentou algumas diferenças como observado na Figura 5.30, com uma contribuição aprimorada atribuída à condensação de porções aril e carbonos inter-unidades alifáticas de cadeias laterais  $\text{C}\alpha$ ,  $\text{C}\beta$ ,  $\text{C}\gamma$ . Essa tendência pode estar associada à densidade mais alta de ligações aromáticas próximas, o que melhora a polarização cruzada inter-cadeias entre segmentos semelhantes e mais próximos devido à maior proporção de

lignina. Além disso, o sinal de baixa intensidade do C-OOR, tipicamente associado às regiões de reticulação entre ésteres e anidridos é observado apenas nos espectros das nanofibras de 20-80 (BARDET E FORAY, 2012; BRAUN E HOLTMAN 2004).

Na Figura 5.31 estão apresentadas as principais diferenças atribuídas aos sinais SSNMR dos espectros de nanofibras com respeito à mistura composta original.

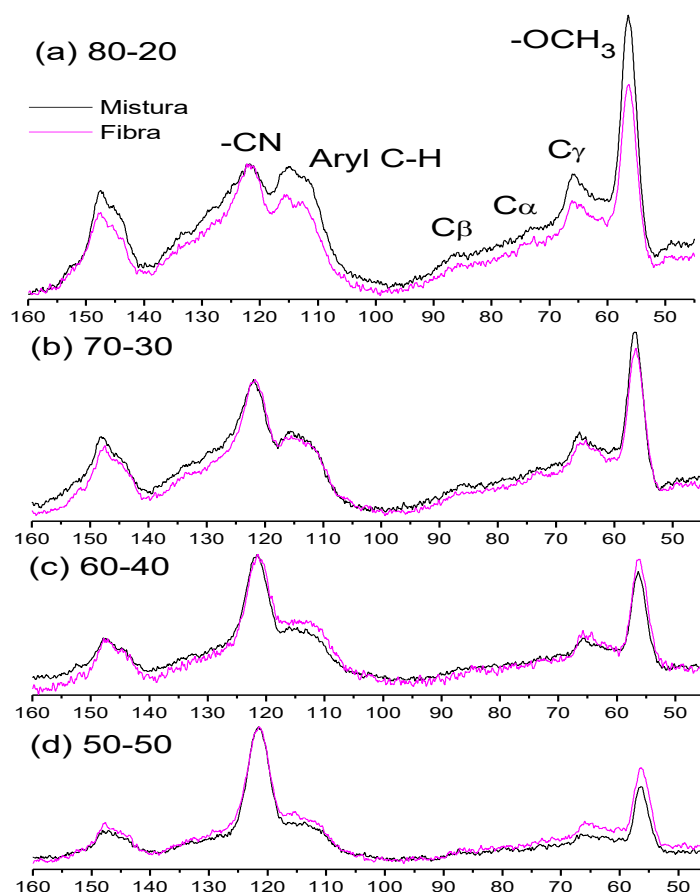


FIGURA 5.31 -  $^{13}\text{C}$  CPMAS espectros das soluções e das nanofibras (PAN/Lig-M)-18C com proporções de 50:50, 40:60, 30:70 e 20:80.

Na Figura 5.31, à medida que a proporção de lignina aumenta de 50 para 80 %, a sinais de aril e cadeias laterais revelam-se gradualmente aprimorados nos espectros das misturas em relação as nanofibras considerando uma composição equivalente.

Esse comportamento pode ser explicado pelas mudanças na regularidade da lignina e nos graus de liberdade de seus segmentos funcionais, o que normalmente é observado através de grupos rotacionais como  $\text{OCH}_3$ . De fato, o agudo sinal intenso atribuído a  $\text{OCH}_3$  é uma consequência da rápida polarização

cruzada durante tempos de relaxamento ( $T_1$ ). Assim, a maior mobilidade rotacional desse segmento faz com que o acoplamento dipolar diminua com o ambiente químico circundante (SHON, et al. 1991).

Nesse sentido, maiores razões de lignina no arranjo de fibras levam a uma restrição de mobilidade dos segmentos funcionais da lignina, reduzindo a intensidade do sinal de ressonância em relação ao sinal equivalente a partir dos espectros da mistura original. Esse resultado também está de acordo com a morfologia das nanofibras observadas nas imagens MEV (Figura 5.33), nas quais a estrutura tridimensional da lignina sustenta graus menores de liberdade.

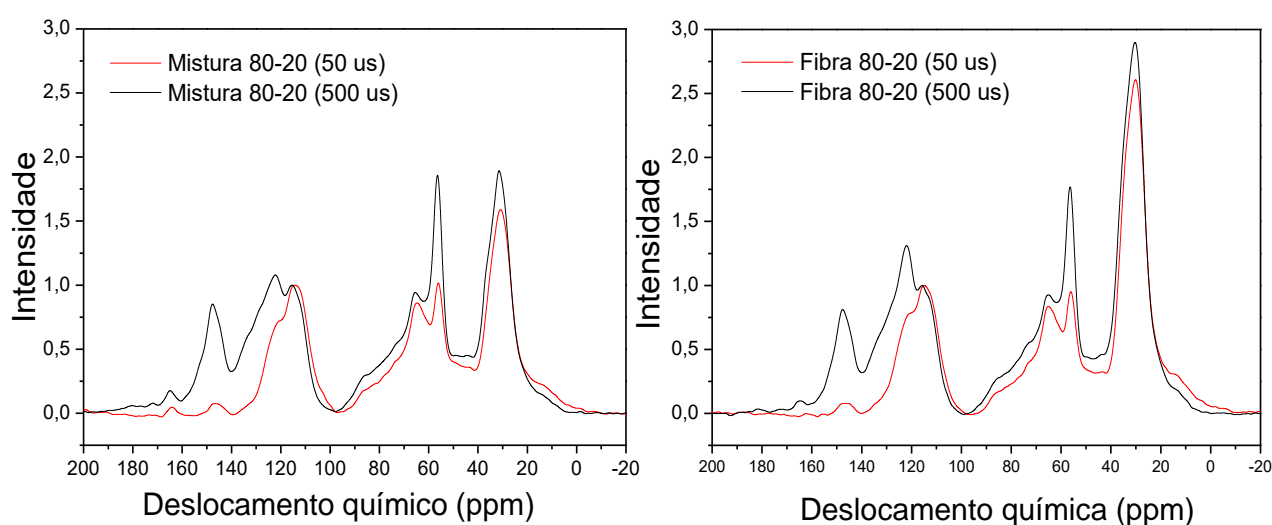


FIGURA 5.32 –  $^{13}\text{C}$  CPMAS espectros da solução e das nanofibras (PAN/Lig-M)20:80-18C com variação de tempo de contato de 50 e 500  $\mu\text{s}$ .

O principal efeito na restrição de mobilidade nos segmentos moleculares distintos também pode ser observado através da aquisição de espectro com diferentes tempos de contato (CT). Este parâmetro é comumente aplicado para avaliar o efeito da polarização cruzada e sua dependência conformacional do ambiente químico. Essa medição foi realizada para amostras de mistura e fibra PAN/Lig-M de 20:80, aplicando TC = 50  $\mu\text{s}$  e 500  $\mu\text{s}$ , conforme mostrado na Figura 5.32. A forma e a intensidade do sinal mudam claramente de 50 para 500  $\mu\text{s}$  em ambas as amostras, mas não proporcionalmente para cada amostra revelando informações sobre a conformação da cadeia.

O principal aspecto confirmado por meio da variação da CT diz respeito à proporção da área do sinal entre os grupos  $-\text{OCH}_3$  e  $-\text{CH}-$  da lignina e PAN, respectivamente, na qual foi alcançada grande diferença na fibra. Essa tendência da

forma espectral confirma a relação da mobilidade do segmento, considerando que o sinal referido a  $-OCH_3$  apresentou maior aumento em relação a  $-CH-$  de 50 a 500  $\mu s$  nos espectros de mistura do que nos espectros da fibra.

Tal resultado demonstrou que o conteúdo de lignina é disperso em certos pontos do arranjo de PAN com movimento restrito, em comparação com a distribuição macromolecular aleatória encontrada na mistura. Conseqüentemente, o aumento da mobilidade na mistura leva a uma transferência de polarização mais eficaz dos hidrogênios para o carbono no grupo  $-OCH_3$  e, portanto, a uma maior contribuição do sinal. No caso das fibras, esta liberdade é menor o que corresponde a um menor sinal da metila, corroborando com o resultado já observado na Figura 5.31, onde nas nanofibras a lignina está com menor grau de liberdade do que na mistura, e como observado também nas imagens de MEV para estas amostras na Figura 5.33.

A Figura 5.33 apresenta as micrografias obtidas com MEV para as nanofibras de (PAN/Lig-M)-18C com a variação de proporções de lignina de 60 até 80 %. A solução com 90 % de lignina, não possibilitou a obtenção de nanofibras devido à baixa viscosidade, uma vez que em concentrações mássicas de 18 %, se encontra no regime diluído, como se pode notar a partir da Figura 5.26.

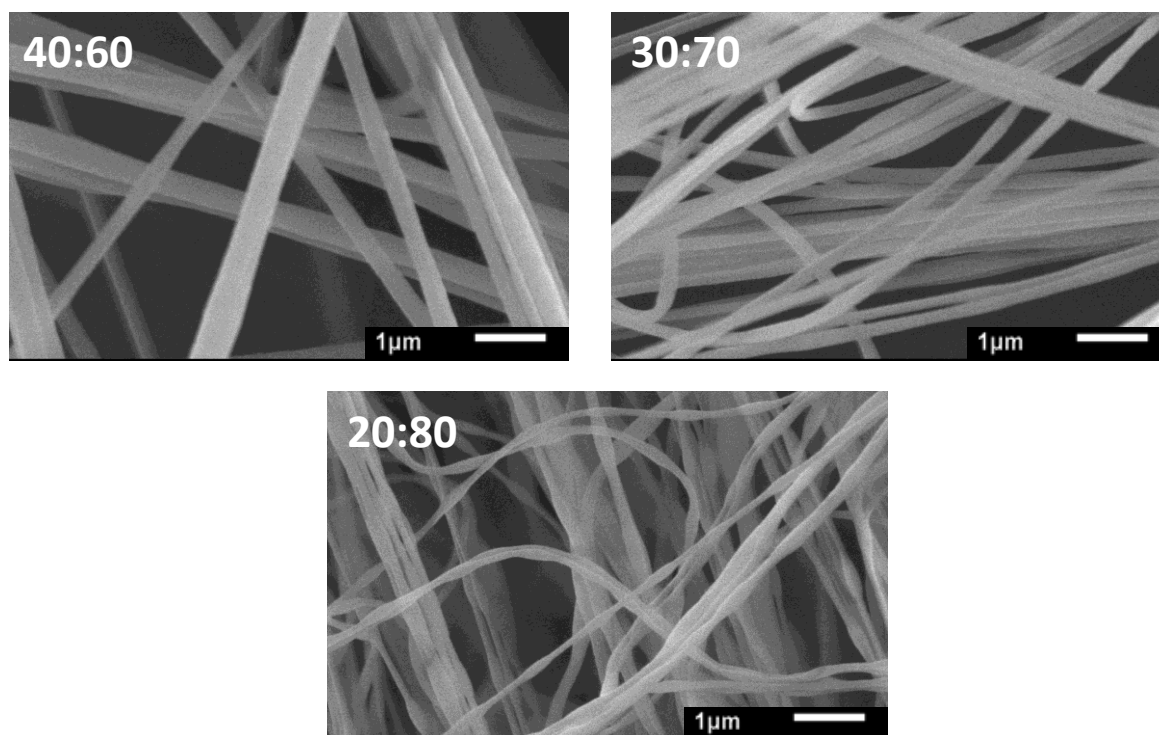


FIGURA 5.33 – Micrografias MEV das nanofibras (PAN/Lig-M)-18C com proporções de 40:60, 30:70 e 20:80.

A Tabela 5.8 apresenta o diâmetro das nanofibras de PAN/Lig-M em diferentes proporções e o desvio padrão para a concentração mássica de 18 %.

TABELA 5.8 Diâmetro médio (nm) e desvio padrão das nanofibras de PAN com concentração mássica de 18 % com 60, 70 e 80% de Lig-M obtidas por FSS.

	60	DP	70	DP	80	DP
<b>Precursoras</b>	542	67	339	54	198	42

O diâmetro das nanofibras foi de  $542 \pm 111$  para  $198 \pm 42$  com o aumento da proporção de lignina. Esses resultados foram observados também em outros trabalhos, como os de CHOI, et al. (2013) e OROUMEI, et al. (2015). Pode-se estabelecer uma relação desses resultados com o menor emaranhamento molecular das cadeias poliméricas de PAN conforme a adição de lignina na solução precursora, proporcionando menores diâmetros das nanofibras (OROUMEI, et al. 2015). Menores diâmetros das nanofibras proporcionam maiores densidades e consequentemente melhores desempenhos e propriedades das nanofibras, como por exemplo, as propriedades mecânicas e elétricas (RAHAMAN, et al. 2007).

O perfil térmico das nanofibras de PAN com lignina foram estudados a partir de DSC e TGA, apresentado nas Figuras 5.34 e 5.35 a seguir.

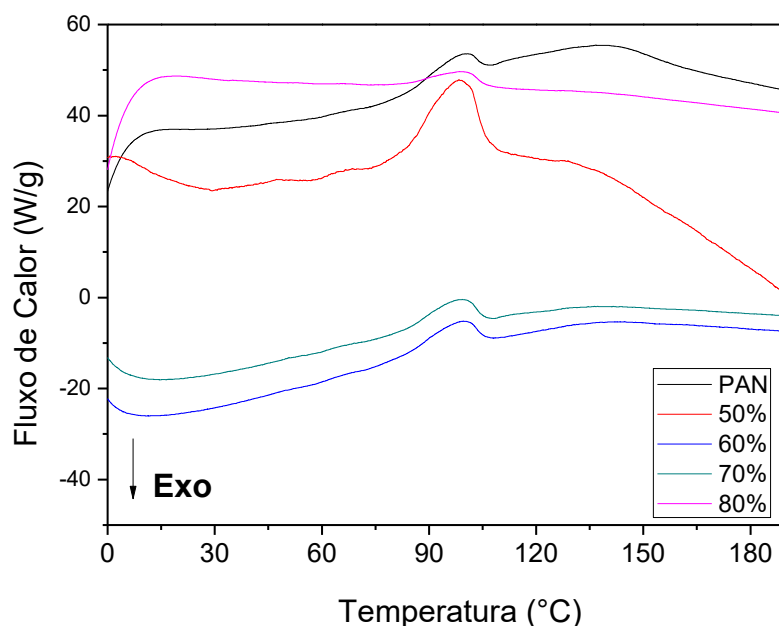


FIGURA 5.34 - Curvas DSC de PAN em pó e das nanofibras de (PAN/Lig-M)-18C para as proporções de 50:50, 40:60, 30:70 e 20:80.



A partir da Figura 5.34 é possível notar que não houve alteração significativa na temperatura de transição vítrea das nanofibras de PAN/Lig-M, que como apresentado na Tabela 5.9 variou entre 100,4 °C da PAN a 99,9 °C para as nanofibras de (PAN/Lig-M)20:80-18C. A Tabela 5.9 apresenta os resultados de Tg encontrados a partir da Figura 5.35.

TABELA 5.9 - Tg da nanofibras de PAN/Lig-M com diferentes proporções de Lig-M e de PAN em pó

	PAN	50:50	40:60	30:70	20:80
Tg (°C)	100,4	99,6	99,8	99,8	99,9

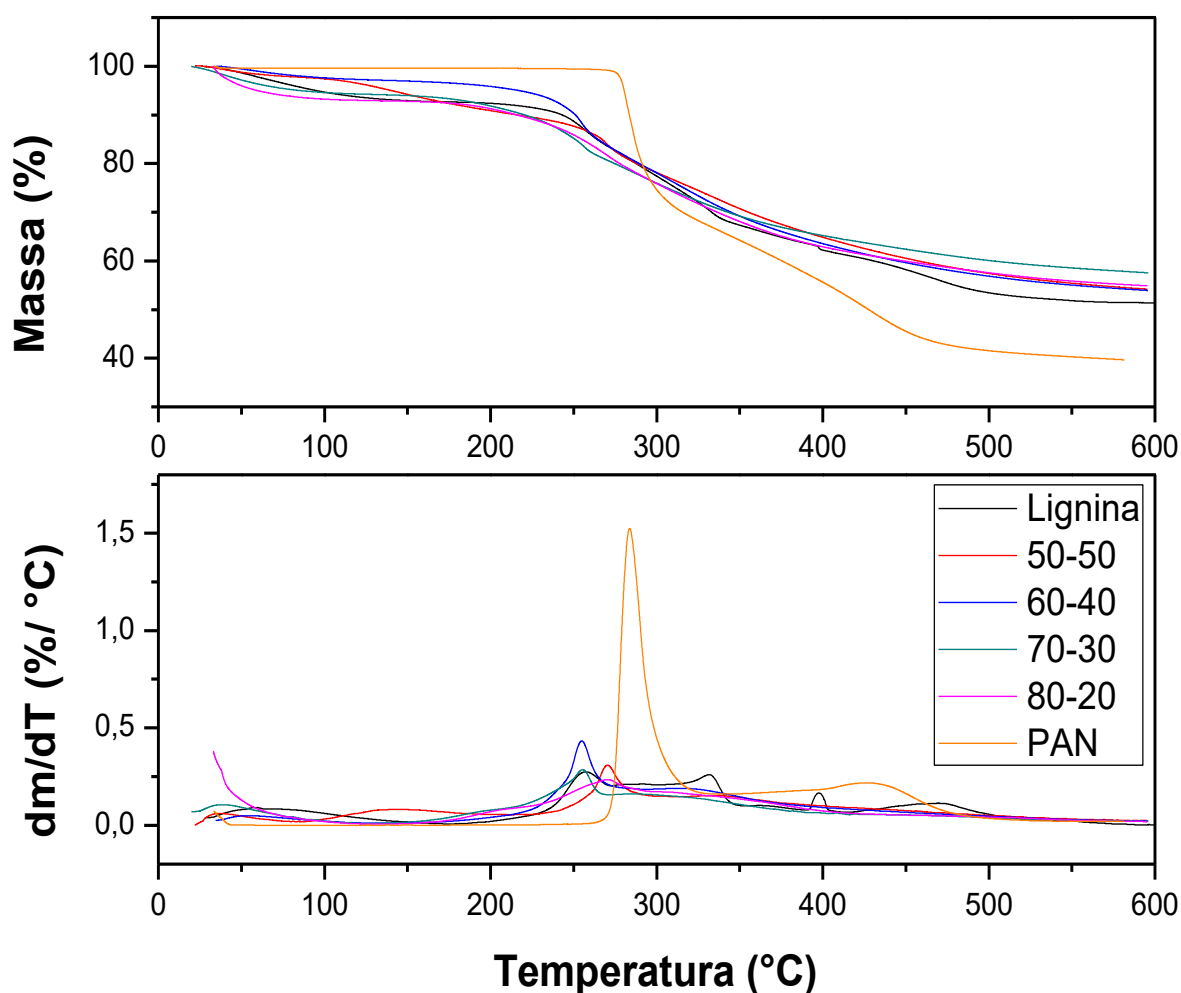


FIGURA 5.35 - Curvas TG/DTG de PAN e Lig-M em pó e das nanofibras de (PAN/Lig-M)-18C para as proporções de 50:50, 40:60, 30:70 e 20:80.

A partir das curvas TG/DTG as amostras com lignina apresentaram perda de massa constante durante todo o processo conforme o aumento da temperatura, divergindo da amostra de PAN em pó, que mostrou certa estabilidade até em torno de 270 °C. A PAN em pó apresentou a primeira degradação em 286 °C e a segunda em 410 °C.

Tanto a PAN em pó como as nanofibras de PAN/Lig-M apresentaram na faixa de 300 °C uma perda de massa considerável relacionada à ocorrência das reações pirolíticas, a ciclização e oligomerização dos grupos nitros da PAN, formando anéis (OROUMEI, et al. 2015; OUYANG, et al. 2015).

A Tabela 5.10 apresenta os resultados provenientes da análise térmica das nanofibras, da lignina e da PAN em pó da Figura 5.33.

TABELA 5.10 - Propriedades térmicas das nanofibras de PAN/Lig-M com concentração máscica de 18% nas proporções de 50:50, 40:60, 30:70 e 20:80.

	PAN	50:50	40:60	30:70	20:80	Lignina
<b>% Voláteis</b>	0.42	5.75	3,05	5,89	7.2	7.1
<b>Ti (°C)</b>	277.3	261.3	236.8	223.9	222.7	240.0
<b>Tmax (°C)</b>	283.7	270.3	254.7	255.1	270.56	257.6
<b>% Resíduos</b>	39.6	54.2	53.8	57.6	54.8	51.4
<b>R (%/°C)</b>	3.0	0.54	0.46	0.5	0.45	0.32

A degradação das nanofibras com lignina apresenta maior complexidade em relação à de PAN em pó e em uma ampla faixa de temperatura, a maior parte de 200 a 700 °C, perdendo mais da metade de sua massa nestas temperaturas (AILI, 2015). A Tabela 5.11 a seguir apresenta algumas informações relacionadas à perda de massa da lignina e das nanofibras com lignina em diferentes temperaturas.

TABELA 5.11 – Compostos liberados pela lignina e pelas nanofibras de PAN/Lignina em diferentes temperaturas durante o aquecimento (Adaptado de ALLI, et al. 2015)

Faixa de temperatura (°C)	Composição
Abaixo de 400°C	Desidratação e liberação de éter metil arílico
Em 400°C	Decomposição do anel aromático
400 – 600°C	Liberação de grupos metoxi-metano (O-CH <sub>3</sub> )
Acima de 600°C	CO <sub>2</sub> e CO

A taxa de perda de massa das nanofibras de PAN/Lig-M variou entre 0.45 e 0.54, com a variação da proporção de lignina de 50 a 80%, similar a da lignina em pó que foi de 0.32. Já a da PAN em pó foi em torno de 3.0, mostrando então que a decomposição das nanofibras com lignina é mais complexa que a de PAN em pó. Este fato pode estar relacionado à estrutura molecular aromática heterogênea tridimensional, interferindo então na perda de massa nas nanofibras.

As nanofibras (PAN/Lig-M)20:80-18C foram estudadas quanto às propriedades estruturais por Raman e DR-X como apresentado na Figura 5.36, 5.37.

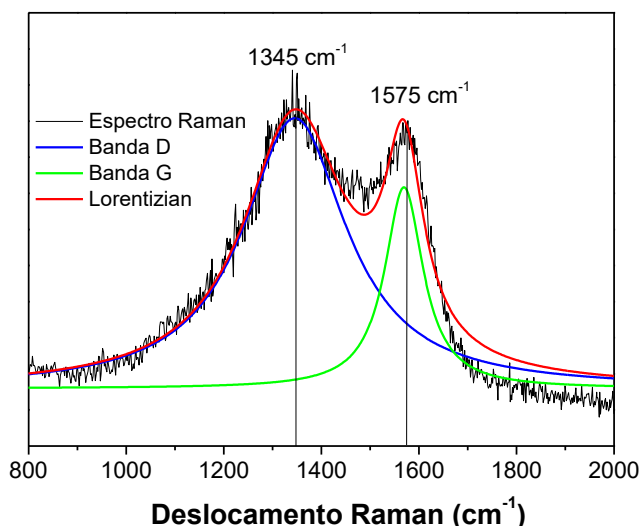


FIGURA 5.36 – Raman das nanofibras de (PAN/Lig-M)10:80-18C.

As nanofibras apresentaram perfil característico de nanofibras de carbono, apresentando uma banda em deslocamento Raman de 1345 cm<sup>-1</sup> classificada como banda D e outra banda em 1575 cm<sup>-1</sup> classificada como banda G. O R (ID/IG) foi de 1,23 e o tamanho dos cristais de 15,63 nm, similar ao encontrado para as nanofibras de PAN apresentadas anteriormente na seção 5.3 e para o

encontrado na literatura para nanofibras com lignina (YOUE, et al. 2016; ZABIHI, et al. 2019).

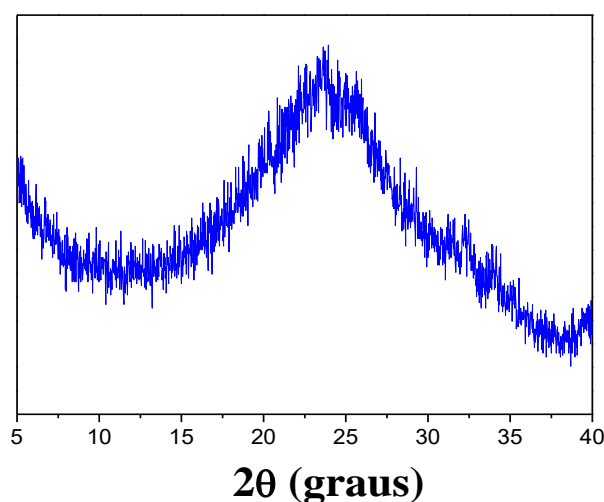


FIGURA 5.37 – Difratogramas de raios X da nanofibra (PAN/Lig-M)10:80-18C.

A partir do DR-X é possível notar um grande pico de difração próximo de  $20^\circ$  a  $30^\circ$  de  $2\theta$ . Este está relacionado ao plano cristalográfico (002) de compostos grafíticos. O alargamento deste pico pode estar associado também a uma menor ordem da estrutura grafítica formada, o que corrobora com o resultado encontrado também no Raman para a temperatura de carbonização utilizada, onde a banda G, característica de estruturas grafíticas apresentou menos intensidade do que a banda D, que é relacionada a estruturas desordenadas (LAI, et al. 2014).

#### **5.4.3 – Estudo da produção de nanofibras de PAN/Lignina de madeira mantendo-se fixa a viscosidade da solução.**

Como apresentado anteriormente, com concentração mássica de 18% não foi possível obter nanofibras de PAN/Lig-M com a proporção de 10:90 então, a partir do estudo reológico das soluções de PAN/Lig-M foi fixada uma viscosidade, comum para as diferentes proporções de lignina adicionadas. Esta viscosidade foi de 0,2 Pa.s para até 90% de lignina nas nanofibras de PAN. Este valor de viscosidade se encontra no final do regime diluído para as nanofibras com 100% de PAN e no regime concentrado para as nanofibras com 100% de lignina como pode ser observado na Figura 5.23 e 5.24, podendo possibilitar a formação de nanofibras por FSS para todas as concentrações de PAN/Lig-M estudadas. As Figuras 5.38,

5.39, 5.40 e 5.41 apresentam a micrografia das nanofibras de 40:60, 30:70, 20:80 e 10:90 de PAN/Lig-M obtidas com viscosidade 0,2 Pa.s.

A partir das micrografias obtidas com MEV foi possível observar que as nanofibras apresentaram se contínuas e sem defeitos aparentes logo após o processo de fiação e o de estabilização para as nanofibras de 60 a 80% de lignina, porém em 90% de lignina ela já começa a se mostrar quebradiça mesmo antes dos tratamentos térmicos. Após a carbonização algumas nanofibras romperam, mostrando-se mais frágeis do que nos processos anteriores, isto se deve a eliminação de alguns componentes não carbônicos de sua composição neste processo como apresentado na seção 5.3 para as nanofibras de carbono produzidas a partir de PAN em FSS.

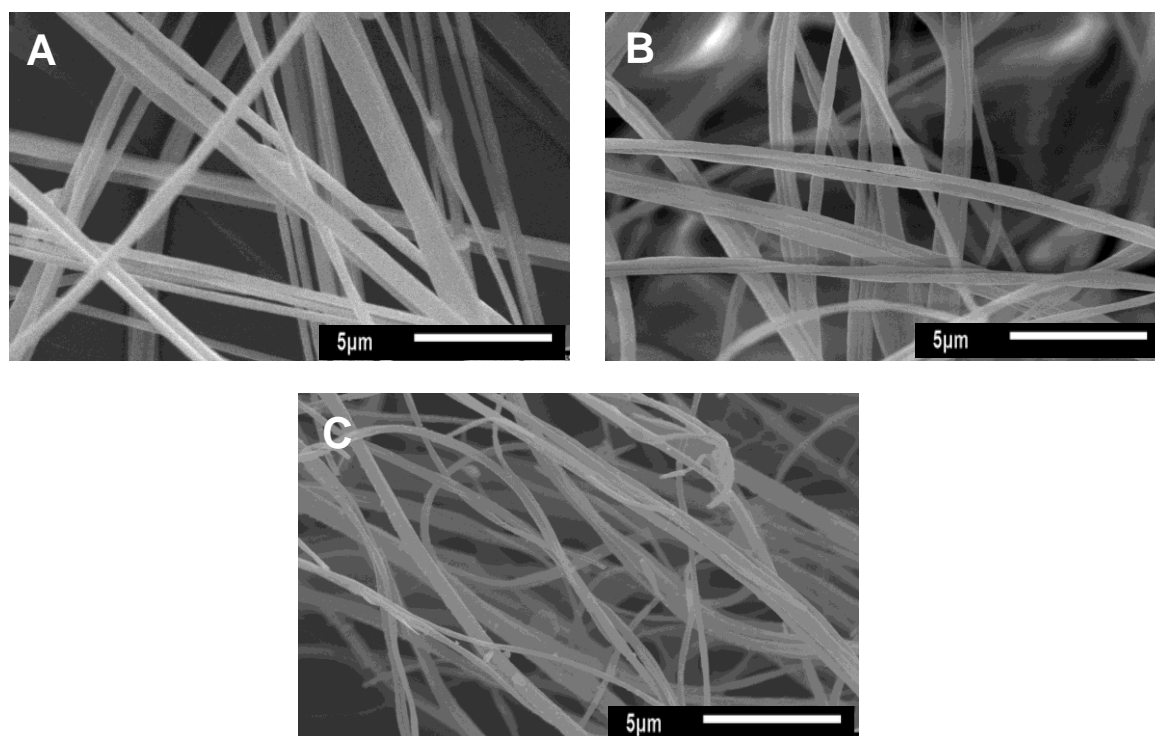
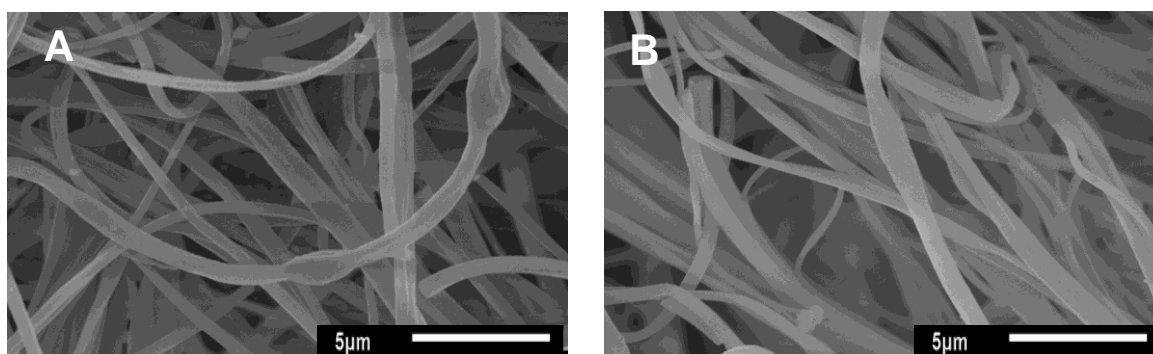


FIGURA 5.38 – Micrografias de MEV de Nanofibras (PAN/Lig-M)40:60-0,2V  
a) Precursoras b) Estabilizadas c) Carbonizadas



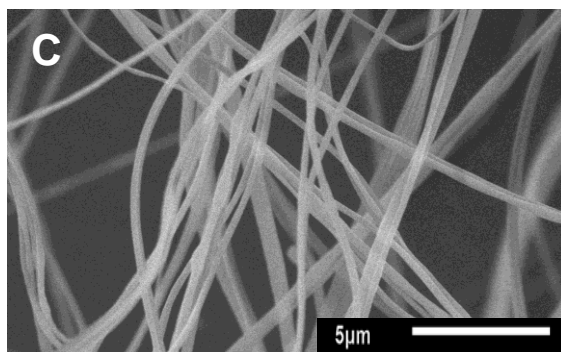


FIGURA 5.39 – Micrografias de MEV de Nanofibras (PAN/Lig-M)30:70-0,2V  
a) Precursoras b) Estabilizadas c) Carbonizadas

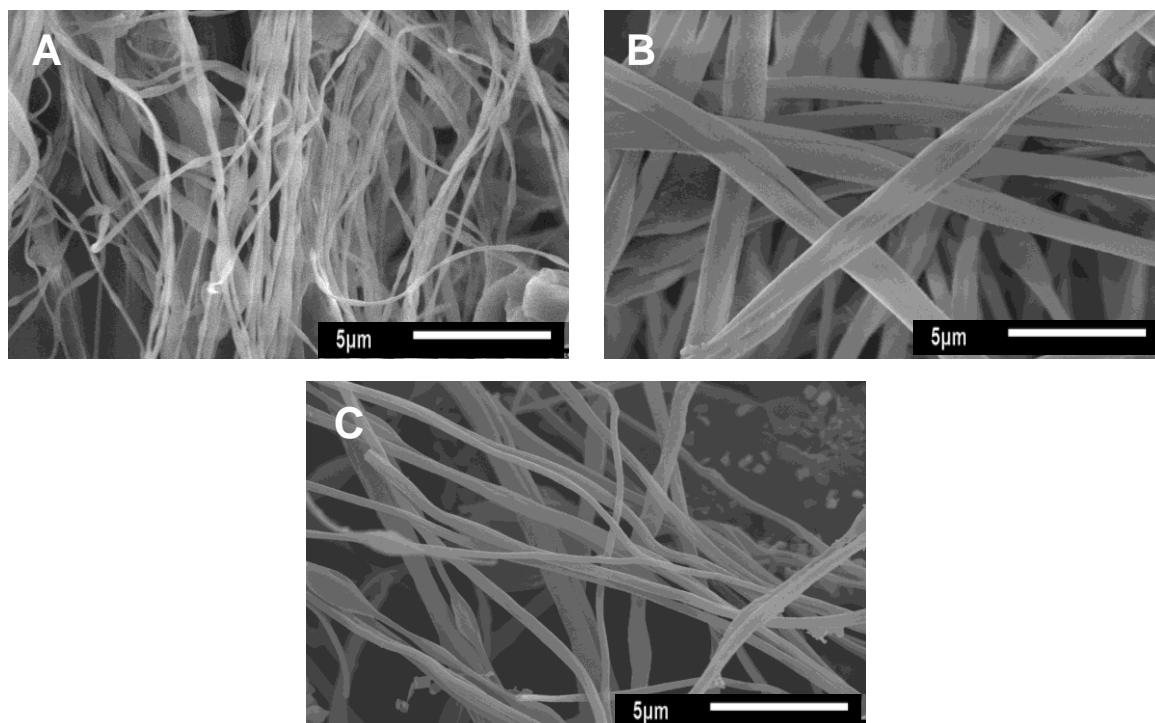
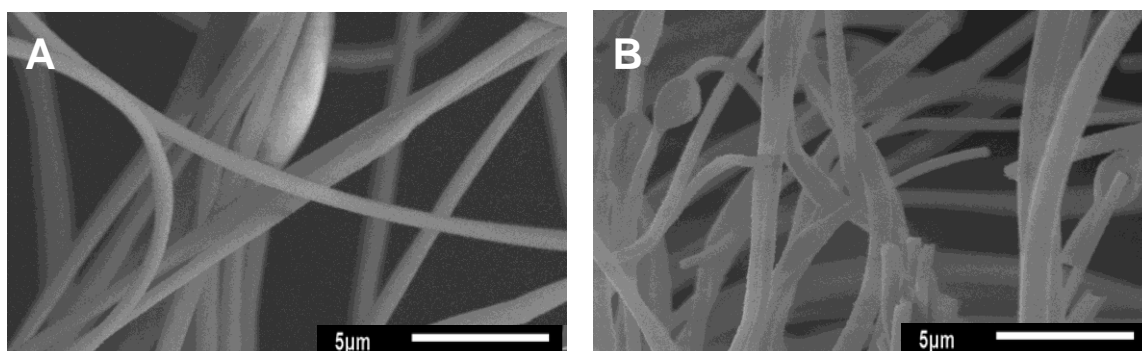


FIGURA 5.40 – Micrografias de MEV de Nanofibras (PAN/Lig-M)20:80-0,2V a)  
Precursoras b) Estabilizadas c) Carbonizadas



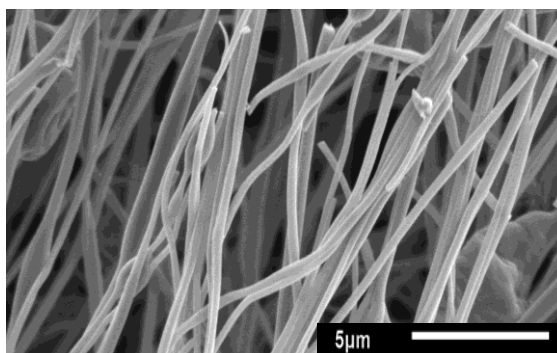


FIGURA 5.41 – Micrografias de MEV de Nanofibras (PAN/Lig-M)10:90-0,2V  
a) Precursoras b) Estabilizadas c) Carbonizadas

A Figura 5.42 apresenta as fibras no coletor e as micrografias das nanofibras de (PAN/Lig-M)10:90-0,2V.

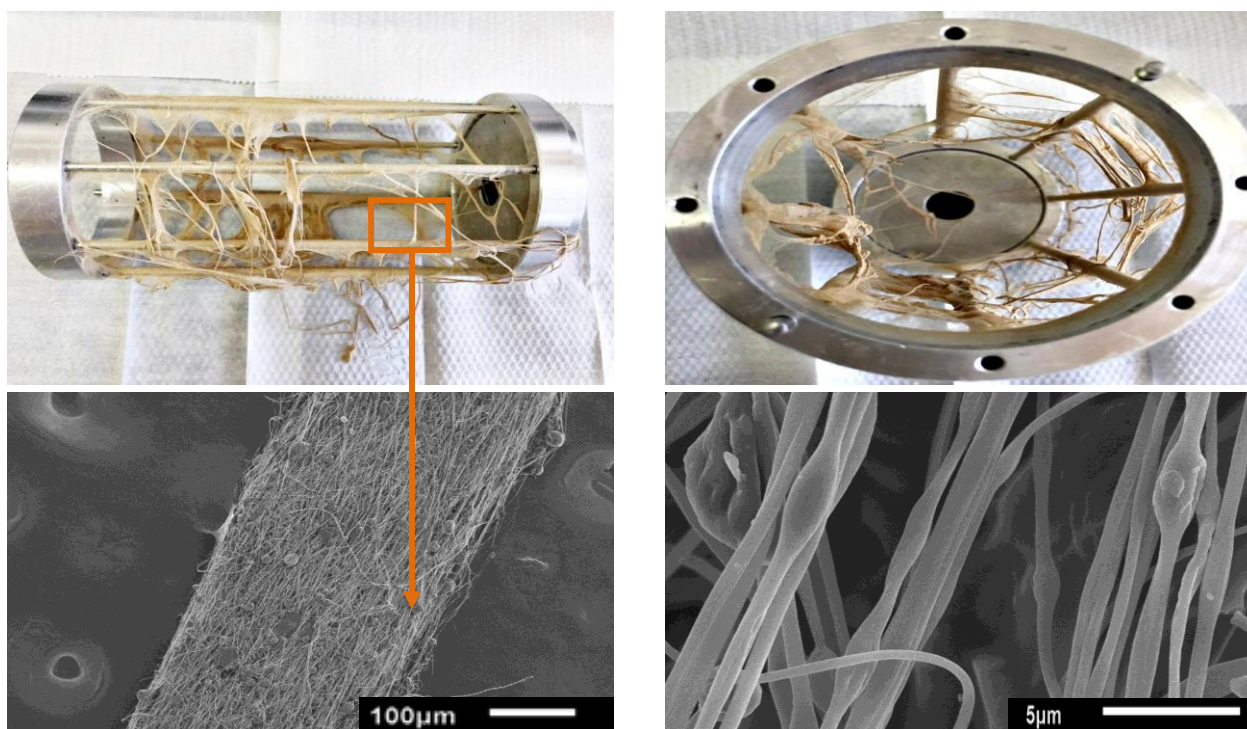


FIGURA 5.42 – Micrografias MEV de um fio de nanofibras de (PAN/Lig-M)10:90-0,2V.

Nas micrografias apresentadas nas Figuras 5.38 a 5.41 foi possível observar uma alteração na morfologia das nanofibras, com o aparecimento de diâmetros que variam ao longo da fibra em função da adição de lignina, chegando a 3x o valor dos diâmetros calculados para as nanofibras apresentados na Tabela 5.12. Isto se deve a maior concentração de lignina, conforme observado em outros

trabalhos da literatura para nanofibras de PAN e lignina produzidas a partir de eletrofiação (OROUMEI, et al. 2015).

Segundo OROUMEI, et al. (2015) ocorre esta alteração na morfologia das nanofibras produzidas por eletrofiação a partir da adição de 70 % de lignina, corroborando com os resultados apresentados na Figura 5.39. Segundo este autor isto se deve a diminuição da viscosidade com o aumento da proporção de lignina na solução de PAN.

A Tabela 5.12 apresenta o diâmetro das nanofibras produzidas a partir do estudo feito mantendo-se a viscosidade fixa.

TABELA 5.12 Diâmetro médio (nm) e desvio padrão das nanofibras de PAN com 50, 70 e 90% de Lig-M obtidas por FSS utilizando o solvente DMF com viscosidade fixa de 0,2 Pa.s

	<b>70</b>	<b>DP</b>	<b>80</b>	<b>DP</b>	<b>90</b>	<b>DP</b>
<b>Precursoras</b>	370,4	40,0	354,0	61,8	238,8	39,0
<b>Carbonizadas</b>	286,7	52,7	257,7	36,7	228,5	36,1

O diâmetro das nanofibras de PAN/Lig-M variou entre 370 nm a 239 nm para as nanofibras após a fiação e de 286,7 nm a 228,5 após a carbonização com o aumento da proporção de lignina. Com o aumento da proporção de lignina não ocorreu grandes alterações nos diâmetros se levarmos em consideração o desvio padrão apresentado na Tabela 5.12, diferentemente do observado para as nanofibras com concentração fixa e como observado também em outros trabalhos com eletrofiação, como os de CHOI, et al. (2019), OROUMEI, et al. (2015) e HUANG, et al (2009).

Como para estas amostras a viscosidade da solução foi constante de 0,2Pa.s o diâmetros das nanofibras apresentaram menor variação (HUANG, 2009; OROUMEI, et al. 2015; CHOI, 2019). Após a carbonização o efeito foi similar as nanofibras com concentração fixa, ocorrendo à diminuição de diâmetro.

A Figura 5.43 apresenta a Lig-M e as nanofibras precursoras de PAN/Lig-M 10:90 com viscosidade 0,2 Pa.s e as mesmas nanofibras após o processo de estabilização e posteriormente carbonização.



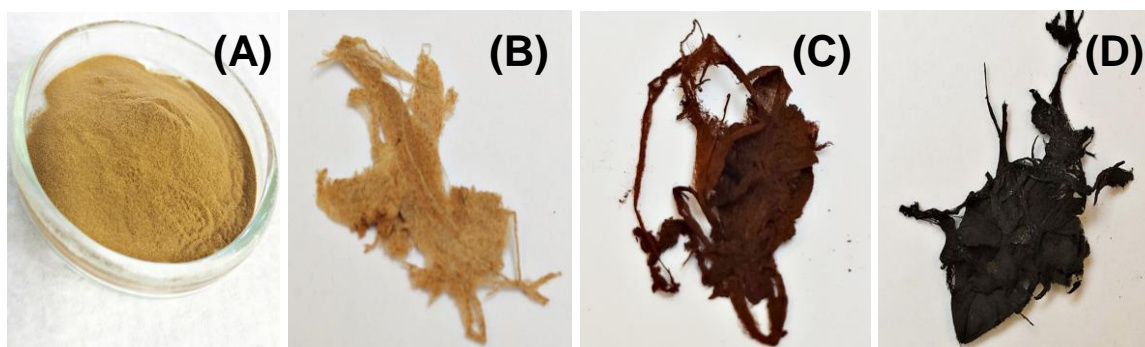
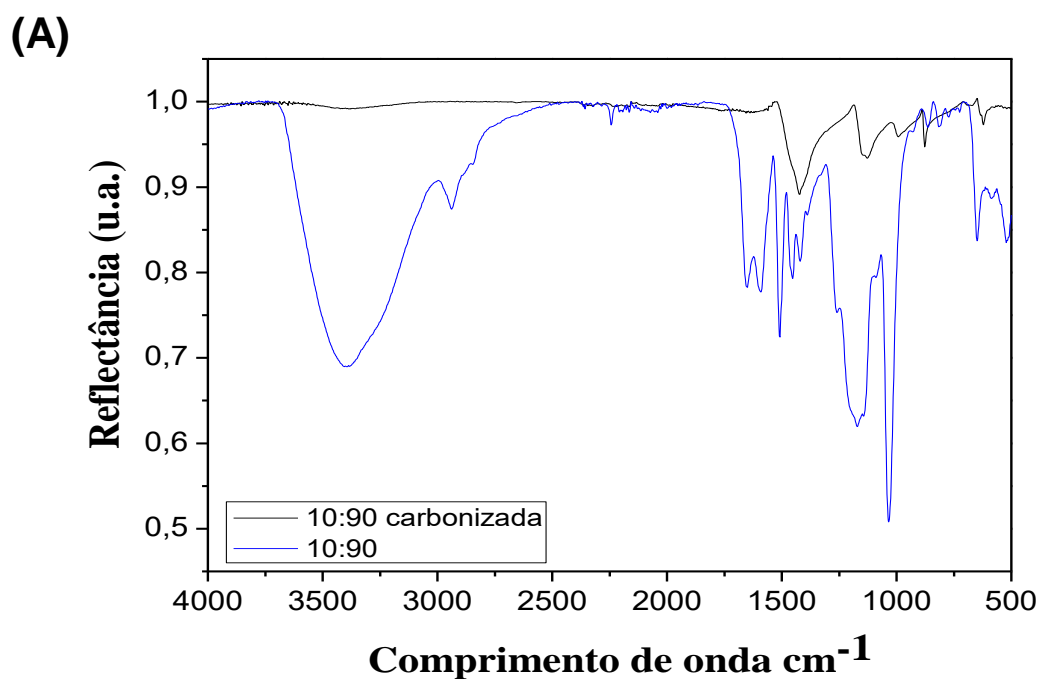


FIGURA 5.43 – Lig-M em pó e nanofibras de (PAN/Lig-M)10:90-0,2V (A) Lig-M (B) Precursora (C) Estabilizada (D) Carbonizada

A partir da Figura 5.43 podemos notar que as nanofibras precursoras apresentam leve coloração amarelada devido à presença da lignina, após a estabilização a coloração fica mais intensa e ela adquire coloração marrom escura, e posteriormente, na carbonização a coloração preta, devido a maior presença de carbono em relação aos outros componentes.

As nanofibras PAN/Lig-M com proporções de 50:50, 30:70 e 10:90 com viscosidade 0,2 Pa.s após a fiação, estabilizadas e carbonizadas foram caracterizadas por FTIR como apresentado na Figura 5.44 a seguir e na Tabela 5.13 a associação das bandas as ligações químicas presentes.



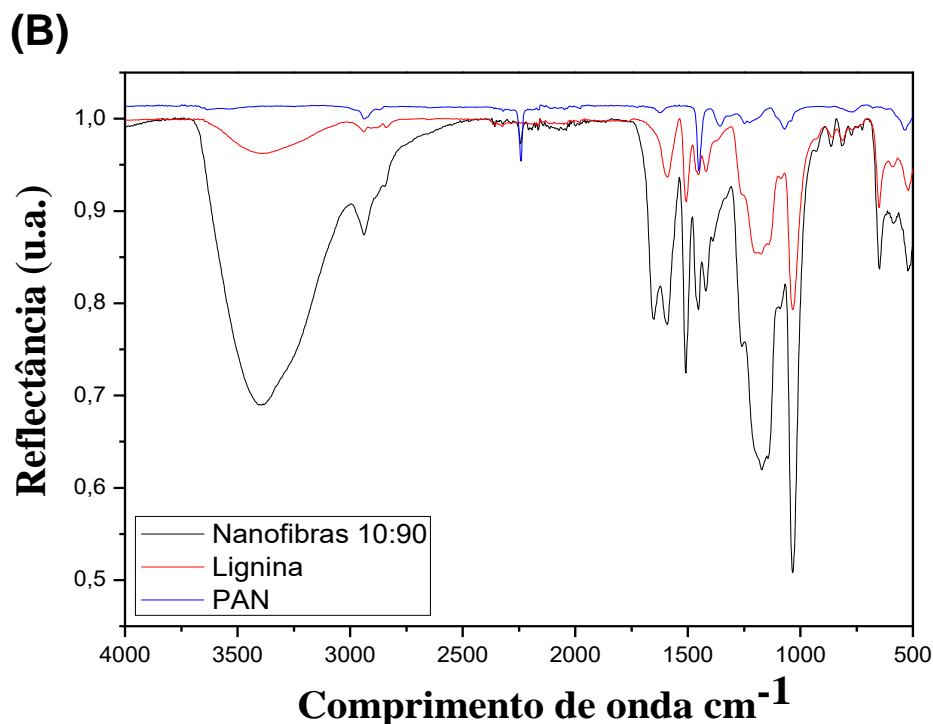


FIGURA 5.44 – Espectro de FTIR para (A) Nanofibras de (PAN/Lig-M)10:90-0,2V, precursora e carbonizada (B) Nanofibras de (PAN/Lig-M)10:90-0,2V, PAN e lignina em pó.

TABELA 5.13 – Descrição de bandas características de PAN e Lig-M nos espectros de FTIR da Figura 5.44.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos
1110-1030, 2940-2850	Grupos alifáticos CH (CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
2240	C≡N
3400	Grupos fenólicos, ligações hidróxidos (O-H)
610-867	Deformações C-H
530	Grupos sulforil
1450-1460	Grupos alifáticos CH (CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
1515-1600	Vibração de anéis aromáticos

As nanofibras apresentaram bandas características de ambos os polímeros, porém a banda  $2240 \text{ cm}^{-1}$  não foi observada nas nanofibras com 90 % de lignina devido a menor quantidade de PAN presente nestas (OROUMEI, et al. 2015). Bandas em torno de  $530 \text{ cm}^{-1}$  foram observadas nas nanofibras e são características

de grupos sulfônicos (DONG, et al. 2015). As vibrações dos anéis aromáticos foram observadas na lignina e nas nanofibras em torno de  $1515$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  (OROUMEI, et al. 2015; AILI, et al. 2015).

No caso das nanofibras após a carbonização, as bandas observadas foram em  $1500$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  que são as vibrações dos anéis aromáticos e de ligações C-O como observado também por CHOI, et al. (2013) nas nanofibras de lignina obtidas por eletrofiação. A partir da Figura 5.44 – B, em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  é possível notar que as bandas de vibrações de OH se intensificam nas nanofibras com a presença de lignina (OROUMEI, et al. 2015).

As nanofibras de PAN/Lig-M com proporções de 50:50, 30:70 e 10:90 preparadas com viscosidade  $0,2\text{ Pa}\cdot\text{s}$  preparadas foram estudadas quanto as propriedades físico-químicas por Raman e DR-X como apresentado na Figura 5.45, 5.46 e 5.47 e na Tabela 5.14.

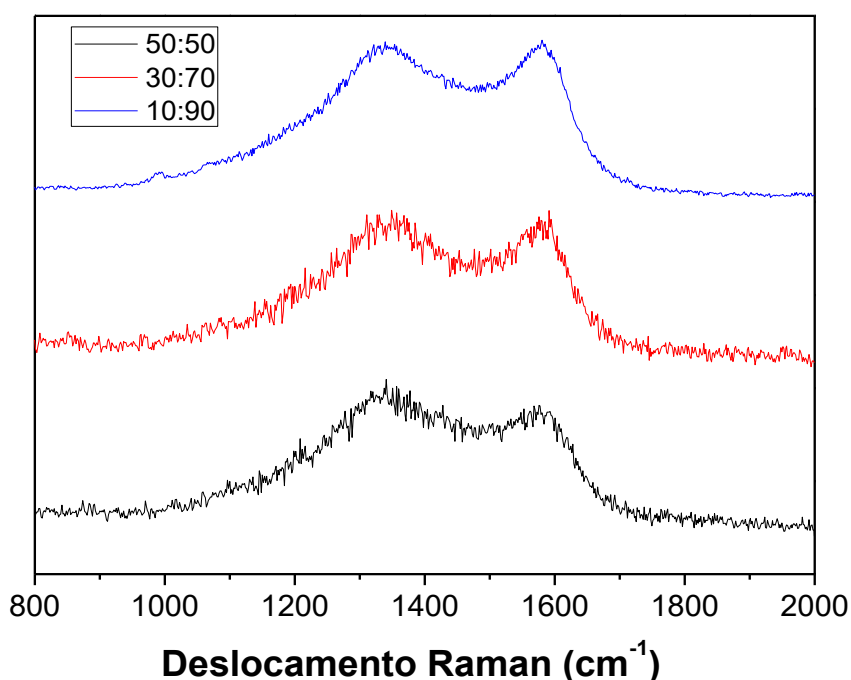


FIGURA 5.45 – Raman das nanofibras de (PAN/Lig-M) $0,2V$  com proporções de 50:50, 30:70 e 10:90

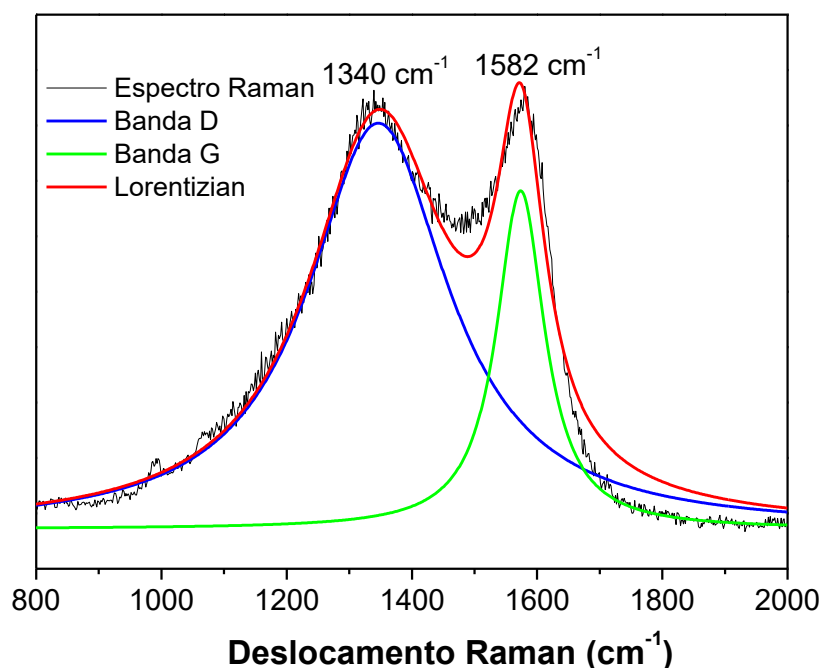


FIGURA 5.46 – Raman das nanofibras de (PAN/Lig-M)<sub>0,2V</sub> com proporções de 50:50, 30:70 e 10:90 com linhas Lorentzianas.

TABELA 5.14 – Razão R (ID/IG) e tamanho do cristal em nm das nanofibras de carbono de PAN/Lig-M obtidas a partir da análise de Raman em 532 nm.

	50:50	30:70	10:90
<b>R (ID/IG)</b>	1,25	1,23	1,26
<b>Tamanho do cristal (nm)</b>	15,4	16,0	15,3

Como pode ser observado na Tabela 5.14, a valor de 1,25; 1,13 e 1,26 foram encontrados para a razão de intensidade da banda D pela banda G, este valor corrobora com o valor encontrado por YOUE, et al. (2016) e CHOI, et al. (2013) para nanofibras de lignina por eletrofiação a temperatura de carbonização de 1000 °C.

Conforme o aumento da temperatura de carbonização a razão diminui, indicando um aumento relativo na intensidade da banda G, que é característica de estruturas gráficas, mostrando então que quanto maior a temperatura de carbonização, mais organizada a estrutura da nanofibras produzidas e mais proximidade a estrutura gráfica (YOUE, et al. 2016; ZABIHI, et al. 2019). Assim, as amostras apresentaram maior intensidade na banda D do que na banda G devido à temperatura de carbonização inferior a 1000 °C, e a composição da lignina, um

composto aromático heterogêneo e com decomposição térmica complexa formando uma estrutura desordenada em relação às nanofibras apenas de PAN (Wang, et al. 2013). Ainda em decorrência da temperatura de carbonização é possível observar o alargamento dos picos, que sugere que as nanofibras apresentaram um grau mais baixo de grafitação também em relação às nanofibras de PAN. Assim, o aumento da temperatura de carbonização pode diminuir o alargamento dos picos e intensificar o sinal da banda G em relação a D (AILI, et al. 2015; RUIZ-ROSAS et al. 2010).

Todos os valores encontrados na Tabela 5.14 foram próximos, pois estas nanofibras foram produzidas com viscosidade 0,2 Pa.s. O valor encontrado para o tamanho do cristal das nanofibras de 90% de lignina foi de 15,26 nm como apresentado na Tabela 5.14 e corrobora com o apresentado por YOUE, et al. (2016) para nanofibras de lignina por eletrofiação a temperatura de carbonização de 1000 °C. Segundo ele o valor aumenta conforme aumenta a temperatura de carbonização até a formação de uma estrutura nanocristalina gráfica com temperaturas acima de 1200 °C (YOUE, et al. 2016).

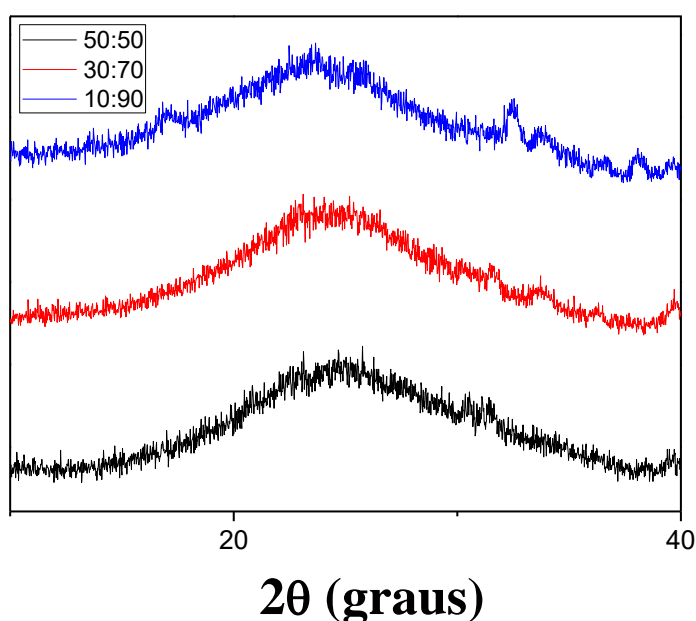


FIGURA 5.47 – Difratogramas de raios X da nanofibra (PAN/Lig-M)-0,2V com as proporções de 50:50, 30:70 e 10:90.

Os difratogramas de DR-X das amostras de PAN preparadas com porcentagens variadas de lignina e viscosidade constante apresentaram perfil similar aos daquelas preparadas mantendo-se a concentração mássica fixa de 18 % para as soluções, apresentando um pico de difração próximo de 20 a 30 ° de  $2\theta$

associado ao plano cristalográfico (002) de compostos grafiticos. As amostras de 10:90 apresentou um pico pouco intenso em  $17^\circ$  de  $2\theta$  característico destas nanofibras de PAN/Lignina que corresponde ao plano (100) (SANCHEZ-SOTO, et al. 2001 e YOUE, et al. 2016).

#### 5.4.4 - Estudo da formação de Nanofibras de PAN/Lignina de cana mantendo-se fixa a viscosidade das soluções.

Após o estudo da produção das nanofibras de carbono a partir de PAN/Lignina de madeira (Lig-M) com viscosidade fixa de 0,2 Pa.s, foram produzidas nanofibras a partir de PAN/Lignina de cana-de-açúcar (Lig-C) obtida em meio alcalino. Esta lignina tem como principal diferença, em relação à lignina da madeira dura utilizada anteriormente, o fato de ser provinda de gramínea, ou seja, ser rica em unidades de guaiacila, siringila e p-hidroxifenila, diferentemente da lignina da madeira utilizada rica em unidades guaiacila e siringila (PILÓ-VELOSO, NASCIMENTO, MORAIS, 1993). As condições utilizadas para esta produção foram às mesmas estudadas na seção 5.4 para a lignina de madeira.

A Figura 5.48 apresenta os espectros de FTIR da Lig-C e das nanofibras de PAN/Lig-C 10:90 produzidas através dela.

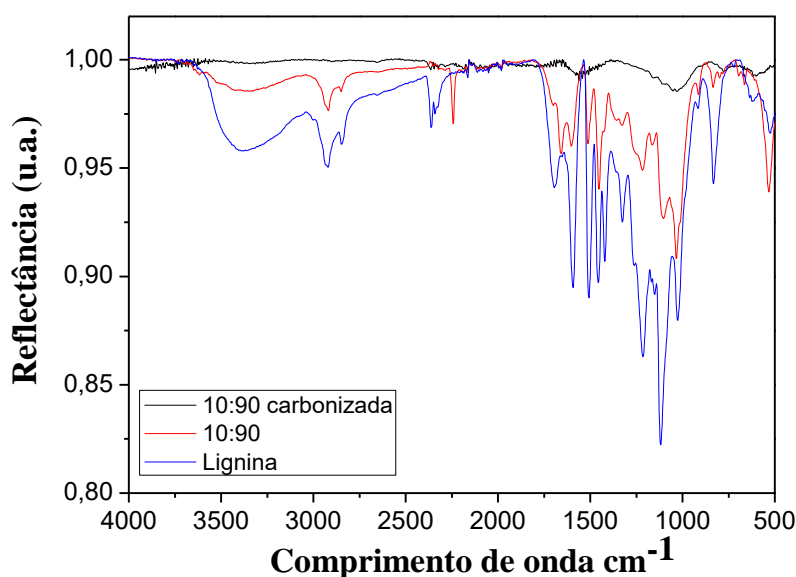


FIGURA 5.48 – Espectro de FTIR para nanofibras de (PAN/Lig-C)10:90-0,2V, as mesmas nanofibras após carbonização e a lignina em pó.

A partir dos espectros, e comparando com o da Lig-M, apresentado na Figura 5.44 foi possível notar que as principais diferenças entre as ligninas são na região de  $530\text{ cm}^{-1}$  que se relacionava a grupos sulforil presente na Lig-M devido ao método de extração. A outra região que apresenta diferença é a região de 1000 até  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que se relaciona a ligações dos grupos alifáticos, C-H e a vibração dos anéis aromáticos presentes nas unidades constituintes da estrutura da lignina que são diferentes devido à fonte proveniente. As demais bandas são atribuídas da mesma forma que foi apresentada na Tabela 5.13 para ambas as ligninas utilizadas.

As nanofibras de (PAN/Lig-C)10:90-0,2V apresentam as bandas características da Lig-C precursora, e uma banda em torno de  $2242\text{ cm}^{-1}$  ligada à ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  proveniente dos 10 % da PAN presente. Já as nanofibras carbonizadas apresentam apenas bandas em torno de  $1500$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  que são as vibrações dos anéis aromáticos e de ligações C-O (CHOI, et al. 2013). A banda em  $823\text{ cm}^{-1}$ , característica das unidades p-hidroxifenila é encontrada apenas na lignina de cana, pois esta unidade está presente em ligninas gramíneas (LEITE, 2016).

A Figura 5.49 apresenta a micrografia de MEV das nanofibras obtidas a partir de (PAN/Lig-C)10:90-0,2V.

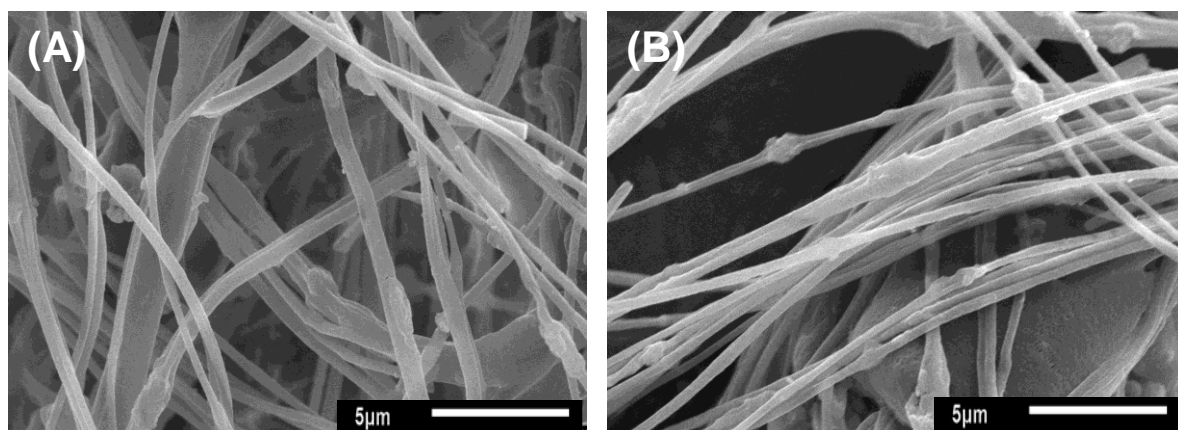


FIGURA 5.49 – Nanofibras de (PAN/Lig-C)10:90-0,2V (A) Precursora (B) Carbonizada

As nanofibras de carbono de (PAN/Lig-C)10:90-0,2V obtidas a partir de cana apresentaram diâmetro médio de  $380,0 \pm 40,6\text{ nm}$ . Estas nanofibras foram carbonizadas a partir do mesmo método utilizado neste trabalho para as nanofibras dos outros materiais apresentando diâmetro médio de  $300,6 \pm 33,0\text{ nm}$ . Estas nanofibras foram posteriormente caracterizadas quanto às propriedades físico-químicas a partir de Raman apresentado na Figura 5.50.

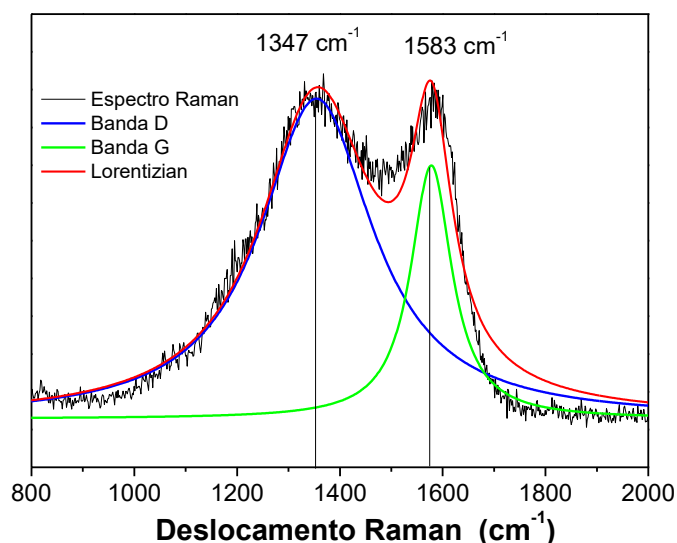


FIGURA 5.50 – Raman das nanofibras (PAN/Lig-C)10:90-0,2V.

O valor de R ( $I_D/I_G$ ) para as nanofibras (PAN/Lig-C)10:90-0,2V foi de 1,22, e o tamanho do cristal de 15,75 nm. Estes valores corroboram com os valores encontrados para a lignina da madeira e pelo encontrado na literatura, como por YOUE, et al. (2016) por eletrofiação para a temperatura de carbonização de 1000°C. (YOUE, et al. 2016).

A Figura 5.51 apresenta a Lig-C em pó e as nanofibras na proporção 10:90 PAN/Lig-C.



FIGURA 5.51 – Lig-C em pó e nanofibras de (PAN/Lig-C)10:90-0,2V (A) Lignina (B) Precursora (C) Estabilizada (D) Carbonizada

As nanofibras apresentaram coloração similar a da Lig-C em pó proveniente, marrom escuro, mais escuro do que as nanofibras provenientes da Lig-M, e posteriormente a carbonização adquiriram a coloração preta característica de nanofibras de carbono.



## **Capítulo 6**

---

---

## **Conclusões**

## 6 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a produção de nanofibras de carbono a partir de lignina proveniente de cana-de-açúcar e de madeira com PAN em DMF por FSS. Para a obtenção destas nanofibras foi realizado um estudo dos solventes DMF e DMSO para a produção de nanofibras. Este estudo demonstrou que a taxa de evaporação dos solventes apresenta influência nas nanofibras produzidas e, portanto é um fator de importância na produção de nanofibras de carbono por FSS.

O solvente DMF apresentou melhor taxa de evaporação do que o DMSO e a mistura dos solventes DMF/DMSO, sendo então o solvente utilizado na produção das nanofibras de carbono neste estudo na faixa de concentração do regime semidiluído, pois estas não se apresentaram interconectadas e apresentaram menor diâmetro do que em relação às produzidas com DMSO.

Estes parâmetros foram utilizados no estudo do planejamento fatorial BBD, que demonstrou que quanto menor a concentração e maior a taxa de injeção utilizada no FSS, o diâmetro das nanofibras obtidas também era menor. Já a pressão não foi um parâmetro que apresentou influência direta nos diâmetros obtidos para as nanofibras de PAN, sendo então desconsiderada na equação final obtida no modelo estatístico.

Neste trabalho foi demonstrado que conforme o aumento da proporção de Lig-M na solução, menor foi a viscosidade da mesma e o cruzamento da componente elástica ( $G'$ ) e da componente viscosa ( $G''$ ) ocorreram em menores frequências angulares podendo estar relacionado com o menor emaranhamento das cadeias de PAN devido à presença da lignina em solução. Esta presença pode afetar as interações entre as cadeias poliméricas de PAN, gerando novas interações entre PAN e a lignina, sendo necessária a utilização de concentrações mais elevadas para possibilitar a obtenção de nanofibras de PAN/Lig-M por FSS, além de afetar no diâmetro das nanofibras produzidas.

Assim, para a obtenção de nanofibras de PAN com 90 % de lignina foi utilizado soluções com viscosidade fixa sendo possível obter nanofibras de carbono com diâmetro de 228,5 nm para a solução de PAN/Lig-M e de 300,6 nm para a solução de PAN/Lig-C.

O diâmetro é um fator de grande importância, pois pode determinar a aplicação a qual estas nanofibras serão destinadas. Nanofibras com menores

diâmetros tendem a ter uma melhor aplicação para a indústria de energia, como capacitores e supercapacitores, além da produção de baterias. Portanto, a partir dos estudos realizados é possível concluir que as condições que proporcionaram nanofibras de menores diâmetros foram às produzidas a partir de DMF, com as menores concentrações e maiores taxas de injeção.

Todas as nanofibras produzidas neste estudo a partir das condições determinadas de fiação, tanto as de PAN como as de PAN/Lignina provinda das diferentes fontes, apresentaram as bandas características de compostos grafíticos, D e G nas análises de Raman e  $R(ID/IG)$  e tamanho de cristal e diâmetro dentro do encontrado na literatura para nanofibras carbonizadas a 1000 °C.

Estes resultados são de grande relevância para a produção de nanofibras de carbono, pois a partir de revisão da bibliografia não há estudos similares para a produção destas nanofibras por FSS com a substituição de até 90 % da PAN, um polímero proveniente do petróleo e de alto custo, por um polímero renovável originado de bio-resíduo e de menor custo.

## 7 – TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar propriedades mecânicas, como o módulo elástico e propriedades elétricas das nanofibras produzidas.
- Estudar a aplicação destas nanofibras para a produção de supercapacitores.
- Estudar maiores proporções de lignina.
- Estudar a utilização de outros polímeros para substituir a PAN.

## **Capítulo 8**

---

---

# **Referências Bibliográficas**

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEYKOON, N. C.; MAHMOOD, S. F.; YANG, D. J AND FERRARIS, J. P. "Electrospun poly(acrylonitrile-co-itaconic acid) as a porous carbon precursor for high performance supercapacitor: study of the porosity induced by in situ porogen activity of itaconic acid. *Nanotechnology*", 30, 2019.
- AILI, M.; LI, Z. & JIE, C. "Conversion of Lignin-Nanofibers to CNFs". *Nano*, 10 (6): 9, 2015.
- AGO, M.; OKAJIMA, K.; JAKES, J. E.; PARK, S. & ROJAS, O. J. "Lignin-Based Electrospun Nanofibers Reinforced with Cellulose Nanocrystals". *Biomacromolecules*, 13 (3): 918, 2012.
- ARSHAD, S. N.; NARAGHI, M. & CHASIOTIS, I. "Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile". *Carbon*, 49 (5): 1710, 2011.
- BARDET, M.; Foray, M.F.; TRÂN, Q.K. "High-resolution solid-state CPMAS NMR study of archaeological woods", *Anal. Chem.* 74, 4386–4390, 2002.
- BOX, G. E.; BEHNKEN, D. W. "Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables" *Technometrics*, v. 2, n. 4, p. 455–475, 1960.
- BRUNCHI, C-E.; BERCEA, M.; MORARIU, S. Viscometric and rheological study of polyacrylonitrile solutions. *e-Polymers*, no. 065, 2009.
- CHATTERJEE, S.; JONES, E. B.; CLINGENPEEL, A. C.; MCKENNA, A. M.; RIOS, CHO, M. "Impact of Thermal Oxidative Stabilization on the Performance of Lignin-Based Carbon Nanofiber Mats". *ACS Omega*, v.4, 5345–5355, 2019.
- CHOI, D. I.; LEE, J. N.; SONG, J.; KANG, P. H.; PARK, J. K. & LEE, Y. M. "Fabrication of polyacrylonitrile/lignin-based carbon nanofibers for high-power lithium ion battery anodes". *Journal of Solid State Electrochem.*, 17 (9): 2471, 2013.
- DONG, X-G; WANG, C-G; CHEN, J.; CAO, W-W. Crystallinity development in polyacrylonitrile nascent fibers during coagulation. *J Polym Res*, 15:125–130, 2008.
- FANG, W.; YANG, S.; WANG, X-L; YUAN, T-Q; SUN, R-C; "Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs)". *Green Chem.*, 19,1794, 2017.
- FRANK, E.; HERMANUTZ, F. & BUCHMEISER, M. R. "Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties". *Macromolecular Materials and Engineering*, 297 (6): 493, 2012.
- FERREIRA, S. L C; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; DA SILVA, E. G P; PORTUGAL, L. A.; DOS REIS, P. S.; SOUZA, BRAUN, K.M. HOLTMAN, J.F. KADLA, "Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin". *Carbon N. Y.*, 43, 385–394, 2005.
- FOSTON, G.A. NUNNERY, X. MENG, Q. SUN, F.S. BAKER, A. RAGAUSKAS, NMR a critical tool to study the production of carbon fiber from lignin, *Carbon N. Y.* 52, 65–73, 2013.
- GELLERSTEDT, G.; SJÖHOLM, E. & BRODIN, I. "The Wood-Based Biorefinery: A Source of Carbon Fiber?". *The Open Agriculture Journal*, 1874-3315. 10: 119, 2010.
- GLENN, G. M. & MEDEIROS, E. S. "Properties of poly(lactic acid) and poly(ethylene oxide) solvent polymer mixtures and nanofibers made by solution blow spinning". *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (6): 3672, 2013.
- GUO, L. P.; BAI, J.; WANG, J. Z.; LIANG, H.; LI, C. P.; SUN, W. Y. & MENG, Q. R. "Fabricating series of controllable-porosity carbon nanofibers-based palladium nanoparticles catalyst with enhanced performances and reusability". *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 400 95, 2015.

- HAAFIZ, M. K. M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z. & INUWA, I. M. "Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose". *Carbohydrate Polymers*, 103 : 119, 2014.
- HE, X.; WANG, T.; LU, W.; CHEN, Z.; SUN, K.; LIU, F.; TANG, M.; GORONCY, A. K.; FAN, M. Carbon nanofiber generation from the precursor containing unprecedently high percentage of inexpensive coal-derived carbon material. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117621, 2019.
- HÖFELMANN, K. C. G. Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, 2013. Dissertação de Mestrado, p. 68.
- HUANG, X. S. "Fabrication and Properties of Carbon Fibers". *Materials*, 2 (4): 2369, 2009.
- BRITO JR., C. A. R. B.; FLEMING, R. R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P. "Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria". *Polímeros*, vol. 23, n. 6, p. 764-770, 2013.
- KIM, C.; JEONG, Y. I.; NGOC, B. T. N.; YANG, K. S.; KOJIMA, M.; KIM, Y. A.; ENDO, M. & LEE, J.-W. "Synthesis and characterization of porous carbon nanofibers with hollow cores through the thermal treatment of electrospun copolymeric nanofiber webs". *Small*, 3 (1): 91, 2007.
- LAI, C. L.; ZHOU, Z. P.; ZHANG, L. F.; WANG, X. X.; ZHOU, Q. X.; ZHAO, Y.; WANG, Y. C.; WU, X. F.; ZHU, Z. T. & FONG, H. "Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nanofibers made from a natural product of alkali lignin as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors". *Journal of Power Sources*, 247 134, 2014.
- LEE, S.-W.; LEE, H.-Y.; JANG, S.-Y.; JO, S.; LEE, H.-S.; CHOE, W.-H. & LEE, S. "Efficient preparation of carbon fibers using plasma assisted stabilization". *Carbon*, 55 361, 2013.
- LEITE, R. F. Fracionamento de lignina de bagaço de cana: caracterização e eletrofiação. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 2016. Tese de doutorado p.141.
- LIENGPRAYOON, S.; SUPHAMITMONGKOL, W.; JANTARASUNTHORN, S.; RUNGJANG, W.;- SUNTHORNVARABHAS, J.; TANTHANA, J. Investigation of the potential for utilization of sugarcane bagasse lignin for carbon fiber production: Thailand case study. *SN Applied Sciences*, 1:1156, 2019.
- LIU, Y. D. & KUMAR, S. "Recent Progress in Fabrication, Structure, and Properties of Carbon Fibers". *Polymer Reviews*, 52 (3-4): 234, 2012.
- LU, C.; RAWAT, P.; LOUDER, N. AND FORD, E. "Properties and Structural Anisotropy of Gel-Spun Lignin/Poly(Vinyl Alcohol) Fibers Due to Gel Aging". *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6, 679–689, 2018.
- MA, X. et al. "Flexible lignin-derived carbon nanofiber substrates functionalized with iron (III) oxide nanoparticles as lithium-ion battery anodes". *Materials Science & Engineering*, v.241 100–104, 2019.
- MANSOURI, N.-E. E.; SALVADÓ, J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. N.-E. El Mansouri, J. Salvadó / *Industrial Crops and Products* 26, 116–124, 2007.
- MCNUTT, N. W.; KEFFER, D. J. & JOHS, A. "Conversion of Lignin Precursors to Carbon Fibers with Nanoscale Graphitic Domains". *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2 (8): 2002, 2014.
- MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J. & MATTOSO, L. H. C. "Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and

- Nanofibers from Polymer Solutions". *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (4): 2322, 2009.
- MONTGOMERY, D.C. "Design and analysis of experiments", 2nd edn. Wiley, New York. 1984.
- MOUSAVIOUN, P. & DOHERTY, W. O. S. "Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin". *Industrial Crops and Products*, 31 (1): 52, 2010.
- MYERS RH, MONTGOMERY DC, ANDERSON-COOK CM. "Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments", 3rd ed. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, p. 856, 2009.
- NATARAJ, S. K.; YANG, K. S. & AMINABHAVI, T. M. "Polyacrylonitrile-based nanofibers A state-of-the-art review". *Progress in Polymer Science*, 37 (3): 487, 2012.
- NORBERG, I.; NORDSTROM, Y.; DROUGGE, R.; GELLERSTEDT, G. & SJOHOLM, E. "A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production". *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (6): 3824, 2013.
- OKSMAN, K.; ETANG, J. A.; MATHEW, A. P. & JONOOBI, M. "Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production". *Biomass & Bioenergy*, 35 (1): 146, 2011.
- OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.M.; MEDEIROS, E. S. "Properties of Poly(lactic acid) and Poly(ethylene oxide) Solvent Polymer Mixtures and Nanofibers Made by Solution Blow Spinning". *J. Appl. Polym. Sci.*, 3672-3681, 2013.
- OPSTAD, C. L., MELO, T., SLIWKA, H., PARTALI, V. "Formation of DMSO and DMF radicals with minute amounts of base". *Tetrahedron*, v.65 7616–7619, 2009.
- OROUMEI, A.; FOX, B. & NAEBE, M. "Thermal and Rheological Characteristics of Biobased Carbon Fiber Precursor Derived from Low Molecular Weight Organosolv Lignin". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (4): 758, 2015.
- OUYANG, Q.; CHEN, Y.; WANG, X.; MA, H.; LI, D.; YANG, J.; "Supramolecular structure of highly oriented wet-spun polyacrylonitrile fibers used in the preparation of high-performance carbon fibers". *J Polym Res* 22: 229, 2015.
- PARIZE, D. D. S.; FOSCHINI, M. M.; DE OLIVEIRA, J. E.; KLAMCZYNSKI, A. P.; GLENN, G. M.; MARCONCINI, J. M. & MATTOSO, L. H. C. "Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions". *Journal of Materials Science*, 51 (9): 4627, 2016a.
- PARIZE, D. D. S.; OLIVEIRA, J. E.; FOSCHINI, M. M.; MARCONCINI, J. M. & MATTOSO, L. H. C. "Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: Effect of a greener solvent on the fiber diameter". *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (18): 10, 2016b.
- PARIZE, D. D. S. Estudo de filmes de poli(ácido láctico) obtidos por fiação por sopro em solução reforçados com nanocristais de celulose. São Carlos, Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar, 2016. Tese de doutorado. 116 p.
- PAIVA, J. M. F.; MAYER, S. Avaliação da Temperatura de Transição Vítrea de compósitos Poliméricos Reparados de Uso Aeronáutico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 1, p. 79-87, 2006
- PEREIRA, P. H. F.; VOORWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O. H.; MULINARI, D. R.; DA LUZ, S. M. & DA SILVA, M. "Sugarcane bagasse pulping and bleaching: thermal and chemical characterization". *Bioresources*, 6 (3): 2471, 2011.
- PILÓ-VELOSO, D.; NASCIEM, E.A.; MORAIS, S. S. L. "Isolamento e análise estrutural de ligninas", *Química Nova*, v. 16, p. 435-448, 1993.
- PLAMUSA, T.; SAVESTA, N.; VIIRSALUA, M.; HARZB, P.; TARASOVAA, E.; KRASNOUA, I.; VASSILJEVAA, V.; KALLAVUSC, U.; KRUMME, A. The effect of



- ionic liquids on the mechanical properties of electrospun polyacrylonitrile membranes. *Polymer Testing*, 335–343, 2018.
- RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F. & MUSTAFA, A. "A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber". *Polymer Degradation and Stability*, 92 (8): 1421, 2007.
- RUIZ-ROSAS, R.; BEDIA, J.; LALLAVE, M.; LOSCERTALES, I.G.; BARRERO, A.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. "The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignina". *Carbon*. 48, 696–705, 2010.
- SANCHEZ-SOTO, P.J.; AVILES, M.A.; DEL RIO J.C; GINES, J.M.; PASCUAL, J.; PEREZ-RODRIGUEZ, J.L. "Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, V. 58–59, 155–172, 2001.
- SAYYAR, S.; MOSKOWITZ, J.; FOX, B.; WIGGINS, J.; WALLACE, G. Wet-spinning and carbonization of graphene/PAN-based fibers: Toward improving the properties of carbon fibers. *J. APPL. POLYM. SCI.* 2019.
- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. D.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M. & REZENDE, S. T. "Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol". *Química Nova*, 35 : 1004, 2012.
- SANTOS, W. N L "Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods". *Analytica Chimica Acta*, v. 597, n. 2, p. 179–186, 2007.
- SCHLEE, P. et al. "Free-standing supercapacitors from Kraft lignina nanofibers with remarkable volumetric energy density". *Chem. Sci.*, v.10, 2980, 2019.
- SHIN, H. K.; PARK, M.; KIM, H. Y. & PARK, S. J. "An overview of new oxidation methods for polyacrylonitrile-based carbon fibers". *Carbon Letters*, 16 (1): 11, 2015.
- SHIN, H. K.; JEUN, J. P. & KANG, P. H. "The Characterization of Polyacrylonitrile Fibers Stabilized by Electron Beam Irradiation". *Fibers and Polymers*, 13 (6): 724, 2012.
- SHON, Y.; KIM, M.; COLNAGO, L.A.; OPELLA, S.J. "NMR studies of the structure and dynamics of membrane-bound bacteriophage Pfl coat protein, *Science* (80). 252, 1303–1305, 1991.
- SILVA, D. S.; ALMEIDA, A.; PREZOTTI, F.G.; FACCHINATTO, W.M.; COLNAGO, L.A.; CAMPANA-FILHO, S.P.; SARMENTO, B. "Self-aggregates of 3,6- O,O' -dimyristoylchitosan derivative are effective in enhancing the solubility and intestinal permeability of camptothecin", *Carbohydr. Polym.* 177, 178–186, 2017.
- SILVA, F. S. "Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar", *Escola de Química*, 131p., 2014.
- SILVA, A.; ALMEIDA, F.G. PREZOTTI, W.M. FACCHINATTO, L.A. COLNAGO, S.P. CAMPANA-FILHO, B. SARMENTO, "Self-aggregates of 3,6- O,O' -dimyristoylchitosan derivative are effective in enhancing the solubility and intestinal permeability of camptothecin". *Carbohydr. Polym.* 177, 178–186, 2017.
- SOUTO, F.; CALADO, V.; JUNIOR, N. P. "Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura". *Revis. Matéria*, Vol. 20, pp.100-114, 2015.
- SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H. & SUN, R. C. "Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse". *Polymer Degradation and Stability*, 84 (2): 331, 2004.
- TAN, L. & WAN, A. "Structural changes of polyacrylonitrile precursor fiber induced by gamma-ray irradiation". *Materials Letters*, 65 (19-20): 3109, 2011.
- TANG, D.; ZHUANG, X.; ZHANG, C.; CHENG, B. & LI, X. "Generation of nanofibers via electrostatic-Induction-assisted solution blow spinning". *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (31), 2015.

- TAO, L. "Porous carbon nanofiber derived from a waste biomass as anode material in lithium-ion batteries". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.95, 217–226, 2019.
- TOQUERO, C. & BOLADO, S. "Effect of four pretreatments on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation of wheat straw. Influence of inhibitors and washing". *Bioresource Technology*, 157 : 68, 2014.
- WANG, L. XU, M. WANG, W. PANG, X. "Structural identification of polyacrylonitrile during thermal treatment by selective <sup>13</sup>C Labeling and Solid-State <sup>13</sup>C NMR spectroscopy". *Macromolecules*. 47, 3901–3908, 2014.
- WANG, S. X.; YANG, L. P.; STUBBS, L. P.; LI, X. & HE, C. B. "Lignin-Derived Fused Electrospun Carbon Fibrous Mats as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries". *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5 (23): 12275, 2013.
- WANG, X. "Electrospun Enzymatic Hydrolysis Lignin-Based Carbon Nanofibers as Binder-Free Supercapacitor Electrodes with High Performance". *Polymers*, v.10, 1306, 2018.
- YOUE, W. J.; LEE, S. M.; LEE, S. S.; LEE, S. H. & KIM, Y. S. "Characterization of carbon nanofiber mats produced from electrospun lignin-g-polyacrylonitrile copolymer". *International Journal of Biological Macromolecules*, 82 497, 2016.
- ZABIHI, O.; SHAFEI, S.; FAKHRHOSEINI S. M.; AHMADI, M.; NAZARLOO, H. A.; STANGER, R. TRAN, Q. A.; LUCAS, J.; WALL, T. AND NAEBE, M. "Low-Cost Carbon Fibre Derived from Sustainable Coal Tar Pitch and Polyacrylonitrile: Fabrication and Characterisation". *Materials*, 12, 1281, 2019.
- ZHAO, X.; NIE, G.; LUAN, Y.; WANG, X. YAN, S.; LONG, Y-Z. ["Nitrogen-doped carbon networks derived from the electrospun polyacrylonitrile, branched polyethylenimine nanofibers as flexible supercapacitor electrodes". *Journal of Alloys and Compounds*, v.808, 151737, 2019.
- ZHUANG, X.; YANGA, X.; SHIA, L.; CHENGB, B.; GUANA, K.; KANG, W. "Solution blowing of submicron-scale cellulose fibers". *Carbohydrate Polymers* 90, 982– 987, 2012.
- ZHUANG, X. P.; JIA, K. F.; CHENG, B. W.; GUAN, K. T.; KANG, W. M. & REN, Y. L. "Preparation of Polyacrylonitrile Nanofibers by Solution Blowing Process". *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 8 (1): 88, 2013.
- ZHUANG, X. P.; JIA, K. F.; CHENG, B. W.; FENG, X.; SHI, S. J. & ZHANG, B. "Solution blowing of continuous carbon nanofiber yarn and its electrochemical performance for supercapacitors". *Chemical Engineering Journal*, 237 308, 2014.