UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ISABELA LUIZA RODRIGUES CINTRA

Obtenção e caracterização de nanofibras de carbono a partir de PAN/lignina processadas por eletrofiação

Guaratinguetá - SP
2022

Isabela Luiza Rodrigues Cintra

Obtenção e caracterização de nanofibras de carbono a partir de PAN/lignina processadas por eletrofiação

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista (FEG/UNESP) – Campus Guaratinguetá, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientadora: Profa. Dr. Lilia Müller Guerrini
Coorientadora: Profa. Dr. Mirabel Cerqueira Rezende

Guaratinguetá - SP
2022

Cintra, Isabela Luiza Rodrigues
C575o Obtenção e caracterização de nanofibras de carbono a partir de Pan/Lignina processadas por eletrofiação / Isabela Luiza Rodrigues Cintra – Guaratinguetá, 2022.
116 f : il.
Bibliografia: f. 103-116

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2022.
Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientadoras: Profª Drª Lilia Müller Guerrini
Profª Drª Mirabel Cerqueira Rezende

1. Eletrofiação. 2. Carbonização. 3. Compósitos poliméricos. I. Título.
CDU 620.1(043)

Luciana Máximo
Bibliotecária CRB-8/3595

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ISABELA LUIZA RODRIGUES CINTRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Manoel Cleber de Sampaio Alves
Coordenador

B A N C A E X A M I N A D O R A:

Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Orientador - UNESP
participou por videoconferência

Prof. Dr. FÁBIO ROBERTO PASSADOR
UNIFESP/SJC
participou por videoconferência

Prof. Dr. EVANDRO LUIS NOHARA
UNITAU
participou por videoconferência

SETEMBRO de 2022

DADOS CURRICULARES

ISABELA LUIZA RODRIGUES CINTRA

NASCIMENTO 25.07.1997 – Pindamonhangaba / SP

FILIAÇÃO Elisabete Stelutti Rodrigues

2015/2019 Graduação em Tecnologia Mecânica: Processos de soldagem
Faculdade de tecnologia de Pindamonhangaba- FATEC

Dedico este trabalho a todos que, de alguma forma, me apoiaram ou ajudaram em toda minha trajetória acadêmica até o momento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me guiado até aqui e sempre me mantido firme em minha jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, por ter me dado a oportunidade de seguir no mestrado desenvolvendo este trabalho, e por toda paciência e ajuda fornecida no decorrer deste período.

Às minhas coorientadoras, Profa. Dra. Lilia Miller Guerrini e Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende, por toda dedicação, auxílio e paciência no desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, que apesar de talvez não entenderem e nem sempre apoiarem, terem possibilitado isso.

Agradeço imensamente também aos alunos Lara, Rafael, Thais, Erick e ao pesquisador Dr. Mauricio Baldan pela ajuda com as análises e caracterizações.

E aos meus colegas Felipe Kodaira, João Passo, Luís Santos, Juliana Oliveira, Mauro Oliveira, Bruno Ribeiro que auxiliaram de alguma forma na execução deste trabalho.

Agradeço também o apoio recebido nas análises de espectroscopia de impedância, MEV e DRX, realizadas no Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). E ao apoio nas análises de espectroscopia Raman, realizadas no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

O presente trabalho foi realizado com o apoio financeiro das instituições financiadoras brasileiras: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (2017/16970-0), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (304876/2020-8 e 305123/2018- 1) e, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

“O topo de uma montanha é o início da próxima, então continue escalando”

Autor desconhecido

RESUMO

As fibras de carbono têm grande aplicação em diversos segmentos industriais, destacando-se o aeroespacial e o automobilístico. Atualmente, o precursor mais utilizado na obtenção das fibras de carbono é a poliacrilonitrila (PAN) devido ao elevado teor de carbono fixo. No entanto, a PAN é um polímero caro e de origem do petróleo. Precursores oriundos de fontes renováveis tem sido estudados, tais como a lignina Kraft (LK) que é uma macromolécula gerada como resíduo pela indústria de papel e possui em sua composição elevado teor de carbono. Desta forma, blendas de PAN/lignina têm sido muito estudadas para obtenção de fibras de carbono. No entanto, durante o processo de obtenção destas fibras, uma das etapas mais complexas é a estabilização térmica oxidativa. Esta etapa é importante para manter a geometria da fibra durante todo o restante do processo de carbonização, além de tornar as fibras infusíveis. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi obter mantas de carbono utilizando como precursores fibras de PAN/LK, obtidas por eletrofiação, visando um estudo sistemático em relação à etapa de estabilização térmica oxidativa. Inicialmente, foram processadas via eletrofiação blendas com diferentes proporções de PAN/LK (90/10 % m/m; 80/20 % m/m; 70/30% m/m; 60/40% m/m e 50/50% m/m) sendo estas caracterizadas quanto à estrutura química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por análises térmicas (calorimetria exploratória diferencial, DSC, e termogravimetria, TGA). Os parâmetros de estabilização térmica oxidativa foram definidos baseando-se em um planejamento fatorial 2^3. As amostras foram analisadas por FT-IR e DSC e o índice de ciclização foi obtido a partir dessas duas técnicas. A partir dos resultados obtidos foram selecionados os melhores parâmetros para estabilização térmica oxidativa das mantas eletrofiadas e, posteriormente, estabelecidos os parâmetros de carbonização mais adequados para a obtenção de mantas de carbono. As mantas carbonizadas foram caracterizadas em relação à condutividade elétrica (espectroscopia de impedância), estrutura química (espectroscopia Raman e FT-IR), estrutura cristalina (DRX) e morfologia (MEV). As mantas carbonizadas apresentaram pouco rendimento de material após o processo de carbonização e a diminuição de aproximadamente 70% no diâmetro das fibras. Por meio das análises estruturais (DRX e RAMAN) foi verificado que entre as amostras produzidas a cristalinidade variou de 45% a 57%, e uma estrutura pouco ordenada, indicado pela razão ID/IG que variou de 2,56 a 3,14 para estas amostras.

PALAVRAS-CHAVE: Poliacrilonitrila. Lignina. Eletrofiação. Estabilização Térmica

Oxidativa. Carbonização.

ABSTRACT

Carbon fibers have great application in several industrial segments, especially aerospace and automotives. Currently, the most used precursor to obtaining carbon fibers is polyacrylonitrile (PAN) due to the advantage of obtaining at least twice as much fixed carbon. However, PAN is an expensive, petroleum-based polymer. Precursors from renewable sources have been studied, such as Kraft lignin (KL) which is a macromolecule generated as waste by the paper industry and has high carbon content in its composition. Thus, PAN/lignin blends have been extensively studied to obtain carbon fibers. However, during the process of obtaining these fibers, one of the most complex steps is oxidative thermal stabilization. It is at this stage that the increase in the density of the fibers occurs and it is important to maintain the fiber geometry throughout the rest of the carbonization process, in addition to making the fibers infusible. In this context, the objective of this work was to obtain carbon blankets using fibers of PAN/LK blends as precursors, obtained by electrospinning, aiming at a systematic study of the oxidative thermal stabilization step. Initially, blends with different proportions of PAN/LK (90/10 % w/w; 80/20 % w/w; 70/30% w/w; 60/40% w/w e 50/50% w/w % w/w) were processed via electrospinning, which was characterized in terms of chemical structure by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), morphology by scanning electron microscopy (SEM) and by thermal analysis (differential scanning calorimetry, DSC, and thermogravimetry, TGA). The oxidative thermal stabilization parameters were defined based on a 2^3 factorial design. The samples, after oxidative thermal stabilization, were analyzed by FT-IR and DSC and the cyclization index was obtained from these two techniques. From the results obtained, the best parameters for oxidative thermal stabilization of the electrospun blankets were selected and, later, the most adequate carbonization parameters were established to obtain carbon blankets. The carbonized blankets were characterized in terms of electrical conductivity (impedance spectroscopy), chemical structure (Raman and FT-IR spectroscopy), crystal structure (XRD), and morphology (SEM). The carbonized blankets showed little material yield after the carbonization process and a decrease of approximately 70% in the fiber diameter. Through structural analyzes (XRD and RAMAN) it was verified that the material has a crystallinity of 45% (E3, E4, and E8) and 57% (E7) and a poorly ordered structure, indicated by the ID/GI ratio.

KEYWORDS: Carbon nanofibers. Polyacrylonitrile. Lignin. Electrospinning. Carbonization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Dimensões e morfologia de estruturas nanofilamentares mais comuns. 22
Figura 2- Polimerização da acrilonitrila para obtenção da PAN. 25
Figura 3 - Modelo proposto para a estrutura da lignina. 27
Figura 4 - Unidade básica da lignina. 29
Figura 5- Precursores da lignina e suas estruturas correspondentes. 30
Figura 6- Processos de extração da lignina. 32
Figura 7- Ilustração de um sistema utilizado para eletrofiação. 36
Figura 8 - Principais tipos de coletores utilizados no processo de eletrofiação. 38
Figura 9 - Reações químicas da poliacrilonitrila no processo de estabilização termo-oxidativa. 39
Figura 10 - Diagrama esquemático do mecanismo de oxidação e ciclização de fibras precursoras derivadas de PAN/lignina durante a estabilização, proposto por Zhang et al., 2021. 41
Figura 11- Fluxograma da metodologia utilizada. 46
Figura 12 - Equipamento de eletrofiação utilizado neste projeto. 48
Figura 13 - Dispositivo de grafite utilizado na estabilização termo-oxidativa das mantas eletrofiadas. 50
Figura 14 - Ciclo de tratamento térmico de carbonização utilizado. 54
Figura 15 - Espectros de FT-IR das amostras: (a) PAN e LKp e (b) mantas de PAN/LKp. 59
Figura 16- Espectros de FT-IR das mantas de PAN/LKp. 60
Figura 17 – MEV das amostras com 10% (m/m) de LKp, (a) 90/10-15kV e (b) 90/10-17,5kV. 62
Figura 18 - MEV das amostras com 20 % (m/m) de LKp, (a) 80/20-15kV e (b) 80/20-17,2kV. 62
Figura 19 – MEV das amostras com 30 % (m/m) de LKp, (a) 70/30-19kV e (b) 70/30-18kV.63
Figura 20 – MEV das amostras com 40% (m/m) de LKp, (a) 60/40-17,4kV e (b) 60/40-19,5kV. 64
Figura 21 – MEV das amostras com 50% (m/m) de LKp: (a) 50/50-18kV e (b) 50/50-19kV. 65
Figura 22 - Distribuição dos diâmetros das fibras referentes às amostras: (a) 90/10-15kV, (b) 80/20-17,2kV e (c) 70/30-18kV. 66
Figura 23 - Distribuição dos diâmetros das fibras referentes às amostras: (a) 60/40-17,4kV e (b) 60/40-19,5kV. 66
Figura 24 - Distribuição dos diâmetros das fibras referentes às amostras: (a) 50/50-18kV e (b)

50/50-19kV. 66
Figura 25 - Curvas de DSC das amostras: (a) LKp e LK; (b) PAN ; (c,d) mantas de PAN/LKp. 68
Figura 26 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG da PAN e LKp. 70
Figura 27 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG das mantas de PAN/LKp eletrofiadas. 71
Figura 28- MEV das mantas estabilizadas referentes às amostras E1 a E8. 74
Figura 29 - Histograma de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras das amostras (a) E1, (b) E2, (c) E3 e (d) E4, após a estabilização termo-oxidativa. 76
Figura 30 - Histograma de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras das amostras (a) E5, (b) E6, (c) E7 e (d) E8, após a estabilização termo-oxidativa. 76
Figura 31 - Curvas de DSC das mantas a) com 10% de LKp; b) com 50% LKp e c) região do pico exotérmico das amostras referentes aos experimentos E3, E4 e E7após processo de estabilização termo-oxidativa. 77
Figura 32 - Espectros FT-IR das mantas de PAN/LKp estabilizadas. 79
Figura 33 - Índices de ciclização das amostras calculados por DSC e FT-IR. 81
Figura 34 - Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variáveis teor de LKp e taxa de aquecimento. 84
Figura 35 - Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variáveis taxa de aquecimento e temperatura. 85
Figura 36 - Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variáveis teor de lignina e temperatura 85
Figura 37 - Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variáveis taxa de aquecimento e temperatura 87
Figura 38- Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variáveis teor de LKp e temperatura 88
Figura 39- Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variaveis taxa de aquecimento e teor de LKp 88
Figura 40 - Curvas de TGA das mantas de PAN/LKp, após a estabilização termo-oxidativa.. 89
Figura 41 - Curvas DTG das mantas de PAN/LKp, após a estabilização termo-oxidativa. 89
Figura 42- MEV das mantas E3 carbonizadas e histograma da distribuição dos diâmetros. ... 91
Figura 43- MEV das mantas E4 carbonizadas e histograma da distribuição dos diâmetros. ... 91
Figura 44- MEV das mantas E7 carbonizadas e histograma da distribuição dos diâmetros. ... 92
Figura 45- MEV das mantas E8 carbonizadas e histograma da distribuição dos diâmetros. ... 92
Figura 46- Espectros FT-IR da manta eletrofiada com 10% m/m de LKp, mantas referentes aos

experimentos de estabilização E3 e E4; e mantas E3 e E4 carbonizadas. 94
Figura 47- Espectros FT-IR da manta eletrofiada com 50% m/m de LKp, mantas referentes aos experimentos de estabilização E7 e E8; e mantas E7 e E8 carbonizadas. 94
Figura 48- Espectros de espalhamento Raman das mantas de carbono. 95
Figura 49- Valores de ID/IG e do tamanho de cristalito (La) das amostras carbonizadas, calculados a partir das equações de Knight e White (a) e Cançado (b). 98
Figura 50- Difratogramas da raios X das amostras E3, E4, E7 e E8 carbonizadas 99
Figura 51- Condutividade elétrica das mantas carbonizadas 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades dos diferentes materiais carbonosos: CNF, SWCNT, MWCNT e FC.23
Tabela 2- Propriedades físico-químicas da poliacrilonitrila. 26
Tabela 3- Tipos de lignina e suas propriedades físico-químicas. 28
Tabela 4 - Parâmetros iniciais utilizados para a eletrofiação das mantas de PAN/LKp. 48
Tabela 5 - Matriz Experimental para o estudo da estabilização termo-oxidativa das mantas eletrofiadas de PAN/LKp. 49
Tabela 6 – Diâmetro médio (Dm) das fibras de PAN/LKp com 10 a 50% (m/m) de lignina... 65
Tabela 7 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) das mantas eletrofiadas de PAN/LKp; entalpia do pico exotérmico(ΔH) e temperatura de ciclização (T_2). 68
Tabela 8 - Valores de temperaturas de início de degradação (T_d) e suas respectivas perdas de massa (M) e massa residual (R) para a PAN e LKp. 70
Tabela 9- Valores de temperatura de degradação, perdas de massa e massa residual das mantas de PAN/LKp. 72
Tabela 10 - Diâmetro médio das fibras e perda de massa após a estabilização termo-oxidativa. 75
Tabela 11- valores de entalpia (ΔH), temperatura inicial (Ts) e temperatura máxima do pico exotérmico (Tp). 78
Tabela 12- Índices de ciclização calculados para as amostras estabilizadas. 81
Tabela 13 - Análise de variância para o processo de estabilização térmica oxidativa com a variável obtida via DSC. 82
Tabela 14 -Análise de variância para o processo de estabilização termo-oxidativa em relação à variável resposta obtida via FT-IR (intensidade da banda em 1600 cm^{-1}). 86
Tabela 15 - Valores de temperatura de degradação (T_d), perda de massa (M) e massa residual (R) das mantas de PAN/LKp, após a estabilização termo-oxidativa. 90
Tabela 16 - Diâmetro médio (Dm) das fibras e perda de massa após carbonização. 92
Tabela 17 - Parâmetros das bandas D e G, La e as correspondentes intensidades relativas I_D/I_G, I_G/I_D e A_D/A_G das mantas carbonizadas. 97
Tabela 18 - Parâmetros das bandas referentes aos planos (002) e (100) e valores da distância interplanar (d002), cristalinidade (Xc), altura do empilhamento (Lc) e tamanho do cristalito (La) da amostra do material carbonizado. 100
Tabela 19 - Valores de condutividade elétrica média das mantas carbonizadas. 102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CF	"*carbon fibers"* Fibras de carbono
CNF	"*carbon nanofibers"* Nanofibras de carbono
Dm	Diâmetro médio
d002	Distância interplanar
DMF	N,N-Dimetilformamida
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	Largura da banda a meia altura
G	Guaiacila
H – P	Hidroxifenila
IC	Índice de ciclização
ID	Área ou intensidade da banda D (espectro Raman)
IG	Área ou intensidade da banda G (espectro Raman)
La	Tamanho do cristalito na direção do eixo α
Lc	Altura do empilhamento
LK	Lignina Kraft
LKp	Lignina Kraft purificada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$\bar{M}n$	Massa molar numérica média
$\bar{M}w$	Massa molar ponderal média
MWCNT	"*multiple-walled carbon nanotubes*" Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
PAN	Poliacrilonitrila
PDI	Polidispersão
S	Siringila
SWCNT	"*single-walled carbon nanotubes"* Nanotubos de carbono de parede simples
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
Xc	Cristalinidade (%)
ΔH	Variação de entalpia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18

1.1 OBJETIVOS 20

2 REVISÃO DA LITERATURA 21

2.1 NANOMATERIAIS E NANOFIBRAS DE CARBONO 21

2.2 POLIACRILONITRILA 24

2.3 LIGNINA 26

2.4 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO 35

2.5 PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO 38

3 MATERIAIS E MÉTODOS 46

3.1 MATERIAIS 46

3.2 METODOLOGIA 46

3.2.1 Purificação da lignina 47

3.2.2 Preparo da solução para eletrofiação 47

3.2.3 Processo de eletrofiação 47

3.2.4 Estabilização térmica 49

3.2.5 Caracterização das mantas 50

3.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura 50

3.2.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) 51

3.2.5.3 Análise termogravimétrica (TGA) 52

3.2.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 52

3.2.6 Carbonização 53

3.2.7 Caracterização das mantas carbonizadas 54

3.2.7.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier 54

3.2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura 54

3.2.7.3 Espectroscopia Raman 55

3.2.7.4 Difração de raios X 56

3.2.7.5 Espectroscopia de Impedância 57

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 59

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS ELETROFIADAS 59

4.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier 59
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura 61
4.1.3 Calorimetria exploratória diferencial 67
4.1.4 Análise termogravimétrica 70
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS ESTABILIZADAS 73
4.2.1 Microscopia eletrônica de Varredura 73
4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial 77
4.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier 78
4.2.4 Índice de Ciclização 80
4.2.5 Influência dos parâmetros da termo-oxidação nas mantas de PAN/lignina estabilizadas 82
4.2.5.1 Análise estatística da estabilização termo-oxidativa das mantas por DSC 82
4.2.5.2 Análise estatística das variáveis de processo de estabilização por FT-IR 85
4.2.6 Análise termogravimétrica 89
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS CARBONIZADAS 91
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura 91
4.3.2 FT-IR das mantas carbonizadas 93
4.3.3 Espectroscopia Raman 95
4.3.4 Difração de raios X 98
4.3.5 Espectroscopia de impedância 101
5 CONCLUSÕES **103**
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS **104**
REFERÊNCIAS **105**

1 INTRODUÇÃO

As nanofibras de carbono podem ser obtidas a partir de diferentes precursores, destacando-se o piche (mesofásico e isotrópico) e polímeros naturais ou sintéticos, como o rayon® e a poliacrilonitrila (PAN), pelo uso de variadas técnicas (CAMARGO, 2019; WANG *et al*., 2019). Essas fibras são bastante atraentes para utilização em diversas aplicações avançadas em setores industriais, como o aeroespacial e automobilístico, devido às suas atraentes propriedades, tais como elevadas rigidez e resistência mecânica, aliadas a baixa massa específica. Além de apresentarem significativa proporção de área superficial/volume, graças à presença de porosidade (SOUTO *et al*., 2015; KENRY; LIM, 2017).

A PAN é um polímero derivado do petróleo e é a matéria-prima mais utilizada na obtenção de fibras de carbono, devido ao elevado teor de carbono fixo (45 a 55% em massa) em sua composição. Polímeros à base de PAN se caracterizam por não fundirem, quando aquecidos sem o controle adequado dos parâmetros, sendo observado que o aquecimento acima de 180 ºC pode promover a ciclização dos grupos nitrílicos, com significativa liberação de energia e gases durante a fabricação das fibras de carbono. Nesse caso, a PAN necessita de um aquecimento lento, de modo que a elevação da sua temperatura de transição vítrea ocorra, com o consequente aumento do tempo de processamento e do custo de produção (FLEMING *et al*., 2019)

Nesse tema, deve-se considerar que a PAN é derivada do petróleo, ou seja, de uma fonte não renovável de matéria-prima e que causa um significativo impacto ecologico(FLEMING *et al*., 2019; JAYAWICKRAMAGE *et al*., 2019). Dessa forma, no sentido de diminuir a dependência da produção de fibras de carbono de matérias-primas oriundas do petróleo e contribuir com a inserção do processo de obtenção desse material no conceito de processos mais sustentáveis, o reaproveitamento de resíduos provenientes da fabricação de papel, tais como a lignina Kraft (LK), tem sido considerado em muitos trabalhos de pesquisa (KUMAR, 2019).

A lignina é considerada como um precursor promissor na obtenção de materiais carbonosos de menor custo e de origem renovável, sendo uma macromolécula de grande abundância e com uma estrutura química fenólica rica em carbono (MUSTAFOV *et al*., 2019; LIU *et al*., 2018; JAYAWICKRAMAGE *et al*., 2019). A lignina Kraft é produzida em grandes quantidades, como um subproduto da indústria de papel e celulose (cerca de $50x10^9$ kg, anualmente), sendo prioritariamente utilizada na geração de energia (ADEPALLY, 2019; KUMAR, 2019). Contudo, apesar das visíveis vantagens da utilização da lignina, as fibras

produzidas a partir desse precursor apresentam propriedades mecânicas inferiores, quando comparadas às obtidas com outros precursores de fibras de carbono, por exemplo, a PAN. Além disso, para utilizar a lignina como precursora, essa tem que ser processada por fiação ou então por outro processo, como a eletrofiação. No entanto, a eletrofiação da lignina Kraft tem um grande desafio, devido à sua baixa massa molar e à baixa viscosidade da solução, que resulta em fibras não uniformes e, em muitos casos, a não formação de fibras (ASLANZADEH *et al*., 2017; DING *et al*., 2019). Desta forma, muitos estudos utilizam blendas de PAN/lignina para obter fibras sem defeitos e homogêneas. Nesse escopo, podem ser citados os estudos de Mustafov *et al*. (2019), que utilizaram blendas de PAN/LK, nas razões de 100:0, 50:50, 25:75, 15:85 (m/m), Camargo (2019) que usou blendas 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 (m/m) e Jayawickramage *et al*. (2019), que avaliaram amostras nas proporções 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 (m/m).

A eletrofiação é uma das principais técnicas utilizadas na obtenção de nanomateriais fibrosos, pois é simples e com boa produtividade na obtenção de fibras em escalas micro e nanométricas (0,01-10 µm) (KUMAR, 2019). Este processo também permite a obtenção de estruturas com elevada razão de aspecto (relação área superficial/volume), elevada porosidade; além da possibilidade de produzir fibras com diâmetro, composição e morfologias controladas (OLIVEIRA, 2016; NONATO, 2017). Nesta técnica, a produção de nano ou microfibras ocorre por meio da aplicação de um campo elétrico, utilizando uma solução polimérica, que resulta em uma manta com fibras interconectadas.

A produção de fibras de carbono é realizada em quatro ou cinco etapas, dependendo do tipo de fibra que se deseja obter. Essas etapas são: estiramento, estabilização térmica oxidativa, carbonização (fibras de carbono tipo II, alta resistência à tração) e grafitização (fibras de carbono tipo I, alto módulo), sendo necessário o ajuste dos parâmetros de processamento em cada etapa, dependendo do tipo de polímero utilizado como precursor (ZHANG *et al*, 2021)). Neste processo, a estabilização térmica oxidativa (ou termo-oxidativa) e a carbonização são de grande importância, já que influenciam diretamente nas propriedades das fibras (CAMARGO, 2019; THENMOZHI *et al*., 2017).

A estabilização termo-oxidativa é uma etapa fundamental na obtenção de fibras de carbono e tem por finalidade aumentar a temperatura de transição vítrea (T_g), como também a massa específica da manta polimérica e tornar o polímero termorrígido e infusível, fazendo com que o material não se funda durante a carbonização (SABANTINA *et al*., 2019). A carbonização é realizada em atmosfera inerte, em temperaturas entre 1000 °C e 1500 °C. Já a grafitização utiliza temperaturas mais elevadas, entre 1700 °C e 2500 °C. Em ambas as etapas são

volatilizados os elementos não carbonosos presentes no material, enriquecendo o material em ligações carbono-carbono (SOUTO *et al*., 2015; XUE *et al*., 2019). Nesse processo, a etapa de estabilização termo-oxidativa é considerada a mais cara e demorada de todo o tratamento térmico. Nesse contexto, o presente trabalho foi motivado de ser realizado, buscando contribuir com a otimização da etapa de estabilização termo-oxidativa de mantas de fibras a partir da técnica de eletrofiação, utilizando precursores baseados em blendas de PAN/LK, visando obter mantas de carbono.

Para isso, foi utilizado um planejamento experimental fatorial completo (2^3) e, com o auxílio da análise de variância, foram definidos os parâmetros de maior influência no processo de estabilização termo-oxidativa das mantas eletrofiadas. A partir dessa etapa foi possível definir os melhores parâmetros para o processo de obtenção das mantas de carbono.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal realizar o estudo e a otimização do processo de estabilização termo-oxidativa de mantas eletrofiadas de PAN/LK, por meio da utilização de um planejamento experimental.

Como objetivos específicos têm-se:

- analisar os parâmetros envolvidos no processo de eletrofiação, visando a obtenção de fibras de PAN/LK em escala nanométrica e livre de defeitos.
- caracterizar as mantas de PAN/LK eletrofiadas com relação a seu comportamento térmico, morfologia e estrutura química.
- realizar um estudo sistemático de forma a otimizar a etapa de estabilização termo-oxidativa para a produção de mantas de carbono, utilizando como precursores mantas de PAN/LK;
- realizar a carbonização das mantas de PAN/LK após a otimização da estabilização termo-oxidativa, e;
- caracterizar as mantas de carbono quanto à morfologia, estrutura química e condutividade elétrica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 NANOMATERIAIS E NANOFIBRAS DE CARBONO

A obtenção e o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica vêm atraindo cada vez mais o interesse em pesquisas em todo o mundo. Essa classe de materiais possibilita revolucionar a forma de criação de produtos, assim como também as funcionalidades que podem ser acessadas. Esses materiais são definidos como aqueles que apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, ou seja, abaixo de um determinado tamanho denominado "tamanho crítico", considerado como menor que 100 nm. Dimensão essa onde as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos materiais começam a se manifestar (GAFFET, 2011; MARIANO, 2016).

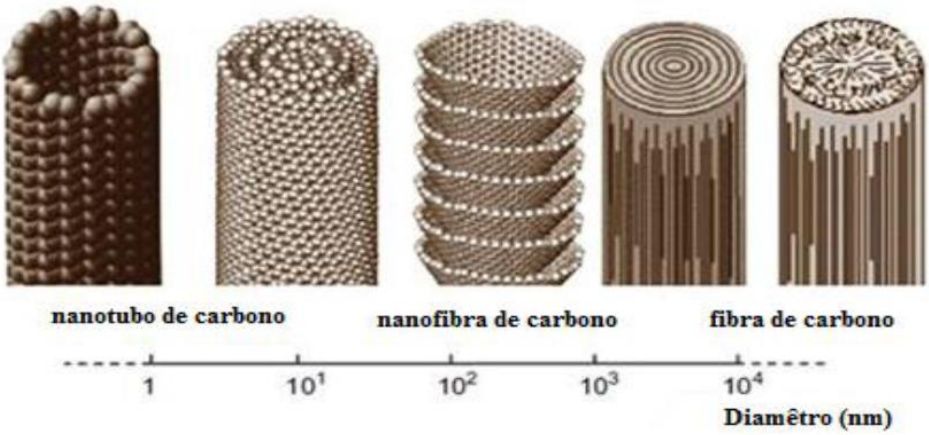
Os nanomateriais geralmente possuem dimensões de até 100 nm, porém, em se tratando das fibras obtidas por eletrofiação estas podem variar de 0,5 a 1,0 μm (BOTERO *et al*., 2018). O emprego de materiais em escala nanométrica é bastante vantajoso, pois quando em tamanho reduzido costumam apresentar maiores dureza, resistência à tração e condutividade elétrica, além de melhor eficiência catalítica e novas propriedades térmicas. Ao diminuir as dimensões de um material para nanômetros, a razão entre área superficial/volume aumenta, havendo maior contribuição dos fenômenos da superfície em suas propriedades, maior funcionalidade de ligações químicas, alterações superficiais (como rugosidade) e a redução no tamanho crítico dos defeitos (DING *et al*., 2016; BARBOZA *et al*., 2018). Por exemplo, a redução do diâmetro das fibras da escala micrométrica para a nanométrica pode resultar em um aumento significativo nas propriedades das fibras, conforme visto por Papkov *et al*. (2013), que ao reduzir o diâmetro das fibras de 2,8 μm para ~100 nm obteve um aumento no módulo de elasticidade (de 0,36 para 48 GPa), tensão maxima (15 para 1750 MPa) e tenacidade (de 0,25 para 605 MPa).

Os nanomateriais podem ser obtidos em inúmeros formatos, como nanofibras, nanoesferas, nanopartículas, nanotubos e nanogéis. Estes podem possuir apenas uma dimensão em escala nanométrica (como no caso de filmes), duas (como os fios e fibras), ou três (como as partículas). Também podem existir em formatos únicos, fundidos, agregados ou aglomerados, possuindo formas esféricas, tubulares e irregulares. Sua fabricação é possível por diversas técnicas, tais como deposição química em fase vapor, eletrofiação, secagem por pulverização, *electrospray*, automontagem de molécula e separação por fases (ALAGARASI, 2011; JEEVANANDAM, 2018; GAFFET, 2011; JIANG *et al*., 2015; DHAKATE *et al*., 2011).

Entre os diferentes tipos de nanomateriais, as nanoestruturas filamentares de carbono são

estruturas em escalas nanométricas, caracterizadas por possuírem diâmetros estreitos com comprimentos longos, elevada área superficial por unidade de massa e pequenos poros. Podem possuir um núcleo oco e serem constituídas por apenas uma camada de grafite ou camadas de grafite dupla empilhadas em paralelo ou em determinado ângulo a partir do eixo da fibra. Essas camadas ainda podem possuir variadas microestruturas, como: *bamboo-like*, paralelo e *cup-stacked*. Essas estruturas filamentares também podem ser compactas, formando as nanofibras. A Figura 1 apresenta as dimensões e morfologia de algumas estruturas nanofilamentares, como os nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e fibras de carbono em escalas nanométrica e micrométrica (ARBAB *et al*., 2017; ORNAGHI, 2018).

Figura 1- Dimensões e morfologia de estruturas nanofilamentares mais comuns.



Fonte: Ornaghi (2018).

As mantas de nanofibras de carbono possuem potencial para diversas aplicações, como em elementos estruturais em compósitos nanoestruturados, membranas para filtração de água ou ar, eletrodos de supercondutores, sensores, na conversão e armazenamento de energia, na detecção de compostos químicos/bioquímicos, em implantes neurológicos e ortopédicos e como ânodo em baterias de lítio. Ainda, podem ser dopadas ou revestidas com nanopartículas para atingir as propriedades desejadas para uma funcionalidade específica (LIU *et al*., 2015; CAMARGO, 2019; BARBOZA *et al*., 2018; STORK *et al*., 2021).

O grau de perfeição estrutural das nanofibras de carbono é um fator que interfere diretamente na resistência mecânica deste material, quando eletrofiado, assim como a quantidade, tamanho e distribuição das imperfeições (KIM *et al*., 2019; SILVA *et al*., 2015). As nanofibras podem possuir propriedades eletroquímicas e mecânicas promissoras, como boas condutividades elétrica e térmica, resistência a altas temperaturas, elevada resistência axial e extrema flexibilidade. Essas propriedades são influenciadas diretamente pelo diâmetro e

morfologia das fibras precursoras e pelos parâmetros utilizados nos processos de tratamento térmico de estabilização térmica oxidativa e carbonização. Porém, mesmo com suas boas propriedades, ainda deixam um pouco a desejar com relação à resistência mecânica, quando comparadas aos nanotubos de carbono, por exemplo. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades das nanofibras de carbono (*carbon nanofibers*, em inglês, CNF), em comparação com os nanotubos de carbono de parede simples (*single-walled carbon nanotubes,* em inglês, SWCNT) e paredes múltiplas (*multiple-walled carbon nanotubes,* em inglês, MWCNT) e com as fibras de carbono (FC) tradicionais (GERGIN *et al*., 2017; XUE *et al*., 2019; ARBAB *et al*., 2017).

Tabela 1- Propriedades dos diferentes materiais carbonosos: CNF, SWCNT, MWCNT e FC.

Propriedades	**CNF**	**SWCNT**	**MWCNT**	**FC**
Diâmetro (nm)	50-200	0,6-0,8	5 - 50	7300
Razão de aspecto	250-2000	100 -10000	100 -10000	440
Massa específica (g/cm^3)	2,0	1,3	1,7	1,7
Condutividade térmica (W/m.K)	1950	3000-6000	3000-6000	20
Módulo de Young (GPa)	240	1500	1000	227
Resistividade elétrica (Ω.cm)	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
Resistência à tração (GPa)	2,9	50 - 500	10 - 60	3,8

Fonte: Ornaghi (2018).

Ainda assim, quando comparadas a outros materiais em escala nanométrica, a condutividade elétrica das nanofibras, quando tratadas termicamente, são similares às dos nanotubos de carbono (1×10^{-4} Ω.cm), do mesmo modo que a condutividade térmica (1950 W/m.K) (ORNAGHI, 2018).

Os materiais mais utilizados como precursores das nanofibras de carbono são o piche, a celulose, a PAN e alguns outros, como o poli(cloreto de vinilideno) e resinas fenólicas. A PAN é o polímero mais amplamente utilizado para esta finalidade, por se tratar de um precursor com a vantagem de apresentar elevado teor de carbono fixo, em comparação a outros materiais. Contudo, a PAN é derivada do petróleo, além de ser uma matéria-prima cara, em relação ao polietileno, por exemplo. Por esses motivos, atualmente, busca-se a substituição desse polímero por outros materiais precursores (MUSTAFOV *et al*., 2019; GINDL-ALTMUTTER *et al*., 2015). Para que seja um bom precursor das fibras de carbono, o material deve possuir boas propriedades viscoelásticas, baixa viscosidade, para que sejam produzidas fibras com distribuição estreita de diâmetros (entre 5 e 10 μm), reações de formação de estruturas grafíticas

(planos de hexágonos), para que se sejam obtidas propriedades adequadas após serem carbonizadas e pouca liberação de gases durante a carbonização, de modo que não haja vazios na microestrutura final das fibras (CULEBRAS *et al*., 2018).

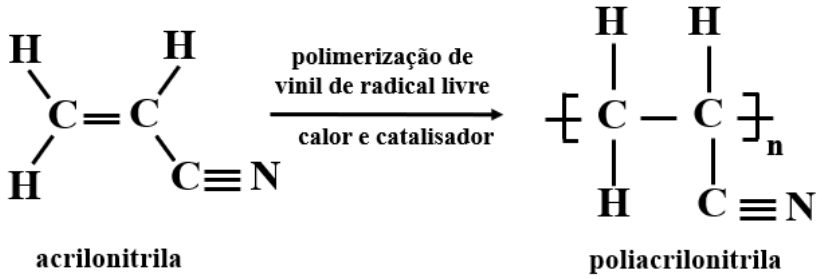
Devido ao grande potencial tecnológico e ampla área de aplicação, diversas pesquisas têm sido realizadas buscando o desenvolvimento ou aprimoramento de técnicas para obtenção de fibras em escala nanométrica, de forma rápida e eficiente. Estas técnicas abrangem desde as mais tradicionais, como pulverização e crescimento em fase vapor até técnicas de fiação direta, como fiação de fundido (*melt spinning*), fiação por sopro (*solution spinning*), fiação por sopro de fundido (*melt blowing*), eletrofiação (*electrospinning*), rotofiação (*centrifugal jet spinning*) e fiação por sopro em solução (*solution blow spining*). Dentre essas técnicas, o processo de eletrofiação vem, cada vez mais, ganhando espaço e se mostrando mais adequado para este fim, já que se trata de uma técnica de fácil operação e de menor custo, além de produzir fibras com diâmetros de dezenas a centenas de nanômetros (LIU *et al*., 2015; ZHANG *et al*., 2016; BARBOZA *et al*., 2018).

A fabricação das nanofibras de carbono por fiação envolve diversas etapas. A primeira é a solubilização do polímero e a fiação das fibras precursoras. A segunda etapa envolve a estabilização termo-oxidativa da manta eletrofiada (realizada em temperaturas entre 200-350 °C), que tem por objetivo principal tornar as fibras infusíveis e, por fim, a última etapa é a carbonização realizada em atmosfera inerte em temperaturas de 800 a 2000 °C (NUNNA *et al*., 2017; ARBAB *et al*., 2017).

2.2 POLIACRILONITRILA

A poliacrilonitrila é um polímero termoplástico sintético, atático e linear, muito conhecido comercialmente e amplamente utilizado em diversos setores industriais, por exemplo, na fabricação de produtos como fibras de carbono, fibras gel, fluídos viscosos e membranas de filtração. Sua estrutura é composta por grupos nitrila altamente polares, que possibilitam a realização de modificações químicas no material, pois estes podem ser oxidados ou reagir com outros grupos fornecendo meios para a produção de novos materiais (CAMARGO *et al*., 2017; SANTOS, 2009). A PAN é obtida a partir da polimerização da acrilonitrila (CH_2CHCN), geralmente por reação em cadeia ou radicais livres (Figura 2) (CAMARGO *et al*., 2017).

Figura 2- Polimerização da acrilonitrila para obtenção da PAN.



Fonte: Adgbola (2020).

O homopolímero PAN raramente é utilizado em aplicações industriais, normalmente são utilizados copolímeros, obtidos a partir da adição de outros monômeros à acrilonitrila. Para aplicações em indústrias têxteis são utilizados, comumente, os ésteres vinílicos, como o acetato de vinila, acrilato de metila e metacrilato de metila. A acrilamida, vinilpirrolidona e ácido itacônico são mais usados em aplicações que envolvem a obtenção de fibras de carbono (EDIE, 1998).

A PAN utilizada como precursor de fibras de carbono possui cerca de 6 a 9% de comonômeros, que diminuem a T_g e afetam a reatividade da estrutura do polímero. Quando utilizados na fabricação de fibras de carbono, os comonômeros têm por função atuar como plastificantes internos, para melhorar a processabilidade, solubilidade e reduzir as interações intermoleculares, para que seja elevada a reatividade do material nas etapas de estabilização termo-oxidativa , ciclização e oxidação das fibras (BRITO Jr. *et al*., 2013). A adição de alguns comonômeros constituídos de grupos ácidos (como ácido acrílico, ácido itacônico e acrilamida) auxiliam na ciclização da cadeia durante o processo de estabilização termo-oxidativa das fibras poliméricas. Essa incorporação resulta em uma melhora nas propriedades da fibra de carbono produzida, melhorando a orientação molecular do precursor e, consequentemente, da fibra resultante (VÉLEZ, 2017; EDIE, 1998).

Atualmente, a PAN é o polímero mais utilizado na obtenção de nanofibras de carbono, já que possui elevada concentração de carbono em sua estrutura (68%), podendo ser facilmente processada por eletrofiação, o que torna sua aplicação mais vantajosa, quando comparada com outros precursores também empregados, como o rayon® e o piche (GOMES, 2018; ROLLO, 2012). Mesmo sendo considerado um polímero termoplástico semicristalino, a PAN não pode ser utilizada em um processo de fiação no estado fundido, porque sua estrutura semicristalina se degrada antes de atingir um estado fundido estável termicamente. Devido a isso, são utilizados processos de fiação via úmida e fiação seca. Em ambos os processos, a PAN é

dissolvida em N,N-dimetilformamida (DMF). No entanto, na fiação via seca, a formação das fibras ocorre a partir da passagem desta solução por fieiras (dispositivo com orifícios), seguida de resfriamento e estiramento. Já na fiação via úmido esta solução passa através de uma fieira imersa em um banho de um não solvente (por exemplo, água) e, então, as fibras são formadas e estiradas (DEL'ARCO Jr., 1997; GOMES, 2018; VÉLEZ, 2017). A Tabela 2 apresenta as principais propriedades físico-químicas da PAN.

Tabela 2- Propriedades físico-químicas da poliacrilonitrila.

Propriedade	**Valor**
Massa molar	50.000 a 100.000 g/mol
Massa específica	1,17 g/cm^3
Calor de fusão	5.021 kJ/mol
Entropia de fusão	8,5x10^{-3} kJ/mol
Temperatura de transição vítrea (T_g)	105 °C
Temperatura de fusão cristalina (T_m)	317 °C
Temperatura de decomposição	175 °C
Capacidade calorífica	0,0302 kJ/K.mol
Constante dielétrica (filme)	4,2
Condutividade térmica	0,26W /mK

Fonte: Santos (2009); Mano *et al*. (2004); Adgbola (2020).

As fibras produzidas a partir da PAN possuem estruturas com combinações de regiões amorfas e cristalinas. Um dos aspectos relevantes na estrutura das fibras de PAN é a presença de vazios na massa da fibra e porosidades, que passam por mudanças significativas quando a fibra é submetida a tensões ou tratamentos térmicos (DEL'ARCO Jr., 1997). A PAN possui também uma grande resistência a solventes, sendo dissolvida por um pequeno número de solventes polares, como a N,N-dimetilformamida, dimetilacetamida, carbonato de etileno, carbonato de propileno, tiocianato de sódio, cloreto de zinco, ácido nítrico e soluções de tiocianeto de amônio e cloreto de zinco (JAYAWICKRAMAGE; FERRARIS, 2019; XUE *et al*., 2019).

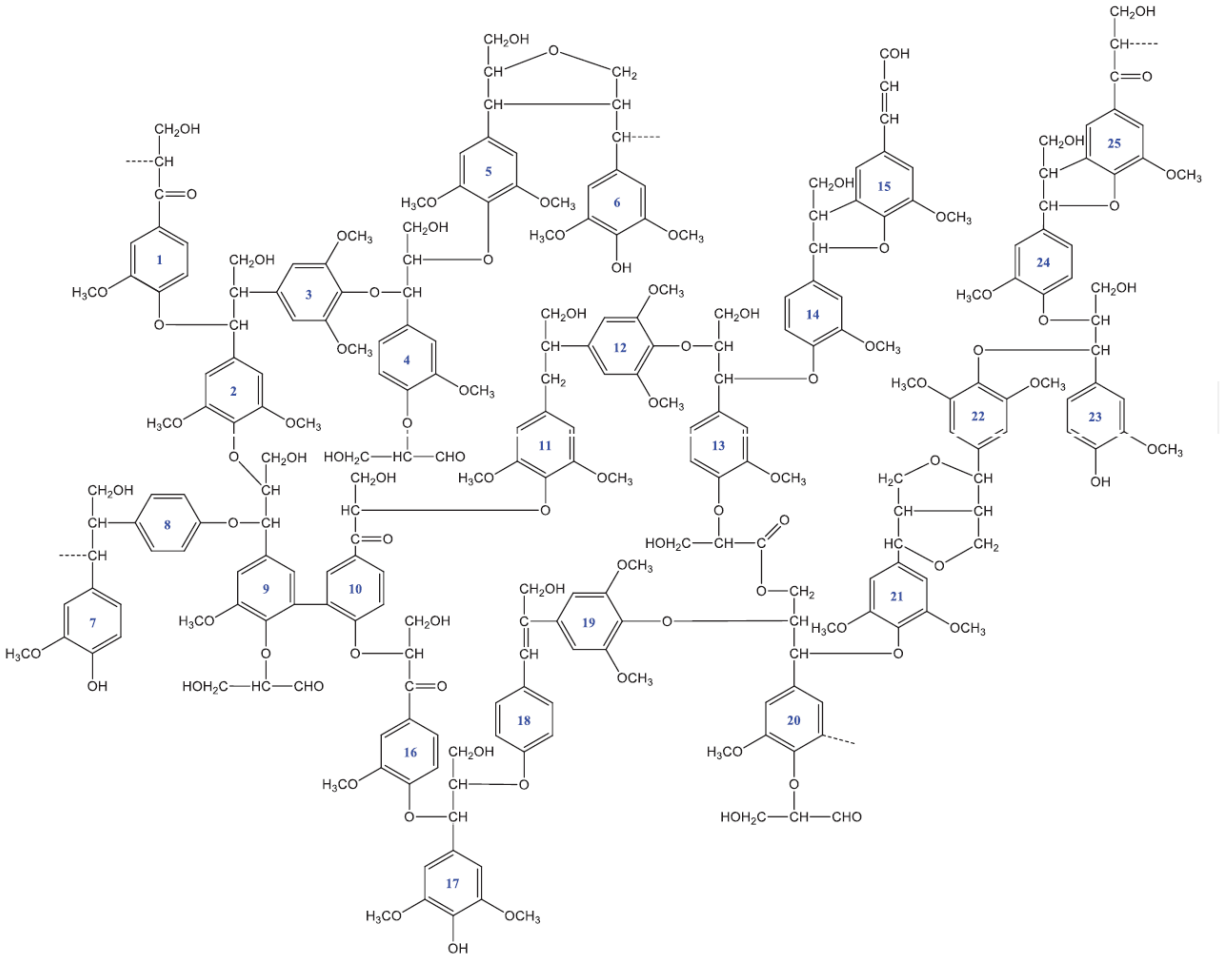
2.3 LIGNINA

2.3.1 Estrutura e propriedades

A lignina é uma biomacromolécula aromática, com estrutura heterogênea e altamente

ramificada, e compõe cerca de 15 a 30% da biomassa em base seca. É encontrada na parede celular de quase todas as espécies vegetais, e tem como função proporcionar rigidez à estrutura das paredes celulares, regular o transporte de água, proteger contra estresses biológicos, além de agir como agente antibacteriano contra microrganismos (FANG *et al*., 2017; KAI *et al*., 2016). Alguns autores consideram essa macromolécula um polímero amorfo, com comportamento termoplástico, por ser constituída de interligações de diferentes unidades de fenilpropano e possuir elevado teor de carbono em sua composição. Entretanto, devido à sua ampla variedade estrutural e irregularidade da cadeia, a definição mais correta para a lignina é de uma macromolécula amorfa, formada por grupos fenilpropanóides, do que definida como um polímero propriamente dito, apesar de ainda ser referida desta forma em trabalhos atuais (KUMAR, 2019; CAMARGO, 2019; OLIVEIRA, 2016). Na Figura 3 é apresentado o modelo da estrutura da lignina.

Figura 3 - Modelo proposto para a estrutura da lignina.



Fonte: adaptado de Bonfatti (2020).

A classificação da lignina é definida de acordo com a espécie vegetal de origem (madeira macia, dura ou de carvalho) ou pelo método utilizado em sua extração (processo alcalino, hidrólise ácida ou básica, organosolv, sulfito, explosão a vapor, enzimático ou processo Kraft). As espécies mais frequentemente utilizadas industrialmente são as de madeira dura ou macia, apesar de haver diversos estudos dedicados à extração e caracterização de lignina de outras espécies de biomassa, como da palha do trigo e do capim-bravo (KLETT, 2017; JAYAWICKRAMAGE; FERRARIS, 2019; DING *et al*., 2016). Fatores como a espécie vegetal de onde a lignina é extraída, clima, tipo de solo e, principalmente, o processo de isolamento utilizado são os responsáveis pela ampla variedade estrutural da lignina, influenciando também em suas propriedades e características. A Tabela 3 mostra algumas propriedades da lignina, tais como a T_g que pode variar amplamente (de 90 a 150 ºC), massa molar numérica média ($\bar{M}\eta$) e índice de polidispersão (PDI=$\bar{M}w/\bar{M}n$) (LAURICHESSE, 2014; GIGLI, 2020).

Tabela 3- Tipos de lignina e suas propriedades físico-químicas.

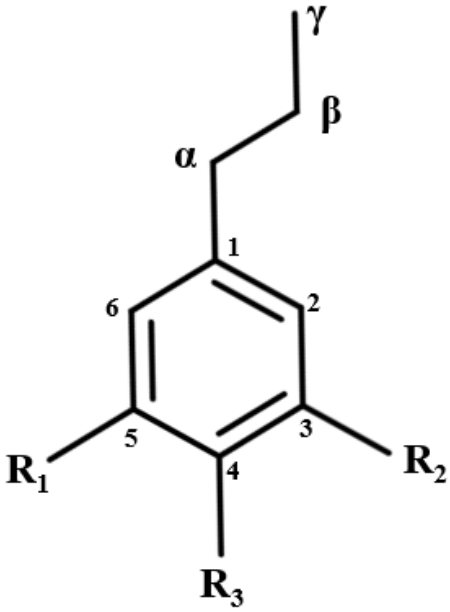
Tipo de lignina	Ligninas com enxofre			Ligninas sem enxofre	
	Kraft	Lignossulfonato		Soda	Organosolv
Matéria-prima	Madeira macia	Madeira macia	Madeira dura	Plantas anuais	Madeira Macia, plantas anuais
Solubilidade	Alcalino, solventes orgânicos altamente polares	Água	Água	Alcalino	Alcali, solventes orgânicos polares
$\bar{M}n$ (g/mol)	1.000 - 3.000	5.000 - 20.000	5.000 - 20.000	800 - 3.000	500 - 5.000
PDI		0004 - 0009	0004-0009	2,5-3,5	2,4 - 6,4
T_g (°C)	140 - 150	130	130	140	90 - 110
T_d (°C)	340 - 370	250 - 260		360-370	390 - 400

Fonte: Gigli, Crestini (2020); Laurichesse (2014); Kai (2016).

A maior parte da massa da lignina é composta por carbono contido em grupos aromáticos (anéis benzênicos funcionalizados), o que a torna a maior fonte renovável de aromaticidade (KLETT, 2017). A lignina é um poliéter polifenólico altamente ramificado, derivada de unidades fenilpropanóides, denominadas C_6C_3 (ou unidades C_9), que consistem em um anel aromático e uma cadeia lateral (parte alifática) (Figura 4). O carbono da cadeia alifática C_3

ligado ao anel benzênico é designado de α e os demais átomos de carbono de β e γ. O anel aromático é denominado de acordo com seus substituintes e a numeração inicia-se pelo carbono ligado à cadeia alifática (SALIBA, 2001).

Figura 4 - Unidade básica da lignina.

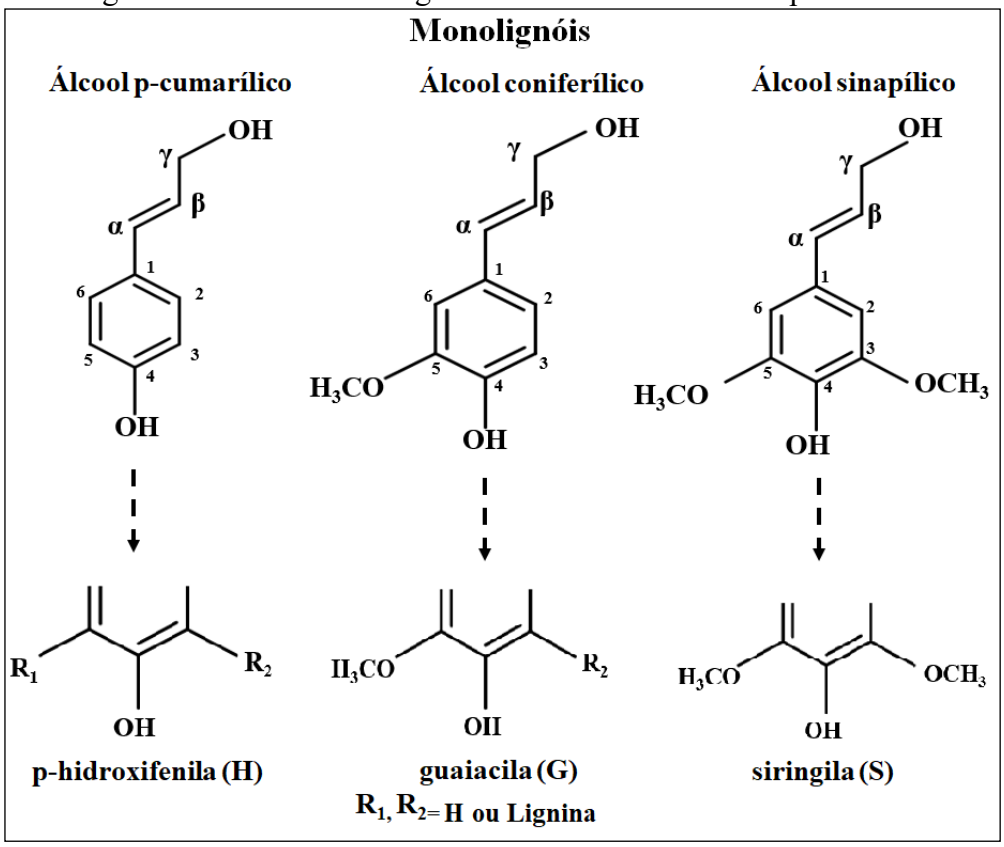


	R_1	R_2	R_3
Guaiacila (G)	H_3CO		OH
Siringuila (S)	H_3CO	OCH_3	OH
p-Hidroxifenila (H)			OH

Fonte: adaptado de Saliba (2001).

As unidades fenilpropano presentes na estrutura da lignina (*p-hidroxifenila* (H), *guaiacila* (G) e *siringila* (S)) são originárias da polimerização enzimática de três precursores de álcoois aromáticos (monolignóis): álcoois *p-cumarílico, coniferílico* e *sinapílico*, respectivamente. Estruturalmente podem ser diferenciados pela presença ou ausência de grupos metoxilas (OCH_3) (Figura 5) (FANG *et al*., 2017; SOUTO, 2015). A estrutura da *p-hidroxifenila* é formada por álcool fenólico e não possui nenhum grupo metoxila. A unidade *guaiacila* (G) consiste em um grupo metoxila ligado na posição meta e a unidade *siringila* (S) tem grupos metoxilas ligados na posição C_5 das unidades (G) (ADEPALLY, 2019). Estas unidades são ligadas entre si por ligações éter, por meio do oxigênio do grupo hidroxila do anel fenólico e ligações diretas C-C (ditas de condensação). A maior parte das ligações da lignina são do tipo éter, nomeadas β-O-4 e α-O-4 (POURSORKHABI, 2020).

Figura 5- Precursores da lignina e suas estruturas correspondentes.



Fonte: Laurichesse (2014).

Dependendo da espécie vegetal de origem, a presença destas unidades na estrutura pode variar. A lignina oriunda de madeira dura apresenta comumente unidades de G e S, podendo apresentar também alguns traços de H. A lignina de madeira macia tem principalmente unidades G, com pouquíssimos níveis de unidade H; enquanto as ligninas de gramíneas são constituídas de unidades G e S em níveis aproximados e maior número de unidades H nas dicotiledôneas (LAURICHESSE, 2013; FRANK *et al*., 2014; CAMARGO, 2019).

Segundo Figueiredo (2018), a utilização da lignina na obtenção de outros produtos é propícia, devido à sua capacidade de agir como antioxidante, antifúngico e antimicrobiano, estar disponível em grandes quantidades como subprodutos de resíduos industriais, ser biodegradável, possuir neutralidade em CO_2, possuir capacidade de absorver radiação ultravioleta e propriedades retardantes de fogo. Devido a isso, essa macromolécula é adequada na preparação de bio-óleos, adesivos, aglutinantes, na preparação de carvão ativado, vanilina, asfalto, misturadores de concreto, fenol e seus derivados, benzeno, tolueno, xileno, biocombustível após desciclização, resinas epóxis, polímeros condutores e antioxidantes. Dentre todas as aplicações citadas, seu uso vem sendo também muito estudado na obtenção de nanomateriais (ADEPALLY 2019; JAYAWICKRAMAGE; FERRARIS, 2019; JIANG *et al*., 2018; GINDL-ALTMUTTER *et al*., 2015). Além disso, a lignina ainda pode ser

despolimerizada utilizado catalisadores ou enzimas em subunidades menores para conversão em produtos químicos (KLETT, 2017).

Mais possibilidades de aplicações da lignina podem ser alcançadas realizando a melhora da interação da lignina com outros materiais poliméricos. Essa alteração pode ser feita por meio da modificação química da lignina com grupos hidrofóbicos apropriados, como butirato, hidroxipropil e etil, ou a partir da formação de copolímeros (DOHERTY *et al*., 2011).

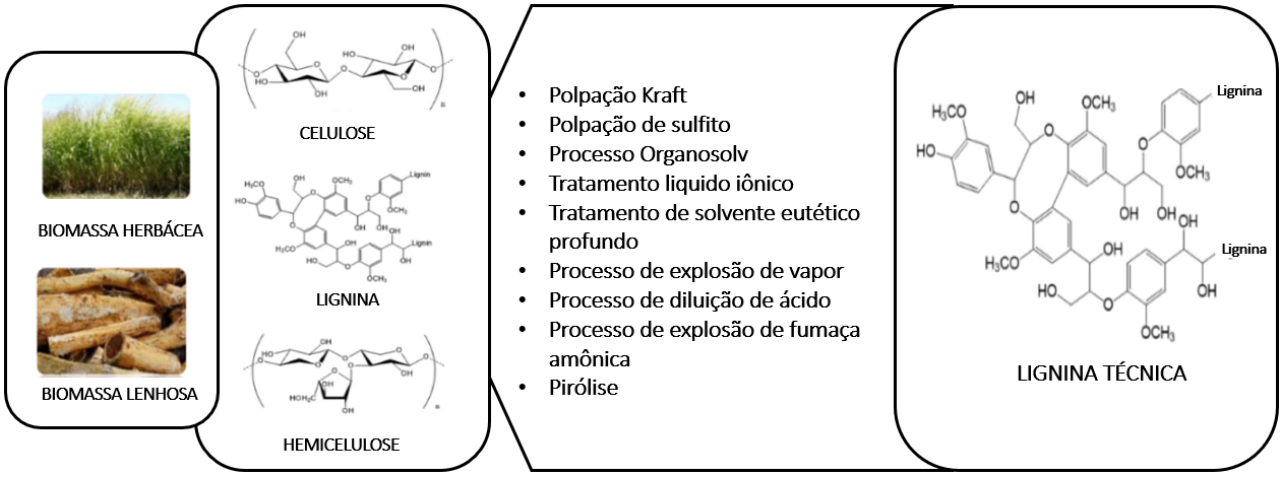
O elevado teor de carbono na sua estrutura e a ampla disponibilidade tornam a lignina um material relativamente adequado e vantajoso para ser utilizado como precursor de fibras de carbono. Entretanto, a sua fragilidade e incompatibilidade com outros polímeros tornam-se um empecilho para seu emprego na produção de materiais de alto desempenho. Nesse cenário, as estratégias expostas na literatura para solucionar esse problema envolvem a modificação química da lignina ou a formação de blendas com outros polímeros (KAI *et al*., 2016).

A vasta variedade estrutural das ligninas resultantes de diferentes espécies de plantas e métodos de extração são também, em parte, consideradas desvantagens de sua aplicação na obtenção de fibras de carbono. Entretanto, este fato pode ser contornado pela possibilidade do ajuste da estrutura pretendida pelo uso de espécies de plantas pré-selecionadas, assim como técnicas específicas para sua extração (FANG *et al*., 2015). Mesmo sendo objeto de estudo em diversas pesquisas, algumas características das fibras de carbono produzidas a partir da lignina as tornam inferiores às produzidas a partir da PAN, como por exemplo, as propriedades mecânicas. Além disso, como consequência da baixa massa molar da lignina e sua baixa viscosidade em solução, tem-se ainda o desafio da obtenção de fibras uniformes e sem a presença de defeitos, o que pode ser uma vantagem, no caso de uso como materiais ativados (FANG *et al*., 2017).

2.3.2 Método de extração

Na natureza, a lignina é um polímero fenólico amorfo, que é ramificado aleatoriamente e reticulado com celulose e hemicelulose e, para que seja utilizada, é necessário fazer o seu isolamento a partir da biomassa, recebendo o nome de lignina técnica. A Figura 6 ilustra alguns dos processos empregados na extração das ligninas técnicas, a partir de biomassas lignocelulósicas (YU, KIM, 2020).

Figura 6- Processos de extração da lignina.



Fonte: Adaptado de Yu, Kim (2020).

Várias técnicas são utilizadas na extração da lignina, inicialmente com o principal propósito de recuperação da celulose, devido à sua maior utilização, como por exemplo, na fabricação de papel e etanol celulósico. A lignina geralmente é gerada como um subproduto desses processos e, atualmente, vem sendo reaproveitada na fabricação de alguns produtos, mas ainda grande quantidade dela é queimada para a geração de energia ou descartada como resíduo. Os métodos de extração da lignina são denominados como "processos de polpação" e classificados em três categorias: mecânica, organosolv e alcalina (ou polpação ácida) (KLETT, 2017).

A polpação mecânica é a forma mais antiga conhecida. Esse processo utiliza energia mecânica para enfraquecer e libertar as fibras de celulose da biomassa. Nesse caso, a madeira é descascada e, posteriormente, triturada com rebolos abrasivos, depois a mistura resultante é suspensa em água para formar uma polpa. Os rendimentos deste processo são relativamente elevados (cerca de 95%), entretanto a polpa gerada contém uma quantidade significativa de lignina e as fibras resultantes são muito menores que as obtidas em outros métodos, além de que neste processo de polpação não é possível realizar a separação da lignina (KLETT, 2017).

O processo organosolv é utilizado apenas em escala laboratorial, onde é utilizado um solvente orgânico, como etanol, etilenoglicol, acetona, tetrahidrofurano ou γ-valerolactona, para dissolver a lignina e a hemicelulose da celulose na biomassa. A lignina obtida neste processo possui um grau maior de pureza do que as obtidas em outros métodos de polpação, uma vez que a lignina é separada da celulose de forma eficiente. Nesse caso, a lignina é livre de enxofre e possui até 0,3 % de nitrogênio em sua composição. A produção em larga escala de lignina organosolv é esperada dos setores emergentes de etanol celulósico, oferecendo

oportunidades para valorização da lignina (YU, KIM, 2020). Entretanto, é um processo muito mais caro, quando comparado aos outros para ser comercialmente viável (KAI, 2016; ZAKZESKI *et al*., 2010; KLETT, 2017).

A polpação alcalina é uma das formas mais simples de extração da lignina e de uso comercial e sua produção contribui com cerca de 5-10% da produção total de celulose ao nível mundial. A matéria-prima de biomassa (geralmente palha de trigo ou bagaço) é tratada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio em temperaturas entre 150 e 200 ºC. Esse processo é bastante utilizado em escala industrial e a não utilização de enxofre na extração é considerada como sua principal vantagem. A lignina obtida é, portanto, livre de enxofre e possui cerca de 0,2 a 1,0% de nitrogênio (KAI, 2016; KLETT, 2017).

A polpação ácida ocorre pelo uso de sulfitos, onde a madeira é digerida em ácido sulfuroso a temperaturas entre 120 e 180 °C durante 1-5 horas, com pH entre 1,5 e 5. As ligninas isoladas pelo processo sulfito são denominadas de lignossulfonatos, pois como resultado do uso de ácidos ocorre a sulfonação da lignina, com a adição de grupos sulfônicos aos carbonos da estrutura, elevando seu teor de enxofre (4-8%, em massa). Esse processo torna a lignina solúvel em água em uma ampla faixa de pH, propiciando sua aplicação em um nicho de mercado específico, que vem apresentando um crescimento sólido, como por exemplo, na utilização como dispersantes, floculantes, aditivos para concreto e compósitos (KLETT, 2017; JINGJING, 2011; YU, KIM, 2020).

O processo Kraft é o principal processo de polpação química, sendo responsável por 85% da produção total de lignina no mundo. Este processo ocorre em pH elevado pelo uso de hidróxido de sódio e sulfato de sódio e cerca de 90-95% da lignina são dissolvidos no licor negro. Comumente, a lignina Kraft é precipitada e recuperada do licor negro pela adição de agentes acidificantes, como ácido mineral (por exemplo, o ácido sulfúrico) ou dióxido de carbono, seguido por filtração, lavagem e secagem. Aproximadamente 630.000 toneladas de lignina Kraft são produzidas anualmente, e a maior parte dessa lignina é queimada para a geração de calor, resultando em utilização de baixo valor agregado (YU, KIM, 2020).

Os métodos de extração mais aplicados para o isolamento da lignina são os processos Kraft e organosolv (KUMAR, 2019; DING *et al*., 2016). Os métodos de extração empregados industrialmente não permitem a obtenção da lignina em sua forma nativa, devido às modificações estruturais causadas como resultado dos procedimentos de isolamento químico (SOUTO *et al*., 2015; KLETT, 2017). No processo Kraft, o sulfato empregado causa modificações na distribuição de massa molar, composição do monômero, reatividade e solubilidade da lignina nativa (MESSMER *et al*., 2017). A massa molar ponderal média da

lignina produzida pelo processo Kraft varia de 1000 a 3000 Da, podendo chegar a 15.000 Da (FIGUEIREDO, 2018). Porém, a lignina de baixo custo advinda do processo Kraft tem propriedades promissoras, como boa estabilidade térmica, biodegradabilidade, atividade antioxidante e boa rigidez. Suas propriedades únicas fizeram com que crescesse o interesse na produção de produtos de maior valor agregado pelo seu uso para aplicação em diversos setores (KAI *et al*., 2016).

No processo Kraft convencional, o processo de deslignificação é realizado em altas temperaturas, onde as aparas de madeira são impregnadas com o licor branco (produtos químicos da polpação baseados em NaOH aquoso e N_2S) e digeridos a 175 °C por algumas horas, ocasionando a quebra da lignina pela clivagem das ligações éter. Os fragmentos da lignina se dissolvem no licor de polpação, liberando, assim, as fibras de celulose destinadas à fabricação de papel (DOHERTY *et al*., 2011; KLETT, 2017). No primeiro estágio do cozimento, na etapa inicial de deslignificação, são dissolvidos cerca de 20% de lignina e carboidratos. Na segunda fase muda-se a cinética, dissolvendo seletivamente cerca de 90% da lignina e uma pequena parcela dos carboidratos. O cozimento é então interrompido, com a continuação da fase final, resultando em uma perda significativa de carboidratos e a remoção da lignina residual, o que pode diminuir a qualidade e rendimento da polpa (BRODIN, 2009).

Desse processo resulta o chamado licor negro, constituído de produtos químicos provenientes da polpação (sulfato e hidróxido de sódio, carbonato de sódio/cálcio, tiossulfato de sódio e metais da madeira), hemicelulose e lignina, sendo então destinado à queima para a geração de energia. Nesse processo, o licor negro é então concentrado por meio de uma série de evaporadores e, em seguida, queimado em uma caldeira. Componentes orgânicos como a lignina, hemicelulose e polissacarídeos são então queimados, enquanto os sais inorgânicos são recuperados, coletados, recausticizados e direcionados novamente à digestão. A queima da lignina pode sustentar as necessidades de energia da indústria produtora de polpa de celulose, com muito pouca ou nenhuma entrada externa (KLETT, 2017).

Cerca de 40 a 50 milhões de toneladas por ano de licor negro são gerados nas indústrias de papel e biorrefinarias, com grande parte desta produção sendo descartada ou utilizada para obtenção de energia na própria indústria de papel. Estima-se que cerca de 7 milhões de toneladas anuais de lignina são queimadas para a geração de energia, mesmo podendo ser um material comercialmente viável e sustentável (JIANG *et al*., 2018; CARDOSO *et al*., 2006; OLIVEIRA, 2016).

Por se tratar de um subproduto da indústria de papel, a lignina Kraft possui grandes quantidades de contaminantes, como sais inorgânicos, oriundos dos produtos químicos da

polpação, metais e água (FANG *et al*., 2015). A quantidade de impurezas é muito elevada para que a lignina seja utilizada em aplicações de maior valor, tais como, na obtenção de fibras obtidas por eletrofiação, devido a isso a purificação da lignina é uma etapa importante na valorização deste abundante material (KLETT, 2017).

Grande parte do sódio presente na lignina Kraft pode ser reduzida por meio da lavagem da lignina em pó com água destilada acidificada, com posterior secagem do material, ou pelo uso de solventes orgânicos, como metanol, acetona e éter dietílico, na realização da purificação e fracionamento (FANG *et al*., 2015). A lignina oriunda do processo Kraft contém de 1,0 a 3,0% de enxofre e cerca de 0,05% de nitrogênio em sua composição (KAI, 2016). Devido à quantidade de enxofre e por ser apenas solúvel em pH 10, a maior parte da lignina comercialmente disponível no mercado é sulfonada para se tornar solúvel em água (FIGUEIREDO, 2018). O enxofre presente é tóxico e em sua maioria está ligado quimicamente à lignina, sendo de difícil remoção, o que pode causar problemas de odores, quanto esta é submetida a tratamentos térmicos (COMPERE *et al*., 2001; FANG *et al*., 2015).

Devido à complexidade e rendimento dos demais processos, a lignina obtida pelo método Kraft é, segundo estudos, a mais conveniente para uso como precursor de fibras de carbono, pois apresenta em sua composição maior teor de carbono, além de estar disponível comercialmente em grandes quantidades, o que a torna uma alternativa renovável e potencialmente econômica (OLSSON *et al*., 2015).

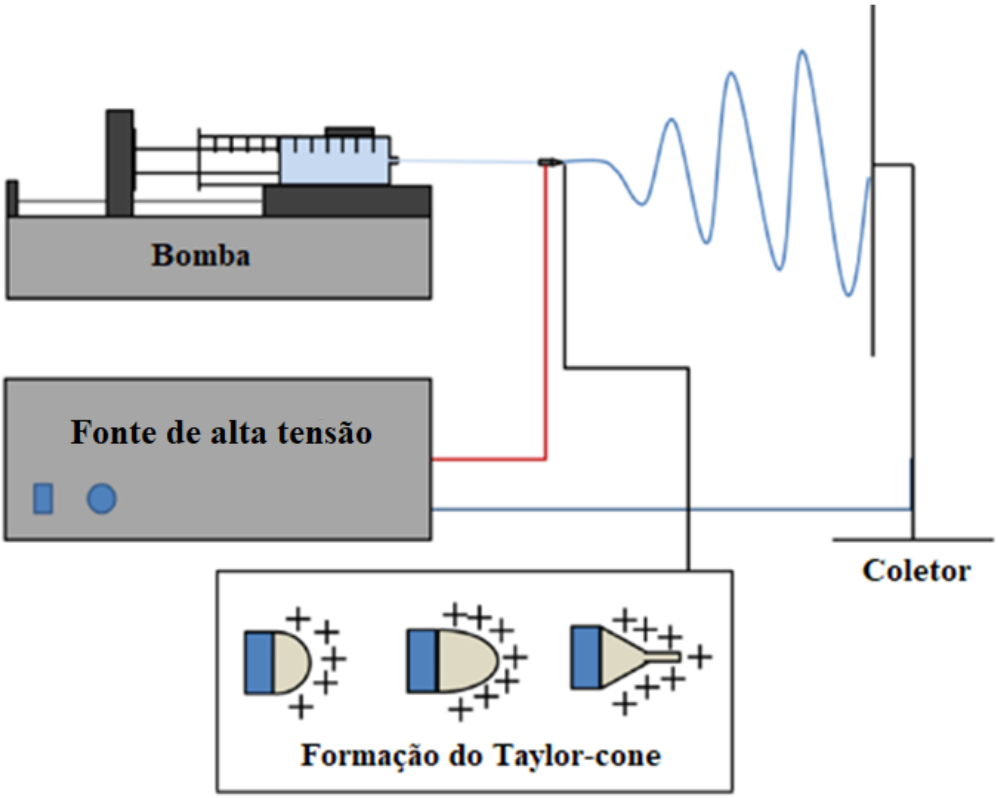
2.4 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

O processo de eletrofiação começou a ser muito estudado a partir de 1980, e resulta na formação de fibras com diâmetros que podem variar de micrometros até nanômetros e que podem ser utilizadas na área da nanotecnologia (VASS *et al*., 2020; CAMARGO *et al*., 2017). A eletrofiação fornece uma maneira direta de produzir fibras poliméricas longas com diâmetros na faixa de 40 a 2.000 nm (RENEKER *et al.*, 1996).

A eletrofiação baseia-se na formação de um jato de uma solução polimérica, que é formado a partir de uma gota formada na extremidade do capilar, devido à ação de um campo elétrico. Um sistema típico de eletrofiação pode ser visto na Figura 7. Este sistema consiste em uma fonte de alta tensão, uma seringa que contém a solução polimérica, uma agulha que é conectada à uma fonte de alta tensão (eletrodo positivo), uma bomba dosadora que controla a vazão de saída da solução polimérica e de um coletor aterrado (eletrodo negativo), onde ocorre a deposição da manta eletrofiada. Alguns sistemas ainda podem apresentar variações como, por

exemplo, a utilização de fontes de tensão AC e/ou DC, e a substituição da bomba dosadora por um fluxo de gás ou controlado somente pela ação da gravidade sobre a solução na seringa (SIMÕES, 2019; CAMARGO *et al*., 2017; JIANG *et al*., 2015).

Figura 7- Ilustração de um sistema utilizado para eletrofiação.



Fonte: Adaptado de Vass *et al*. (2020).

No processo de eletrofiação, um campo elétrico (5 – 50 kV) é aplicado entre a agulha e o coletor aterrado, estando estes separados por uma distância denominada de distância de trabalho. A solução polimérica contida na seringa é ejetada sob uma vazão constante, com a formação de uma gota na ponta da agulha, devido à tensão superficial. A repulsão gerada entre as cargas causa a instabilidade do jato, fazendo com que a gota passe da forma esférica à cônica, formando o cone de Taylor. A partir da formação deste cone, a trajetória que o jato percorre da seringa ao coletor pode ser dividido em duas etapas: na primeira etapa ocorre a formação de um jato estável. Na segunda etapa, ocorre a desestabilização deste jato em maior velocidade, o qual passa a se solidificar assumindo a forma cônica e em espiral com movimentos rápidos, similar ao efeito de chicoteamento (*whipping instability*). Conforme o jato afina o solvente é evaporado, formando fibras interconectadas, que são depositadas em um coletor aterrado (IWAKI, 2017). As instabilidades do jato são cruciais para a formação das fibras, sendo que pode resultar na

quebra e na não formação de fibras (AHMED *et al*., 2015).

Os componentes do sistema de eletrofiação estão atrelados a parâmetros que influenciam diretamente na formação da fibra. A variação dos parâmetros do processo e da solução polimérica podem resultar na obtenção de nanofibras de diferentes morfologias. Para se obter fibras de maior qualidade, ou seja, isentas de defeitos, é necessário uma análise e controle rigoroso destes parâmetros, tais como a distância de trabalho, tensão aplicada e fluxo da solução (SIMÕES, 2019; DHAKATE *et al*., 2011; KUMAR, 2019).

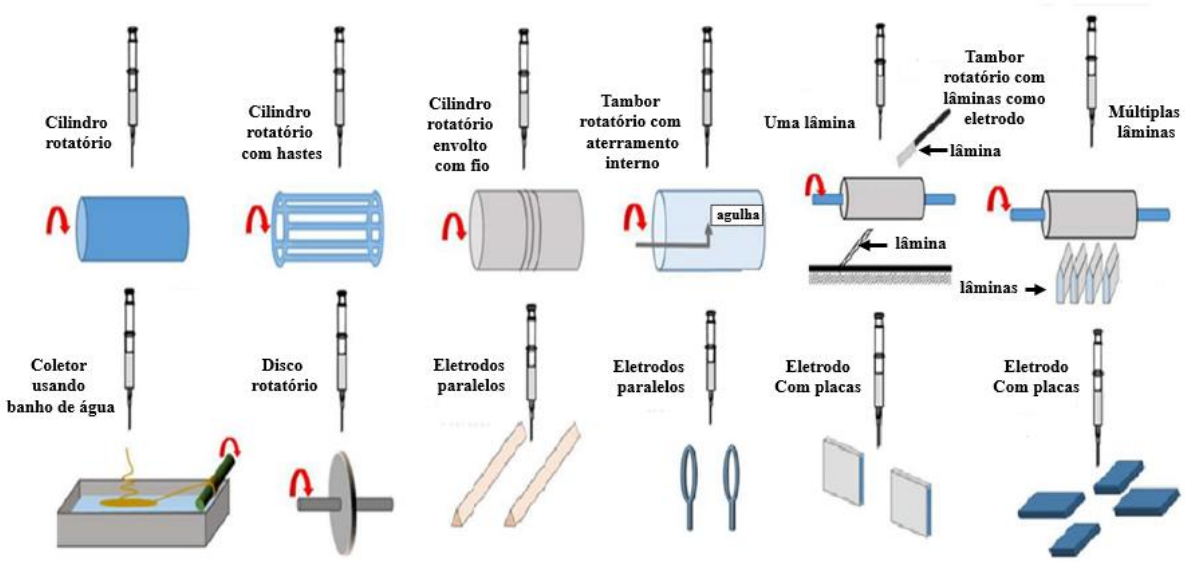
De acordo com Li *et al*. (2016), o aumento do potencial elétrico aplicado resulta na diminuição do diâmetro da fibra, com menor formação de defeitos superficiais. A vazão da solução é também um fator que influencia a morfologia das fibras. O uso de uma baixa vazão de saída da solução resulta em fibras com menores diâmetros e o aumento da vazão favorece a formação de fibras com maiores diâmetros e com a possível formação de grânulos, devido à evaporação inadequada do solvente (ARAUJO, 2015; NASCIMENTO, 2018).

As propriedades da solução utilizada no processo de eletrofiação, como condutividade elétrica, viscosidade e tensão superficial também afetam diretamente as propriedades das nanofibras obtidas (KUMAR, 2019). A concentração de polímero em solução é diretamente proporcional à dimensão da seção transversal da fibra produzida. Entretanto, a utilização de concentrações muito elevadas pode resultar em uma taxa de fluxo instável (LI *et al*., 2016). Uma solução de baixa concentração possui também uma baixa viscosidade, o que faz com que não haja emaranhados de cadeia suficientes para que a fibra seja formada. Nesse caso, ocorre a "eletropulverização", onde pequenas partículas são depositadas no coletor ao invés de fibras (KUMAR, 2019). Em soluções com maior concentração do polímero as cadeias poliméricas estão em maior quantidade e o emaranhamento entre elas permite com que o polímero tenha comportamento viscoelástico apropriado para que que o jato se estabilize e as fibras sejam obtidas (BOTERO *et al*., 2018; LI *et al*., 2016)

Diversos tipos de coletores podem ser utilizados no processo e a sua escolha é crucial para o controle morfológico das amostras. Geralmente, as fibras obtidas possuem orientação aleatória, como resultado do movimento de chicoteamento do jato de eletrofiação. Muitos métodos foram testados para obtenção de nanofibras alinhadas, sendo a modificação do sistema de coleta uma delas. A Figura 8 ilustra os diferentes tipos de coletores que podem ser utilizados na eletrofiação. Na utilização de faixas coletoras podem ser obtidas fibras alinhadas, mas a baixa capacidade de produção torna este processo não vantajoso. A utilização de coletores com formato cilíndrico, tubular, ou na forma de fios ou placas rotativas possibilita a fabricação de fibras flexíveis altamente alinhadas e em maiores quantidades. A distância entre o coletor e a

agulha (distância de trabalho) também pode afetar no resultado obtido, pois a utilização de distâncias muito pequenas leva à incompleta evaporação do solvente e as fibras tendem a ficar coladas no coletor e entre si (LI *et al*., 2016, BARBOZA *et al*., 2018; NASCIMENTO, 2018).

Figura 8 - Principais tipos de coletores utilizados no processo de eletrofiação.



Fonte: Adaptado de Barboza *et al*. (2018).

Além de todos estes parâmetros, de acordo com Araújo (2015), a temperatura ambiente e a umidade do ar também podem interferir na produção das fibras e também precisam ser controladas. O aumento da temperatura causa a redução no diâmetro das fibras e a umidade elevada a formação de poros no material.

2.5 PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO

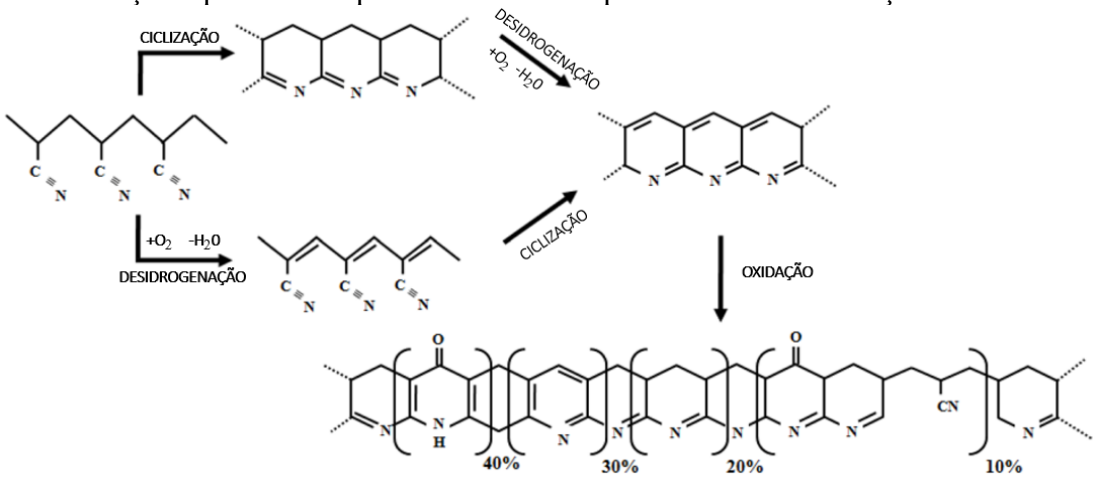
A obtenção de fibras de carbono é realizada por meio de tratamentos térmicos subsequentes à eletrofiação, onde as mantas de fibras poliméricas são convertidas em mantas de fibras de carbono, por meio de reações que resultam em mudanças físicas e químicas no material. Nesse processo, a primeira e mais importante etapa é a estabilização termo-oxidativa, com a presença de alterações em propriedades como coloração, cristalinidade, densidade, resistência à tração, entropia e a cisão da cadeia (formação de grupos carbonilas, carboxilas e peróxido). Esse tratamento tem como principal finalidade tornar as fibras poliméricas infusíveis, para que não se degradem na etapa de carbonização. O processo de estabilização termo-oxidativa exige, portanto, taxas de aquecimento lentas, tornando o processo demorado

(corresponde a cerca de 75-80% da duração total da fabricação das fibras de carbono) e, consequentemente, de alto custo. Do ponto de vista econômico, existe um grande interesse em otimizar o tratamento térmico. Frequentemente, é realizado em temperaturas de 150 a 350 °C e sob taxas de aquecimento que variam entre 1 e 5 °C/min (KUMAKAWA, 2010; SABANTINA *et al*., 2018; ARBAB *et al*., 2017; SOULIS *et al*., 2020).

A primeira etapa do processo de estabilização termo-oxidativa é denominada de "pré-estiramento", onde o precursor é aquecido a temperaturas em torno de 180 °C e submetido a tensão constante, de forma a proporcionar uma melhor orientação da cadeia carbônica. A segunda etapa é denominada de "pré-estabilização" e ocorre em temperaturas em torno de 230 °C, em atmosfera oxidante. Nesta fase ocorre um aumento de aproximadamente de 10% na massa específica do material, em atmosfera oxidante. A terceira etapa é conhecida como estabilização ou oxidação, e é realizada entre 260 e 300 °C. O material anelado formado reage com o oxigênio, causando alterações em sua composição química, porém mantendo os anéis. Aqui há também um aumento de cerca de 10% na massa específica do material. Na literatura tornou-se comum denominar como "estabilização oxidativa" os eventos que envolvem a segunda e terceira etapas, que ocorrem em temperaturas entre 200 e 300 °C (DEL'ARCO Jr., 1997).

Na estabilização termo-oxidativa das fibras precursoras de poliacrilonitrila, conforme mostra a Figura 9, a ciclização, desidrogenação e oxidação são consideradas as reações de maior importância. A ocorrência destas reações causa alteração na coloração das fibras de amarelo para marrom e, posteriormente, para preta. A coloração final do material (coloração preta) é devido à formação de uma estrutura condensada de anéis com duplas ligações carbono-carbono (KUMAKAWA, 2010; GERGIN *et al*., 2017; ARBAB *et al*., 2017).

Figura 9 - Reações químicas da poliacrilonitrila no processo de estabilização termo-oxidativa.



Fonte: Adaptado de Camargo (2019).

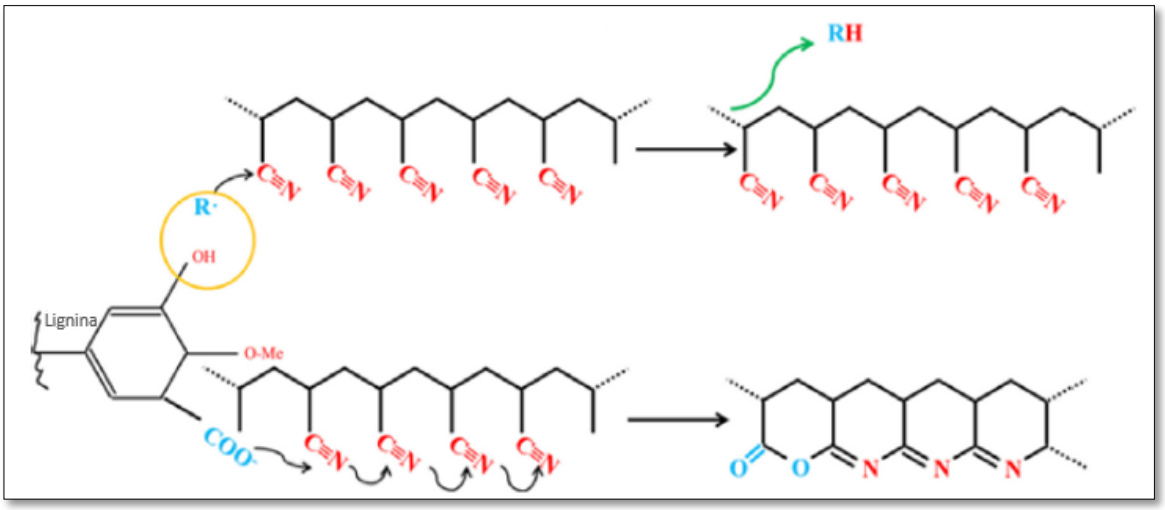
A Figura 9 também ilustra o direcionamento das moléculas durante a estabilização termo-oxidativa, formando uma estrutura cíclica linear que influencia diretamente nas propriedades mecânicas do produto final. O oxigênio introduzido na estrutura na etapa de estabilização termo-oxidativa é fundamental para a ocorrência das reações nas etapas seguintes pois, através desses átomos, é que se inicia a união das cadeias e a formação da estrutura da fibra de carbono. Fibras que exibem menos regiões com ligações cruzadas após a estabilização apresentam também menores níveis de estabilização. Entretanto, uma quantidade suficiente de oxigênio pode ser introduzida na fibra, para que o processo de carbonização ocorra nas etapas seguintes (TERRA, 2021).

A ciclização é uma reação exotérmica de primeira ordem, considerada a reação de maior importância na estabilização termo-oxidativa. Nesta etapa são formadas estruturas ciclizadas, com a formação duplas ligações entre átomos de carbono e nitrogênio, a partir da estrutura da ligação tripla (C≡N em C=N). Os grupos nitrila formam um polímero em escada estável com grupos adjacentes, e isto faz com que o polímero tenha maior resistência em temperaturas elevadas e que haja um melhor rendimento em carbono. Essa reação aumenta a massa específica e rigidez das fibras, além de causar uma mudança em sua coloração (LIU, 2010; NUNNA *et al*., 2017; FRANK *et al*., 2014; CAMARGO, 2019).

A desidrogenação ocorre durante e após a ciclização, promovendo a liberação do hidrogênio na forma de água (H_2O), o que fortalece ainda mais o desenvolvimento das ligações duplas entre átomos de carbono (NUNNA *et al*., 2017; FRANK *et al*., 2014; CAMARGO, 2019). Na etapa da oxidação ocorre o ataque de radicais oxigênio em estruturas já ciclizadas, elevando a estabilidade térmica, infusibilidade das fibras e também aumentando o rendimento de carbono (SOULIS *et al*., 2020).

Na Figura 10 é apresentado um diagrama esquemático do mecanismo de oxidação e ciclização de fibras precursoras derivadas de PAN/lignina durante a estabilização, proposto por Zhang *et al*., 2021.

Figura 10 - Diagrama esquemático do mecanismo de oxidação e ciclização de fibras precursoras derivadas de PAN/lignina durante a estabilização, proposto por Zhang et al., 2021.



Fonte: Adaptado de Zhang *et al*. (2021).

De acordo com Zhang *et al*. (2021), durante a estabilização termo-oxidativa de fibras de PAN/lignina, os grupos contendo oxigênio provenientes da lignina desempenham um papel de grande importância. Em temperatura mais baixa, os grupos com oxigênio atuam como um sequestrador de radicais livres, para diminuir a taxa de ciclização das fibras. Posteriormente, a reação de ciclização iônica desempenha um papel extremamente importante, em temperaturas mais elevadas do processo. Em temperaturas mais altas, o oxigênio da hidroxila da unidade da lignina desencadeia um ataque nucleofílico no átomo de carbono de um grupo nitrila adjacente, induzindo-o a ciclizar. Quando comparado ao processo de estabilização termo-oxidativa das fibras oriundas da poliacrilonitrila, as unidades de lignina na estrutura se mostram benéficas para um comportamento térmico mais otimizado (com energia de ativação mais baixa, processo exotérmico mais moderado e temperatura de liberação de gás mais alta), devido à mudança do mecanismo de reação de radicais livres para o mecanismo de reação iônica, sob a indução de grupos contendo oxigênio na lignina.

As propriedades das fibras de carbono dependem diretamente da orientação das cadeias carbônicas. Para que essas apresentem elevados módulo de elasticidade e tensão de ruptura é necessário que o arranjo do empacotamento apresente pouca quantidade de defeitos. Essa elevada orientação aliada à uma baixa quantidade de defeitos depende fundamentalmente dos parâmetros empregados no processo de conversão do precursor em fibras de carbono (DEL'ARCO Jr., 1997). A mudança no comprimento da fibra durante a estabilização térmica

oxidativa pode ser atribuída à sinergia de retração física, devido à recuperação entrópica durante a estabilização termo-oxidativa, fluência e retração induzida por ciclização, que está ligada às reações de ciclização de grupamentos nitrila (SOULIS *et al*., 2020). Assim, o controle do tensionamento das fibras durante a etapa de estabilização termo-oxidativa é de fundamental importância para evitar a relaxação das cadeias e, como consequência, a perda de orientação durante o processo de formação de ligações cruzadas, que causam alterações físicas e químicas na estrutura das cadeias poliméricas (TERRA, 2021).

Storck *et al*. (2021) estudaram o efeito da fixação de fibras eletrofiadas à base de PAN em substratos metálicos durante a estabilização térmica oxidativa, e verificaram que a fixação das mantas resultou em fibras finas, homogêneas e bem orientadas.

Assim, para a obtenção de fibras de carbono de forma otimizada é necessária a utilização de condições apropriadas de parâmetros, como taxa de aquecimento, tempo de tratamento, temperatura de aquecimento e difusão do oxigênio para cada precursor (DEL'ARCO Jr., 1997).

Na estabilização termo-oxidativa, normalmente os perfis de temperaturas podem ser divididos em isotérmico, aquecimento contínuo, passo a passo, ou suas misturas. A taxa de aquecimento também afeta as propriedades das fibras estabilizadas e carbonizadas (LIU, 2010). No caso das nanofibras, a transferência de calor entre as fibras ocorre rapidamente, devido ao seu diâmetro menor, sendo necessária a utilização de tempos e temperaturas menores e o ajuste cuidadoso dos parâmetros para o processo (SABANTINA *et al*., 2019). Para se obter um bom resultado é primordial a determinação do grau de estabilização termo-oxidativa, monitorando as alterações ao nível molecular ou as propriedades físicas. A mudança dimensional das fibras é um problema recorrente no processo de estabilização termo-oxidativa , o que pode ser evitado tracionando-as e fixando-as para que não ocorra o encolhimento ou flexão das mesmas (SABANTINA *et al*., 2018).

A otimização do processo de estabilização termo-oxidativa pode ser feita de várias maneiras. A mais comumente empregada é apartir da análise da quantidade de oxigênio reagido em função do tempo ou da temperatura. Uma fibra adequadamente estabilizada deve apresentar teor de oxigênio na faixa de 14 a 20%. Sabendo-se que acima desses valores pode ocorrer a deterioração da fibra, com a diminuição das propriedades mecânicas e estruturais (DEL'ARCO Jr., 1997).

O processo de oxidação térmica, por se tratar de um fenômeno exotérmico, pode ser observado por meio das técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Como consequência dos inúmeros processos químicos que ocorrem ao mesmo tempo, os sinais exotérmicos correspondem a grandes quantidades de calor

liberado, o que é notado como picos bastante intensos. As mudanças que ocorrem durante a estabilização termo-oxidativa também podem ser observadas por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e difração de raios X (RAMASUBRAMANIAN, 2013). Técnicas essas que têm se mostrado adequadas para estudar a evolução estrutural das fibras poliméricas durante a estabilização termo-oxidativa (RIBEIRO *et al*., 2015).

A carbonização é a etapa onde finalmente as fibras poliméricas são convertidas em fibras de carbono. Neste ponto ocorre a reticulação e a integração dos segmentos ciclizados, convertendo a estrutura em forma de escada das fibras obtidas na estabilização termo-oxidativa em estrutura grafítica das fibras de carbono. Nessa fase busca-se eliminar todos os átomos com exceção do carbono, fortalecendo as ligações carbono-carbono e aumentando a compactação dos anéis. Essa fase pode ser verificada pelo aumento da massa específica para valores na ordem de 18 a 25%, e atingindo cerca de 92 a 95% de carbono no material (DEL'ARCO Jr., 1997; GERGIN *et al*., 2017; ARBAB *et al*., 2017; CAMARGO, 2019).

Quando as fibras são tratadas termicamente na faixa entre 400 e 500 °C, os grupos hidroxilas sofrem reticulação, enquanto reações de condensação remodelam a estrutura cíclica conhecida como polímero em escada. Posteriormente, ocorrem as reações de desidrogenação (400 – 600 °C), gerando como principais subprodutos moléculas de H_2, CO, CO_2 e CH_4 e desnitrogenação (600 – 1200 °C). Nesta fase voláteis (HCN, H_2O, O_2, H_2, CO, NH_3 e CH_4) e alcatrões são desenvolvidos entre 200 e 1000 °C. Outras reações de condensação ocorrem até 1600 °C, com a formação da fase turbostrática do carbono, que é responsável por conferir a resistência à tração da fibra (VÉLEZ, 2017; XUE *et al*., 2019; PISIPATI, 2015). A fabricação de fibras de elevada resistência mecânica é conduzida em temperaturas de até 1500 °C, já que em uma temperatura mais elevada ocorre a diminuição da resistência à tração, com o aumento linear do módulo elástico (SOULIS *et al*., 2020).

O processo de tratamento térmico das fibras termo-oxidadas pode ser dividido em carbonização e grafitização, sendo que esta última etapa ocorre acima de 2000 °C. A utilização de uma temperatura mais elevada no processo de tratamento térmico faz com que o grau de grafitização da nanofibra aumente, sendo este um fator determinante de suas propriedades físico-químicas e mecânicas (XUE *et al*., 2019; KUMAKAWA, 2010). Segundo Kumar (2019), no caso da lignina, a carbonização ocorre em uma faixa de temperaturas de 600 a 1500 ºC, obtendo-se uma fibra de menor diâmetro e com um maior grau de ordenação estrutural da estrutura carbonosa, conforme são utilizadas temperaturas mais elevadas. Aslanzadeh *et al*. (2017) observaram maior condutividade elétrica em fibras de carbono, à base de lignina, quando

tratadas em temperaturas mais elevadas, ou seja, quando carbonizadas de 600 para 900 ºC.

Com o objetivo de obtenção de fibras de carbono com melhor qualidade, Dai e colaboradores (2018) verificaram o efeito do tratamento com iodo na lignina extraída de resíduos de milho, obtida via hidrólise enzimática e realizaram eletrofiação de PAN/lignina. Os autores verificaram que o tratamento aplicado reduziu o consumo de energia durante a preparação das fibras de carbono de alta resistência e melhorou a resistência à tração uniaxial das nanofbras, quando comparadas com mantas de PAN/lignina sem o tratamento da lignina com iodo.

Cho e colaboradores (2019) realizaram um estudo do efeito da estabilização termo-oxidativa nas propriedades de nanofibras eletrofiadas de lignina/nanocristais de celulose/poli(óxido de etileno) carbonizadas, analisando o rendimento do processo, mudança no diâmetro/distribuição, composição elementar, estrutura interna e resistência à tração em função da temperatura de estabilização termo-oxidativa, taxa de aquecimento e tempo. A partir de um planejamento experimental os autores verificaram que apenas a temperatura influenciava diretamente nas propriedades das fibras obtidas, e que para a obtenção de fibras com maior qualidade é necessária a utilização de temperaturas acima de 280 °C na estabilização.

Zhu e colaboradores (2020) estudaram o processo de modificação da lignina com isoforonediisocianato (IPDI) e dilaurato de butilo de ditina, seguido do fracionamento da lignina, tendo como objetivo a obtenção de fibras de carbono. Esses autores observaram que o processo de modificação e fracionamento aumenta o peso molecular e reduz a heterogeneidade da lignina, proporcionando uma menor perda de carbono das fibras precursoras, mantendo a morfologia das fibras de carbono à base de lignina e melhorando significativamente a área superficial específica e as propriedades de armazenamento de energia.

Mustafov e colaboradores (2019) estudaram o efeito da adição de grafeno (GRP) (1 e 5%) na carbonização de mantas eletrofiadas provenientes de blendas de PAN/lignina (100/0 %m/m; 50/50 % m/m; 25/75 % m/m; 15/85 % m/m), com o objetivo de obter um material de eletrodo para aplicações em biossensores. Os autores observaram que o grafeno melhorou o grau de grafitização das fibras de lignina/PAN tratadas termicamente e que a morfologia das nanofibras foi alterada, com a diminuição do diâmetro das fibras em blendas com maior porcentagem de lignina. Além disso, foi observado que a redução no diâmetro das nanofibras de PAN/lignina/GRP foi diretamente dependente da temperatura de carbonização. O uso de temperaturas mais elevadas resultou em menor diâmetro das fibras.

Zhang e colaboradores (2020) investigaram o efeito de diferentes porcentagens de lignina (0, 10, 20, 30, e 50 % m/m) em blendas com PAN nas etapas de eletrofiação,

estabilização termo-oxidativa e carbonização, avaliando as estruturas superficial e química das fibras de carbono derivados da PAN/lignina. Os autores constataram que o uso de unidades estruturais ricas em oxigênio na lignina foi uma estratégia fácil e eficaz para preparar materiais funcionais de carbono.

PARK e colaboradores (2017) realizaram a eletrofiação de fibras da blenda e copolímero de PAN/lignina, que posteriormente foram estabilizadas termicamente a 250 °C e carbonizadas a 1400 °C, resultando em fibras de carbono com boa qualidade estrutural e química, confirmada por meio da caracterização via FT-IR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de tração.

A estabilização de fibras eletrofiadas de PAN/lignina (nas concentrações de 100/0 % m/m; 90/10 % m/m; 80/20% m/m) foi avaliada por Zhang et al (2021), sob diferentes temperaturas e variadas taxas de aquecimento, com o intuito de revelar os efeitos da unidade estrutural do oxigênio da lignina na reação de oxidação e ciclização das fibras. Este estudo constatou que a lignina auxilia nas reações de estabilização de fibras derivadas de PAN.

Diante do exposto, pode ser constatado que diversos estudos utilizaram blendas de PAN/lignina para eletrofiação e modificações da lignina para posterior obtenção de fibras de carbono. Porém, poucos trabalhos têm sido realizados visando um estudo sistemático do processo de estabilização termo-oxidativa, que é uma das etapas mais importantes na obtenção de fibras de carbono. Portanto, com o objetivo de produzir fibras de carbono com alta qualidade, este trabalho visa realizar um estudo sistemático da estabilização termo-oxidativa de blendas de PAN/lignina Kraft, utilizando para isto um planejamento experimental fatorial completo 2^3, juntamente com o cálculo do índice de ciclização das amostras. Para a verificação da qualidade das fibras produzidas, este estudo fez uso das técnicas de FT-IR, MEV, DSC e TGA (para as mantas eletrofiadas e carbonizadas) e FT-IR, MEV, DRX, espectroscopia de impedância e espectroscopia Raman para as mantas de carbono.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

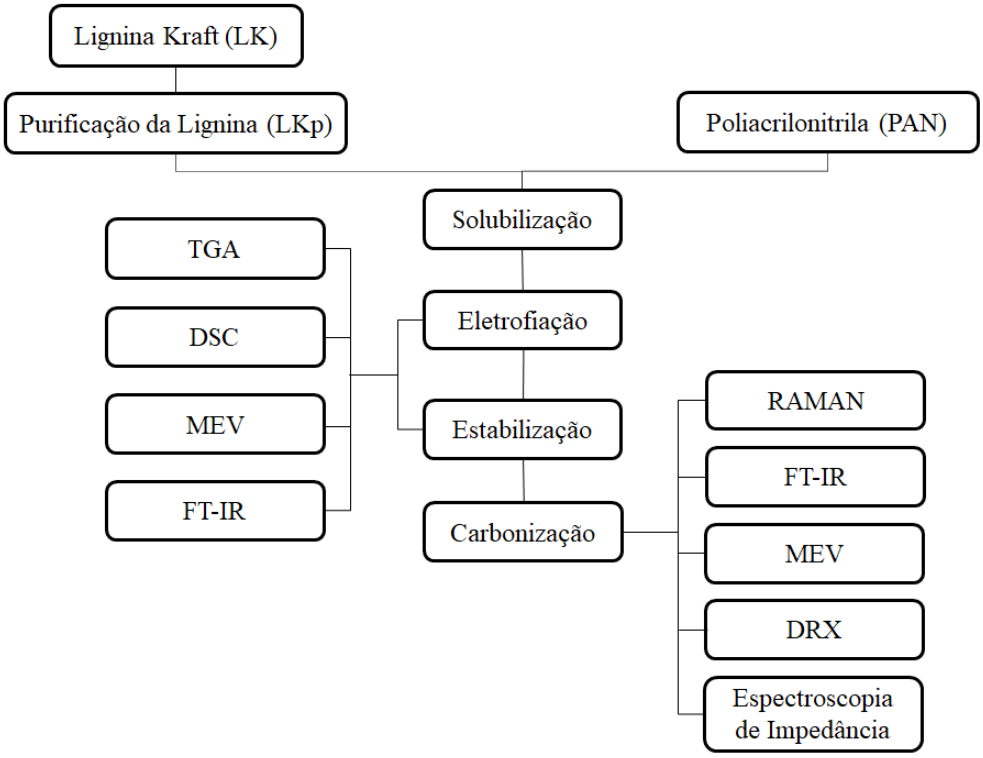
3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram utilizados o polímero poliacrilonitrila (PAN) (PAN, ($\bar{M}n$) = 267.000 gmol^{-1}), fornecido na forma de pó pela empresa Racidi Fibras Company e a macromolécula de lignina (LK) obtida a partir do processo Kraft e lavada com ácido sulfúrico, fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose S.A. O solvente utilizado para o processamento das mantas foi a N,N-dimetilformamida (DMF) com pureza analítica (PA 99%), da empresa Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda.

3.2 METODOLOGIA

Neste trabalho de pesquisa foram realizadas uma série de atividades, visando a execução de um estudo de otimização da estabilização termo-oxidativa de mantas de PAN/LK eletrofiadas, para posterior obtenção de mantas de nanofibras de carbono. A Figura 11 apresenta um fluxograma que mostra as atividades desenvolvidas.

Figura 11- Fluxograma da metodologia utilizada.



Fonte: Autora.

3.2.1 Purificação da lignina

A lignina Kraft, por ser um subproduto da extração da celulose, possui contaminantes prejudiciais para a obtenção de produtos com maior valor agregado. Portanto, no presente estudo, a lignina foi submetida a um processo de purificação para a remoção de impurezas do material, de modo a não prejudicar a qualidade das fibras eletrofiadas. Para isso, foram dissolvidas 100 g de lignina Kraft em 400 g do solvente DMF, com o auxílio de um agitador magnético, durante 4 horas. Posteriormente, com o auxílio de um filtro de malha de aço inoxidável com gramatura de 75 µm, a solução foi filtrada e a fração insolúvel da lignina descartada, correspondendo a cerca de 1% de impurezas (1 g). A solução foi então vertida em água deionizada acidificada com uma solução de ácido nítrico HNO_3 (pH 2,0), para promover a precipitação da lignina. Em seguida, foi realizada a filtração a vácuo para a separação do precipitado, e a lignina filtrada foi lavada com água deionizada acidificada. Após completado o processo de purificação, a lignina foi seca em uma estufa Vacucell, a 45 °C por 42 h. Neste trabalho, a lignina Kraft purificada foi denominada como LKp.

3.2.2 Preparo da solução para eletrofiação

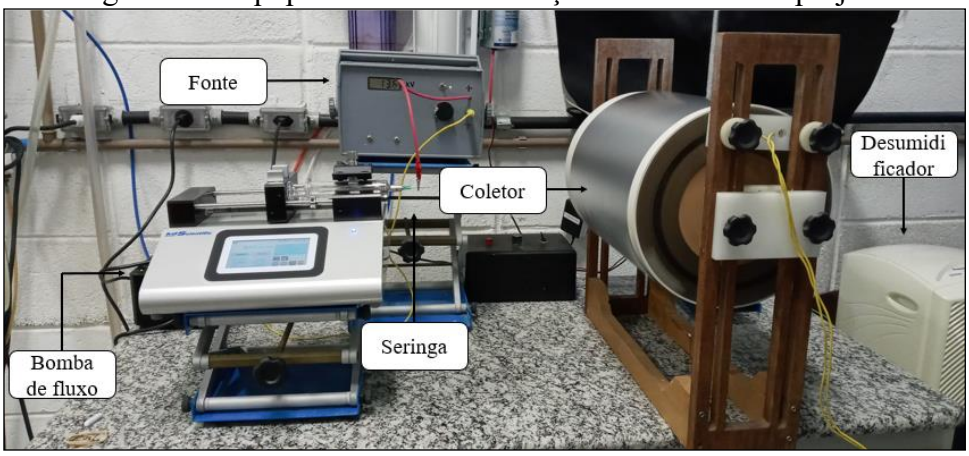
Foram preparadas soluções de PAN/LKp nas proporções de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50%, em massa (m/m), sendo mantida uma quantidade fixa de 15% em massa de sólidos em solução.

No preparo das soluções, inicialmente a PAN foi dissolvida em DMF a 45 °C por 1 h em um erlenmeyer, sob agitação magnética. Posteriormente, foi acrescentada à esta solução a lignina purificada, nas respectivas proporções em massa estabelecidas, permanecendo sob agitação magnética por mais 2 h à temperatura ambiente.

3.2.3 Processo de eletrofiação

O sistema utilizado no processo de eletrofiação, apresentado na Figura 12, é composto por uma fonte de alta tensão da marca Faísca, um cilindro rotativo coletor aterrado, uma bomba dosadora, da marca Kd Scientific e uma seringa de vidro de 20 mL, adaptada com uma agulha de aço inoxidável com diâmetro de 1,0 mm e comprimento de 25 mm.

Figura 12 - Equipamento de eletrofiação utilizado neste projeto.



Fonte: Autora.

Para a determinação dos melhores parâmetros para a eletrofiação de cada blenda, foram testadas variações de tensões elétricas (TE) na faixa de 15 até 19 kV, para avaliação de seu efeito na morfologia e diâmetro das fibras obtidas. Para isso, foram mantidos fixos os outros parâmetros do processo, utilizando-se uma vazão de saída da solução de 0,05 mL/min, distância de trabalho de 10 cm e rotação do cilindro 36±1 rpm. O equipamento de eletrofiação utilizado está alocado no Laboratório de Condicionamentos Ambientais da UNESP, Campus de Guaratinguetá.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados para a eletrofiação das mantas de PAN/LKp.

Tabela 4 - Parâmetros iniciais utilizados para a eletrofiação das mantas de PAN/LKp.

Mantas eletrofiadas	PAN/LKp (% m/m)	Amostra	TE (kV)*
1	90/10	90/10-15kV	15,0
2		90/10-17,5kV	17,5
3	80/20	80/20-15kV	15,0
4		80/20-17,2kV	17,2
5	70/30	70/30-19kV	19,0
6		70/30-18kV	18,0
7	60/40	60/40-19,5kV	19,5
8		60/40-17,4kV	17,4
9	50/50	50/50-19kV	19,0
10		50/50-18kV	18,0

*(TE) = Tensão elétrica

Fonte: Autora.

3.2.4 Estabilização térmica

A estabilização termo-oxidativa é uma etapa de grande importância na obtenção de nanofibras de carbono com boa qualidade. O processo é responsável por tornar as fibras poliméricas infusíveis, para que estas não se fundam durante a etapa de carbonização subsequente. Esta etapa é considerada a mais demorada e, consequentemente, a mais cara do processo de obtenção de fibras de carbono. Quando expostas ao processo de estabilização termo-oxidativa, as ligações atômicas intermoleculares do precursor, com características termoplásticas, são rearranjadas, ocorrendo a transformação de um material termoplástico para um termorrígido e com estabilidade térmica na faixa de temperaturas de 200 a 300 °C. Esse tratamento é comumente realizado à uma taxa de aquecimento baixa (0,05 a 5 °C/min), com aquecimento lento e de longa duração, para que se obtenha a estabilização termo-oxidativa completa da manta (KUMAR, 2019).

Neste estudo, para determinar o impacto da estabilização termo-oxidativa no tratamento de nanofibras poliméricas, obtidas por eletrofiação, foi empregado um planejamento experimental fatorial completo (2^3), com dois níveis (mínimo e máximo) e três variáveis, que incluem a taxa de aquecimento (Qx), temperatura (T) e concentração de lignina (C) na blenda. Na elaboração da matriz experimental foram definidos 8 experimentos ($2^3 = 8$), sendo esses realizados de forma aleatória para evitar qualquer eventual erro sistemático. Os valores utilizados para a definição da matriz experimental, apresentados na Tabela 5, foram baseados nos estudos realizados por Dai *et al*. (2018) e Zhang *et al.* (2021).

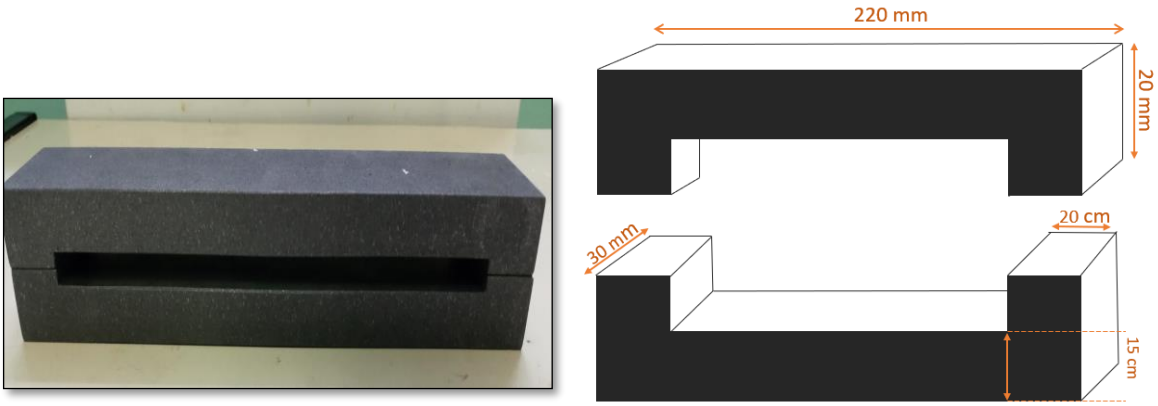
Tabela 5 - Matriz Experimental para o estudo da estabilização termo-oxidativa das mantas eletrofiadas de PAN/LKp.

Experimento	Qx (°C/min)	T (°C)	C (%)
E1	0,2	200	10
E2	2,0	200	10
E3	0,2	300	10
E4	2,0	300	10
E5	0,2	200	50
E6	2,0	200	50
E7	0,2	300	50
E8	2,0	300	50

Fonte: Autora.

As mantas para o estudo da estabilização termo-oxidativa permaneceram na temperatura final designada na matriz de experimentos por duas horas. O processo foi realizado em um forno elétrico com câmara cilíndrica de quartzo, disponível no Laboratório de Materiais Carbonosos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG/UNESP). Durante o tratamento térmico, as amostras foram posicionadas e fixadas em um dispositivo de grafite (Figura 13), para que estas não se deformassem durante o processo.

Figura 13 - Dispositivo de grafite utilizado na estabilização termo-oxidativa das mantas eletrofiadas



Fonte: Autora.

A avaliação da influência dos parâmetros estabelecidos na matriz de experimentos, visando estabelecer os melhores parâmetros para a estabilização termo-oxidativa das mantas poliméricas de PAN/LKp, foi realizada a partir dos valores da medida da intensidade relativa da banda referente a formação de novas ligações C=C em 1600 cm^{-1} , obtidas via FT-IR; e por meio da medida da entalpia do pico exotérmico das amostras após estabilização termo-oxidativa, dados obtidos por meio do DSC. Adicionalmente, análises de MEV e TGA foram também realizadas, de forma a comprovar os resultados obtidos por meio do planejamento experimental. Estas caracterizações estão descritas nos tópicos seguintes.

3.2.5 Caracterização das mantas

3.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o intuito de verificar a formação das fibras, a presença de defeitos e a morfologia após a eletrofiação das soluções de

PAN/LKp e após a estabilização das mantas poliméricas. Para isso, as amostras de mantas foram cortadas com dimensões de, aproximadamente, 1 cm x 1 cm e coladas em uma fita de carbono dupla face e recobertas com uma fina camada de ouro. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi da marca FEI, modelo INSPECT S50, que está alocado no Núcleo de Apoio à Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais (NAPCEM) do Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT) da UNIFESP, campus de São José dos Campos. Os diâmetros das fibras foram quantificados com o auxílio do programa de imagem *Image J*, com acesso livre, realizando-se 100 medidas em cada amostra.

3.2.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A PAN, a lignina, as mantas de PAN/LKp nas proporções de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50 % em massa e as mantas estabilizadas (a partir dos parâmetros adotados no planejamento de experimentos) foram analisadas por FT-IR para identificar as ligações químicas e os grupos funcionais presentes no material precursor, assim como a alteração nestes após a estabilização termo-oxidativa. Esta análise foi conduzida em um equipamento PerkinElmer Spectrum 100 FTIR, utilizando o sistema de Refletância Total Atenuada (ATR). O espectro foi obtido na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}), fazendo-se um total de 32 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1}. O equipamento utilizado está disponível no Laboratório de Plasmas e Aplicações da Faculdade de Engenharia, UNESP, campus de Guaratinguetá.

Os dados obtidos nas análises de FT-IR foram também utilizados para a definição do índice de ciclização de cada manta após o processo de estabilização termo-oxidativa, utilizando-se os valores de intensidade relativa da banda em 2240 cm^{-1} para a manta não tratada e de 1600 cm^{-1} para as mantas estabilizadas.

Em estudos da estabilização termo-oxidativa por meio da espectroscopia FT-IR geralmente é observado que a banda nitrílica C≡N tem uma forte banda de absorção em ~2240 cm^{-1}. Porém, durante a estabilização termo-oxidativa, o grupo nitrila é convertido em uma estrutura ciclizada, e a banda em ~2240 cm^{-1} diminui, com a formação de novas ligações C=C, que mostram uma banda de absorbância em ~1600 cm^{-1}. Se todos os grupos nitrila ciclizarem, a banda da nitrila desaparece totalmente. No entanto, uma pequena quantidade de grupos nitrila ainda permanece após a estabilização termo-oxidativa, porque a ciclização acontece aleatoriamente e alguns grupos nitrílicos estão isolados e difíceis de reagir. Assim, a intensidade da banda nitrílica pode ser usada como um índice de estabilização termo-oxidativa,

ou índice de ciclização (LIU, 2010). Segundo Zhu e Wilding (1996) e Oliveira *et al*. (2017), o índice de ciclização das fibras pode ser calculado de acordo com a Equação 1:

$$IC\ FT - IR = \frac{Io}{Iv+Io} \quad (1)$$

Onde: $IC_{FT\text{-}IR}$ é o índice de ciclização ou conversão (aromatização) obtido por FT-IR; Io é a intensidade da banda em 1600 cm^{-1} e I*v* é a intensidade da banda de nitrila em 2240 cm^{-1} da manta não estabilizada.

Como as duas bandas de interesse estão em regiões do espectro ocupadas por várias outras características, a medida da intensidade relativa de ambas foi feita estimando-se visualmente e desenhando uma linha base linear localmente para cada banda, conforme procedimento descrito por Zhu *et al*. (1996).

3.2.5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das mantas poliméricas de PAN/LKp foi empregada para avaliar a estabilidade térmica das fibras eletrofiadas e das mantas após cada teste de estabilização termo-oxidativa. As amostras com 2 - 3 mg foram submetidas a um aquecimento de 60 até 1000 °C, sob atmosfera de nitrogênio de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min^{-1}. O equipamento utilizado é da marca SII Nanotechnology, modelo TG/DTA 6200 e está disponível no Departamento de Tecnologia e Materiais (DMT) da FEG/UNESP- Campus de Guaratinguetá.

3.2.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC foi empregada para caracterizar termicamente a PAN, a lignina, as mantas poliméricas eletrofiadas e as mantas após a etapa de estabilização termo-oxidativa, de modo a determinar com maior precisão o comportamento térmico das amostras. O ensaio foi realizado utilizando cerca de 1 mg de amostra em atmosfera de nitrogênio de 40 mL/min. A lignina Kraft purificada foi seca em estufa a vácuo a 150 °C por 1 hora antes da realização da análise, para a remoção de qualquer solvente residual.

Foram realizados dois ciclos térmicos: o primeiro ciclo foi conduzido na faixa de temperaturas de 25 até 300 °C, sob a taxa de aquecimento de 30 °C/min, visando a obtenção dos valores de entalpia do pico exotérmico. O segundo ciclo foi realizado de 25 até 220 °C, sob a taxa de aquecimento de 30 °C/min para a determinação da T_g das mantas eletrofiadas.

A relaxação da entalpia que ocorre na maioria dos polímeros durante a análise por DSC

dificulta a determinação do valor da T_g da lignina a partir destas medições. As interações das ligações de hidrogênio e a estrutura amorfa de lignina Kraft estimulam o relaxamento da entalpia (LAZZARI *et al.*, 2019). Assim, a temperatura de transição vítrea da lignina foi registrada no ponto médio da temperatura de transição da capacidade de calor da segunda corrida de aquecimento, conforme descrito por Gordobil (2016).

O equipamento utilizado para estas análises foi da marca TA Instruments, série Q20, que está disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da Faculdade de Engenharia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá.

Os valores de entalpia do pico exotérmico das mantas (ΔH), obtidos via DSC, foram utilizados para o cálculo do índice de ciclização das amostras estabilizadas. A principal característica da estabilização termo-oxidativa é a ciclização dos grupos nitrila formando uma estrutura aromatizada, denominada como "polímero escada". A partir da técnica de DSC, o índice de ciclização (IC), ou grau de conversão da estabilização termo-oxidativa, pode ser calculado a partir da área do pico exotérmico, ou seja, a partir da entalpia envolvida no processo de ciclização (LIU, 2010). Como o processo de ciclização é essencialmente um evento exotérmico, Zhu e Wilding (1996) definiram o índice de ciclização por meio da Equação 2:

$$IC\ DSC = \frac{Hv - Ho}{Hv} \qquad (2)$$

onde: IC_{DSC} é o índice de ciclização obtido por DSC; H*v* é a entalpia calculada a partir da área do pico exotérmico da manta não tratada e Ho é a entalpia calculada a partir da área do pico exotérmico da manta após o tratamento térmico de estabilização termo-oxidativa.

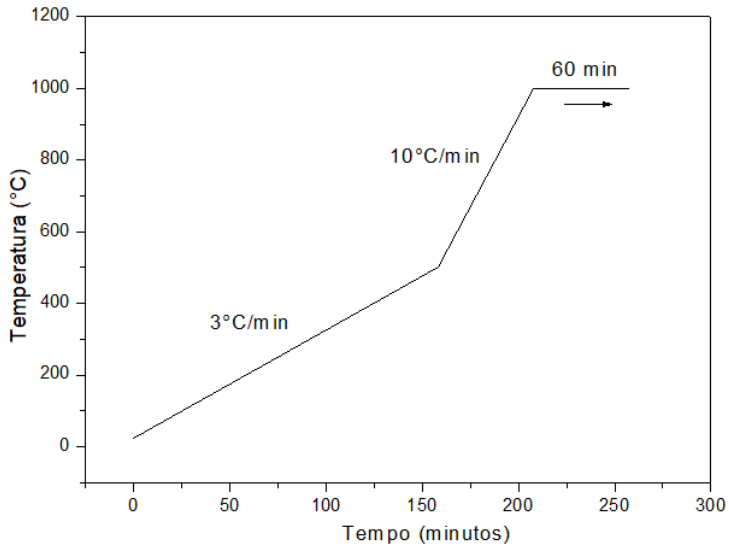
3.2.6 Carbonização

Para os testes de carbonização, foram utilizadas as amostras que apresentaram os resultados mais promissores na estabilização termo-oxidativa, indicados pelo cálculo do índice de ciclização e por meio das técnicas de caraterização empregadas no presente trabalho. Sendo estas as amostras provenientes dos testes de estabilização denominadas como E3, E4, E7 e E8 (Tabela 5).

Os tratamentos térmicos de carbonização foram realizados em atmosfera de nitrogênio em duas fases, baseando-se nos resultados obtidos nos termogramas de TGA das mantas estabilizadas, utilizando duas taxas de aquecimento diferentes, conforme ilustrado na Figura 14.

Inicialmente, foi utilizada uma taxa de aquecimento mais lenta, de 3 °C/min até a temperatura de 500 °C, devido à maior perda de massa das amostras estabilizadas ocorrer dentro desta faixa. Posteriormente , a taxa de aquecimento foi aumentada para 10 °C/min até atingir a temperatura de 1000 °C, sendo mantida nesta temperatura por 1 hora.

Figura 14 - Ciclo de tratamento térmico de carbonização utilizado.



Fonte: Autora.

3.2.7 Caracterização das mantas carbonizadas

3.2.7.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A caracterização por FT-IR das mantas carbonizadas foi realizada utilizando os mesmos parâmetros empregados para as amostras eletrofiadas e estabilizadas, com a obtenção do espectro na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}), com um total de 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1}. O equipamento utilizado foi um espectrômetro PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR, com o sistema de Refletância Total Atenuada (ATR), disponível no Laboratório de Plasmas e Aplicações da FEG/UNESP.

3.2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise da morfologia das fibras, após a carbonização, foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo INSPECT S50, alocado no NAPCEM (ICT-UNIFESP), utilizando os mesmos parâmetros anteriormente apresentados

para análise das mantas poliméricas e estabilizadas. As mantas carbonizadas foram também coladas em uma fita dupla face de carbono e metalizadas com ouro. Os diâmetros das fibras foram quantificados com o auxílio de um programa de imagem *Image J*, realizando-se 100 medidas para cada amostra.

3.2.7.3 Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman é essencial para examinar a estrutura cristalina dos materiais carbonosos e fornecer informações sobre o seu grau de desordem e ordenamento, a partir da posição, intensidade e largura das bandas D e G, respectivamente. Assim, os modos ativos Raman que correspondem às vibrações no plano, ou seja, a relação entre os parâmetros Raman, como a razão das intensidades das bandas D e G (ID/IG) e o tamanho do cristalito La, que refletem a densidade de defeitos ou limites de cristalitos ao longo dos planos basais do grafite material, foram investigados. Para avaliar a razão da intensidade da banda D para a banda G, alguns autores usam a altura da banda (ID/IG), enquanto outros autores utilizam AD/AG, ou seja, a área da banda (OISHI, 2013; KABURAGI *et al*., 2016).

Neste estudo, a determinação do La foi realizada a partir da Equação de Knight e White (1989), apresentada na Equação 3, que leva em consideração a razão ID/IG das intensidades das bandas D e G, e a partir da Equação de Cançado *et al*., (2006), apresentada na Equação 4, que leva em consideração a razão das áreas das bandas D e G (AD/AG).

$$L_{a(\eta m)} = 4{,}4\left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (3)$$

$$L_a(nm) = (2{,}4 \times 10^{-10})\lambda^4\left(\frac{A_D}{A_G}\right)^{-1} \quad (4)$$

Onde:

La = tamanho do cristalito

ID/IG = razão das intensidades (alturas) das bandas D e G na Equação (3)

AD/AG = razão das áreas das bandas D e G na Equação (4)

λ = comprimento de onda da fonte do laser utilizado

Segundo Oishi (2013), devido à forte dependência da razão ID/IG com a energia de excitação do laser, a Equação de Knight e White é válida somente quando o experimento é

realizado com excitação do laser λ= 514,5 nm e 0,001≤ IG/ID≤1. Já a Equação de Cançado *et al.* é válida para as energias de excitação do laser: 1,92 eV (647 nm), 2,18 eV (568 nm), 2,41 eV (514,5 nm), 2,54 eV (488 nm) e 2,71 eV (457,9 nm).

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas nas amostras carbonizadas, utilizando-se um microscópio LabRAM HR Evolution Raman com um laser de íons de argônio a 514,5 nm; com acumulação de 6 e potência de 10 mW. Este equipamento encontra-se disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS)/INPE.

3.2.7.4 Difração de raios X

A análise de difração de raios X é uma técnica não destrutiva, amplamente estabelecida para medir com boa reprodutibilidade os parâmetros estruturais dos materiais carbonosos. É um método analítico de fundamental importância, pois a partir desta técnica é possível obter informações estruturais, microestruturais e composicionais, como parâmetros de rede, parâmetros da estrutura cristalina, tamanho de cristalito, microdeformações, frações de massa e densidade eletrônica (MACHADO *et al.*, 2011).

Neste estudo foram calculadas a distância interplanar (d_{002}) por meio da medida da largura a meia altura da banda principal de difração (002), utilizando a Lei de Bragg (Equação 5) e a cristalinidade, utilizando a Equação 6.

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2sen\theta} \qquad (5)$$

onde:

λ é o comprimento de onda da radiação incidente (λ = 0,154 nm);

θ é a posição angular da banda (002);

$$Xc\ (\%) = \frac{\sum Ac}{\sum Ac + \sum Aa} x100 \qquad (6)$$

Onde:

Ac=área cristalina da estrutura

Aa=área amorfa da estrutura

Em seguida, foram calculadas a dimensão dos cristais formados (Lc) (Equação 7) e a

altura do cristalito (La) (Equação 8), ambos os valores obtidos por meio da Equação de Scherrer (OISHI, 2013; BALDAN, 2007).

$$Lc\ (nm) = \frac{0{,}89\ \lambda}{\beta\ Cos\ (\theta)} \qquad (7)$$

$$La\ (nm) = \frac{1{,}84\ \lambda}{\beta\ Cos\ (\theta)} \qquad (8)$$

onde:

Lc é a dimensão do cristalito (dimensão do empilhamento das camadas do retículo);

La é o tamanho do cristalito;

λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes (neste caso, o valor de λ do Cu-Kα1 é de 0,154 nm);

β (FWHM) é a largura à meia altura da banda de difração da banda (002) para o cálculo de Lc; e de (100) para o cálculo de La; em radianos (calculada como distribuição gaussiana);

θ é o ângulo de Bragg da banda (002) para cálculo do Lc, e a posição da banda (100) para cálculo de La.

Neste estudo, a análise de difração de raios X foi realizada utilizando-se um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação Cu Kα e o comprimento verificado foi Kα (λ=1,54056 Å). O ensaio foi realizado com velocidade de 5°/min, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, com ângulo (2Θ) variando de 5° a 90°. O equipamento utilizado para realização da análise está alocado no NAPCEM (ICT-UNIFESP).

3.2.7.5 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia dielétrica (DS) ou espectroscopia de impedância, também conhecida como espectroscopia de impedância eletroquímica, é frequentemente usada para estudar a resposta de uma amostra submetida a um campo elétrico aplicado, de frequência fixa ou variável. Esta técnica de caracterização descreve as propriedades dielétricas de um material em função da frequência e fornece informações sobre importantes parâmetros do material, como a permissividade elétrica estática (ε) e a condutividade elétrica DC. A DS lida com corrente e tensão (amplitude e fase de um sistema CA) e também é usada para avaliar as propriedades dielétricas, como constante dielétrica (ε_0), perda dielétrica (tan δ), etc., de polímeros,

nanocompósitos poliméricos e nanomateriais (DESHMUKH *et al*., 2017).

As análises foram realizadas em um medidor de impedância modelo Solartron SI 1260 (Impedance/Gain-phase Analyzer), utilizando uma tensão aplicada de 0,5 V, em frequências de 1 a 106 Hz, capturando 50 pontos. Essas medidas foram realizadas com o objetivo de se obter a condutividade total (AC) das mantas. Como eletrodos foram usadas duas placas circulares de cobre de raio 3,26 mm com as amostras das mantas posicionadas no meio. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Cerâmicas Avançada do ICT/UNIFESP.

A partir da impedância real (Z') e da impedância imaginária (Z"), as seguintes considerações matemáticas foram feitas para calcular a condutividade elétrica AC (σAC) (AL-SALEH *et al*., 2013):

$$\boldsymbol{Z^* = Z' + iZ''} \quad (9)$$

$$\boldsymbol{|Z^*| = \sqrt{Z' + Z''}} \quad (10)$$

$$\boldsymbol{\sigma_{AC} = \frac{d}{A\,Z^*}} \quad (11)$$

onde:

d = espessura da amostra;

A = a área do eletrodo, e

f = frequência.

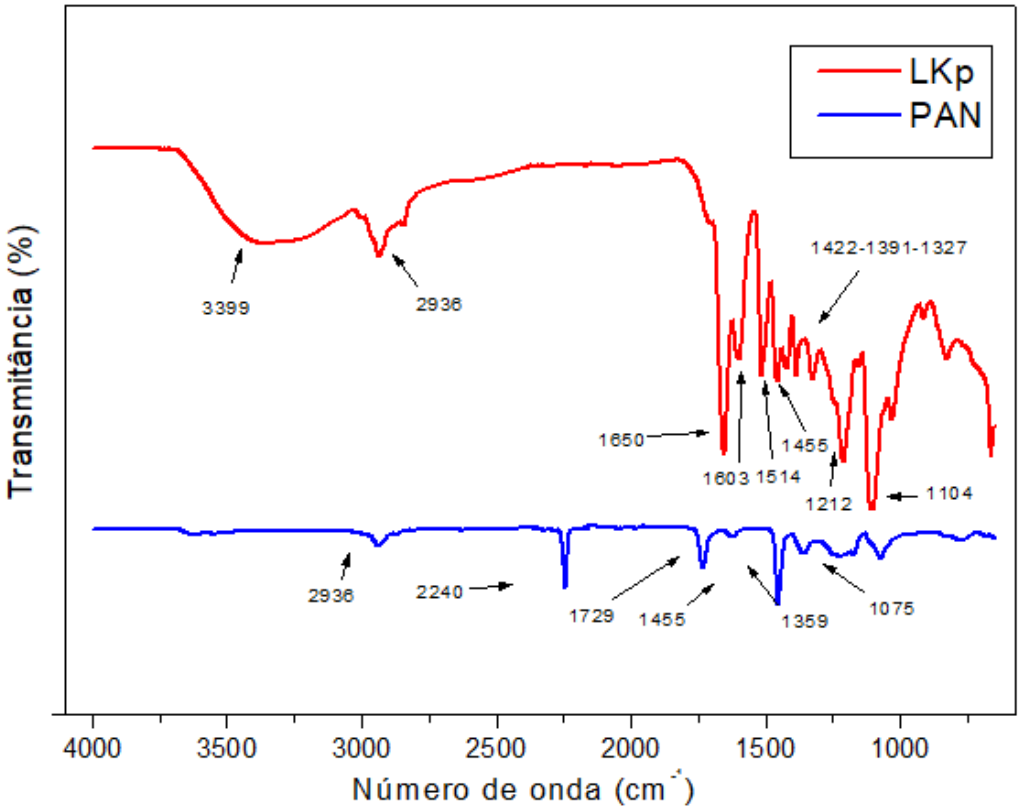
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS ELETROFIADAS

4.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

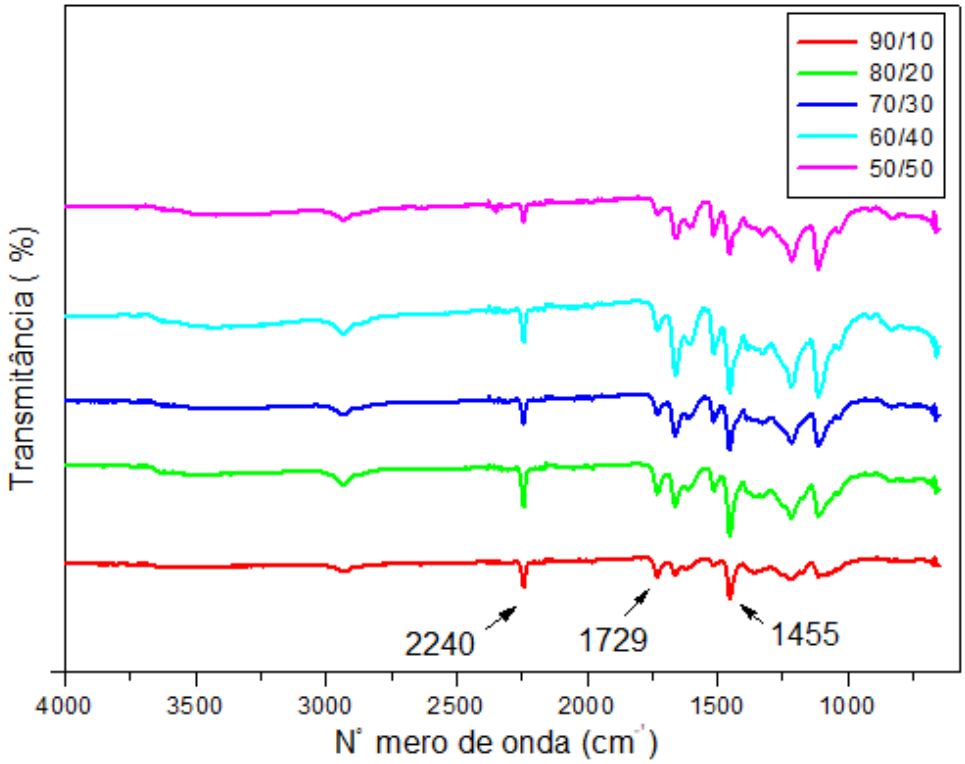
A espectroscopia FT-IR foi utilizada com o intuito de identificar os grupos funcionais e as ligações químicas presentes nas mantas eletrofiadas. A Figura 15 apresenta os espectros obtidos para a lignina purificada e para a PAN; e a Figura 16 para as mantas oriundas das blendas de PAN/LKp, com concentrações de 10, 20, 30, 40 e50%, em massa, de lignina.

Figura 15 - Espectros de FT-IR das amostras: (a) PAN e LKp e (b) mantas de PAN/LKp.



Fonte: Autora.

Figura 16- Espectros de FT-IR das mantas de PAN/LKp.



Fonte: Autora.

Na Figura 15 o espectro da lignina purificada mostra a presença da banda atribuída ao estiramento referente à ligação OH, em 3399 cm^{-1} (RASHID 2016; STARK, 2018; FAIX, 1991). Também se observa a banda em 1422 cm^{-1}, atribuída às vibrações estruturais aromáticas, combinadas com a deformação C-H no plano (LIN, DANCE, 1992; RASHID, 2016; STARK, 2016), uma banda em 1603 cm^{-1}, característica de vibrações estruturais aromáticas do estiramento de ligações C=O, indicando uma maior quantidade de unidades S (seringila), em relação às unidades G (guaiacila) e a banda em 1327 cm^{-1}, referente ao anel S condensado (LIN, DANCE, 1992; RASHID, 2016; STARK, 2018).

No espectro da PAN são visíveis as bandas em 1359 cm^{-1} e 1075 cm^{-1}, relacionadas à interação polar-polar entre os grupos S=O e C≡N (OUYANG, 2018). Estas bandas são típicas da PAN e não são observadas nas blendas, conforme mostra a Figura 16. No espectro da PAN também se observa a banda em 2936 cm^{-1}, correspondente ao estiramento C-H de grupos metoxila aromáticos e de grupos metila e metileno de cadeias laterais. Entretanto, nas mantas, esta banda se torna menor, com o aumento do teor de lignina, quase desaparecendo na blenda com 50% em massa de lignina, resultado esse concordante com a literatura (LIN, DANCE, 1992; BOERIU *et al*., 2004; STARK, 2018; FAIX, 1991; KARBOWNIK, 2019; PARK, 2017; OUYANG, 2008).

Em 2240 cm^{-1}, 1729 cm^{-1} e 1455 cm^{-1} são visíveis bandas características da PAN, tanto no polímero quanto nas blendas. A banda em 2240 cm^{-1} é proveniente do estiramento de ligações C≡N (KARBOWNIK, 2019; PARK, 2017; JIANG, 2018; SEYDYBEYO, 2012; RUHLAND, 2017; OUYANG, 2008) e a banda em 1455 cm^{-1} refere-se à vibração de grupos CH alifáticos (CH, CH_2 e CH_3) (KARBOWNIK, 2019; PARK, 2017). Nas mantas eletrofiadas é verificada uma banda em 1720 cm^{-1}, atribuída a vibrações de ligações C=O, referente às nanofibras hidrolisadas e/ou ao solvente residual (DMF) (KARBOWNIK, 2019; JI, ZHANG, 2008).

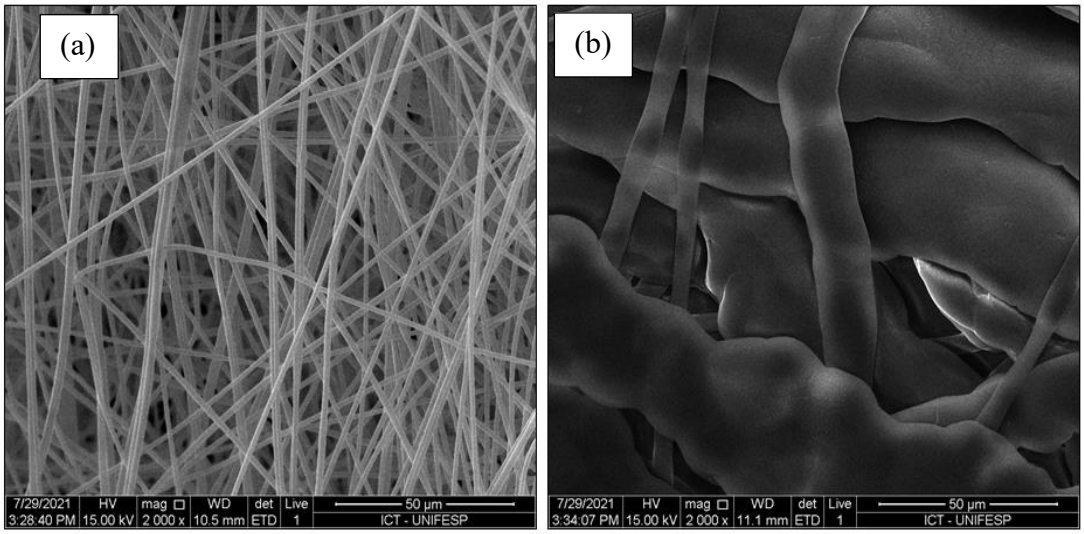
A partir dos resultados encontrados neste trabalho, também é visível nas blendas poliméricas, a banda em 1604 cm^{-1}, característica da lignina e referente às vibrações estruturais aromáticas do estiramento de ligações C=O, indicando uma maior quantidade de unidades S do que G, tornando-se maior à proporção que o teor de lignina aumenta na blenda, em concordância com a literatura (LIN; DANCE, 1992; BOERIU *et al*., 2004; STARK, 2018; FAIX, 1991). O mesmo ocorre com as bandas 1514 cm^{-1} e 1455 cm^{-1}, correspondentes às vibrações estruturais aromáticas (G>S), também em concordância com a literatura (BOERIU *et al*., 2004; STARK, 2018; FAIX, 1991) e à deformação da ligação O-CH_3 (deformações assimétricas C-H em C-H_3 e C-H_2), respectivamente, como citam estudos da literatura (RASHID, 2016; STARK, 2018).

A banda situada em 1212 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio, com ligações simples e duplas (C-O e C=O), enquanto a banda 1114 cm^{-1} indica o estiramento das ligações C-C, C-O e C=O. Ambas são características da lignina, mas ainda permanecem visíveis nas blendas, porém em menor intensidade, em concordância com a literatura (RASHID, 2016; STARK, 2018; BOERIU *et al*., 2004).

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias das mantas eletrofiadas foram analisadas por MEV e os diâmetros das fibras foram quantificados. A Figura 17(a,b) mostra micrografias da blenda de PAN/LKp 90/10%, em massa, eletrofiadas nas tensões de 15 e 17,5 kV, respectivamente (amostras 1 e 2 da Tabela 4). A análise da Figura 17(a), referente à amostra obtida na tensão de 15 kV, mostra uma manta com filamentos com diâmetros aproximadamente homogêneos. Assim, para a eletrofiação de mantas com 10% (m/m) de lignina, na tensão de 15 kV, verifica-se que esta tensão é adequada e foi possível obter mantas com fibras sem defeitos, uniformes e com uma quantidade de fibras coletadas durante a eletrofiação.

Figura 17 – MEV das amostras com 10% (m/m) de LKp, (a) 90/10-15kV e (b) 90/10-17,5kV.

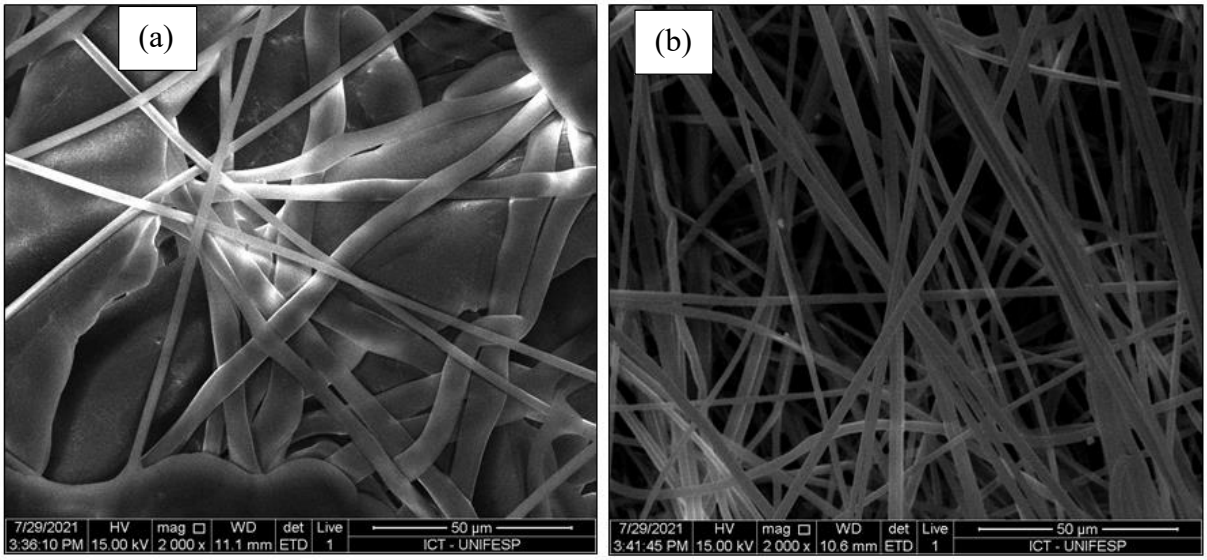


Fonte: Autora.

Já a Figura 17(b) mostra que as mantas obtidas na tensão de 17,5 kV apresentam fibras grossas e não uniformes, devido à ineficiente evaporação do solvente, que resultou na união do material, quando depositado no coletor. Devido à pouca deposição de fibras no coletor e a morfologia irregular não foi possível obter as medidas dos diâmetros das fibras desta manta.

Na Figura 18(a,b) são apresentadas as micrografias referentes às amostras da blenda com 20% (m/m) de lignina, eletrofiadas nas tensões de 15 e 17,2 kV, respectivamente (amostras 3 e 4 da Tabela 4).

Figura 18 - MEV das amostras com 20 % (m/m) de LKp, (a) 80/20-15kV e (b) 80/20-17,2kV.



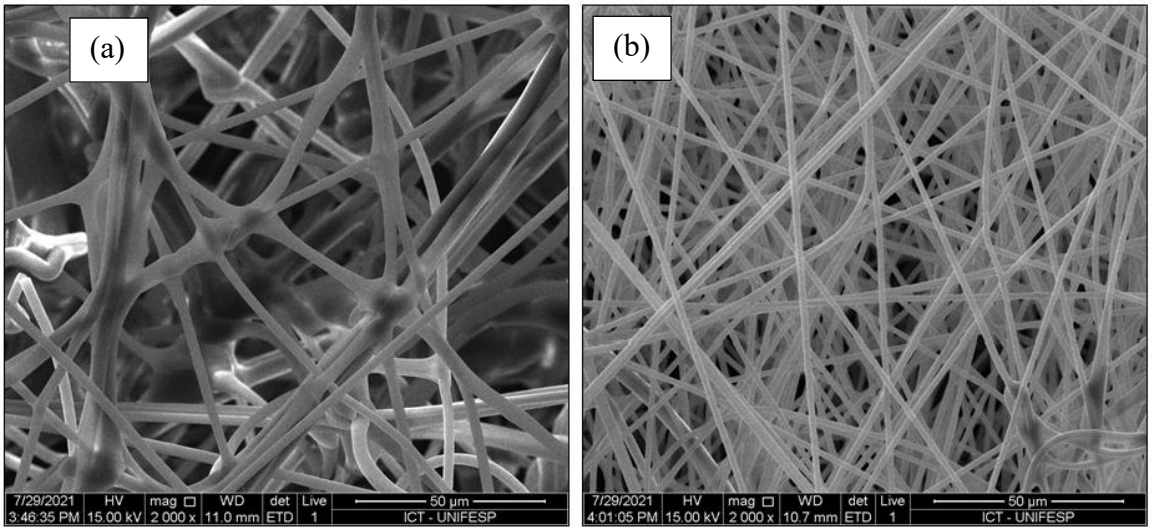
Fonte: Autora.

A Figura 18(a) mostra que a manta eletrofiada com 15 kV apresenta fibras grossas e não

uniformes, devido à ineficiente evaporação do solvente durante o processo, o que inviabilizou quantificar os diâmetros destas fibras. No entanto, fibras sem defeitos e uniformes foram obtidas quando eletrofiadas a 17,2 kV, conforme mostra a Figura 18(b), comportamento diferente do observado para a blenda com 10% (m/m) de LKp (Figura 17).

A Figura 19(a,b) apresenta as micrografias das amostras da blenda com 30% (m/m) de lignina, eletrofiadas nas tensões de 19 e 18 kV, respectivamente (amostras 5 e 6 da Tabela 4).

Figura 19 – MEV das amostras com 30 % (m/m) de LKp, (a) 70/30-19kV e (b) 70/30-18kV.

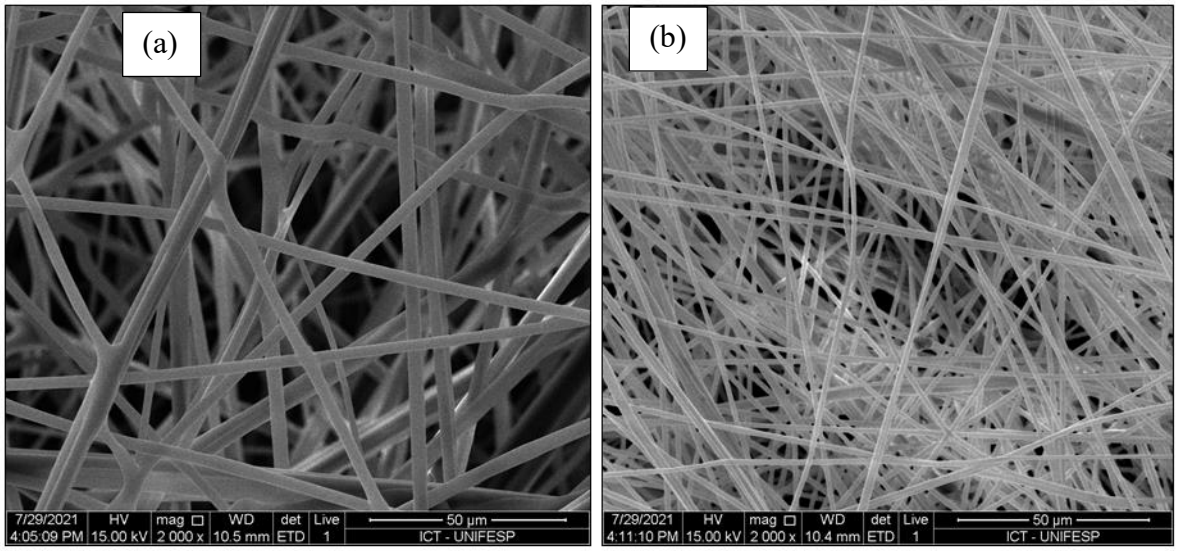


Fonte: Autora.

As blendas com 30% (m/m) de lignina, quando eletrofiadas com tensões menores que 18 kV, não formaram fibras, apenas a deposição de partículas no coletor. Quando a tensão de 19 kV foi utilizada (Figura 19(a)), é possível verificar que, apesar da formação de fibras, estas não possuem diâmetros uniformes, além da presença de defeitos do tipo “fusão ou junção de fibras” e a deposição de grandes partículas de solução na manta. Também foi observada pouca quantidade de fibras depositadas no coletor durante o processamento que, aliado aos defeitos observados, impossibilitaram a obtenção do diâmetro médio das fibras. Já a tensão de 18 kV favoreceu a formação de fibras, com uma grande quantidade de manta depositada no coletor e com poucos defeitos, sendo visível a ocorrência apenas de “junção” de algumas fibras (Figura 19(b)).

A Figura 20(a,b) apresenta as micrografias referentes às amostras 7 e 8 (Tabela 4), da blenda com 40% (m/m) de lignina, eletrofiadas nas tensões de 19,5 e 17,4 kV, respectivamente.

Figura 20 – MEV das amostras com 40% (m/m) de LKp, (a) 60/40-17,4kV e (b) 60/40-19,5kV.



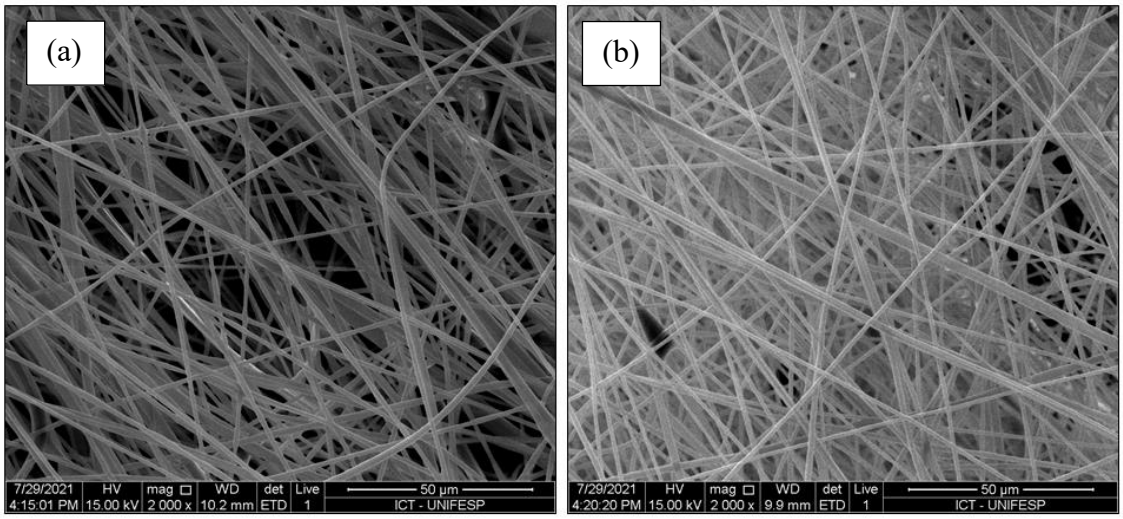
Fonte: Autora.

As blendas com 40% (m/m) de lignina foram eletrofiadas nas tensões de 19,5 kV (Figura 20(a)) e 17,4 kV (Figura 20(b)), sendo que ambas mostram a formação de fibras. Na manta eletrofiada com 17,4 kV tem-se uma maior deposição de material no coletor, quando comparada com a manta eletrofiada a 19,5 kV. Na manta da Figura 20(a) observa-se a formação de fibras lisas e uniformes, porém com a presença de defeitos de junção de fibras. Comparando-se a manta eletrofiadas com 19,5 kV (Figura 20(a)) com a eletrofiada com 17,4 kV (Figura 20(b)), observa-se uma maior quantidade de defeitos e a presença de fibras com maiores diâmetros na Figura 20(a).

Nestas mantas, verifica-se que quando maior a tensão, maior o diâmetro das fibras e esse comportamento pode ser atribuído ao aumento na densidade de cargas transportadas na superfície do jato, resultando em maior densidade de cargas (CAMARGO, 2019). Essa maior densidade de cargas resulta no aumento da velocidade, do espalhamento do jato e no aumento da quantidade de solução que, aliados à diminuição do tempo que o jato se desloca da ponta da agulha para o coletor, produz fibras com maiores diâmetros.

As micrografias das mantas 9 e 10 (Tabela 4) das blendas de 50% (m/m) de LKp, eletrofiadas nas tensões de 18 e 18 kV, são apresentadas, respectivamente, na Figura 21(a, b).

Figura 21 – MEV das amostras com 50% (m/m) de LKp: (a) 50/50-18kV e (b) 50/50-19kV.



Fonte: Autora.

Nas mantas com 50% (m/m) de lignina não é observada a presença significativa de defeitos nas fibras, tanto na tensão de 18 kV quanto em 19 kV. No entanto, utilizando-se uma menor tensão tem-se uma menor quantidade de material depositado no coletor, pois esta tensão não favoreceu a estabilização do jato, impedindo que as fibras atingissem o coletor.

As medidas dos diâmetros médios (Dm) das fibras das mantas eletrofiadas são apresentadas na Tabela 6 e os histogramas de distribuição de frequências de tamanhos de diâmetros destas amostras são mostrados nas Figuras 22 a 24.

Tabela 6 – Diâmetro médio (Dm) das fibras de PAN/LKp com 10 a 50% (m/m) de lignina.

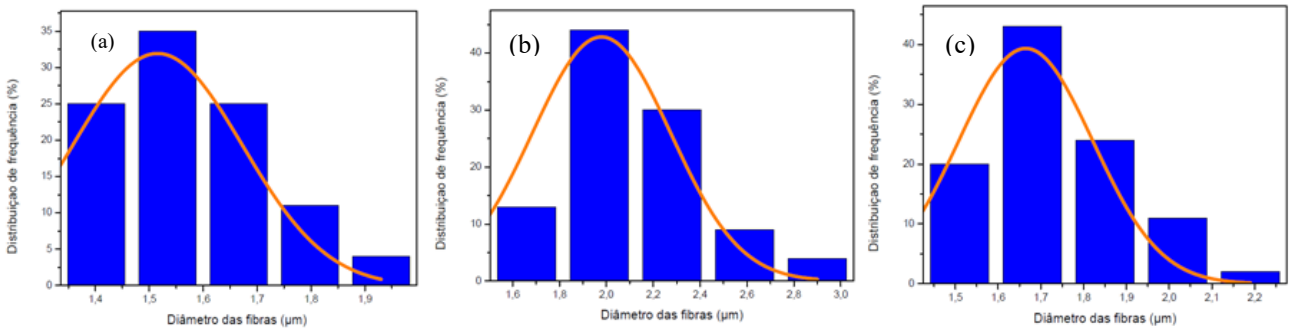
Amostra	PAN/LKp (%)	TE (kV)	Dm (µm)
90/10-15kV	90/10	15,0	1,76 ± 0,16
80/20-17kV	80/20	17,2	1,98 ± 0,29
70/30-18kV	70/30	18,3	1,66 ± 0,16
60/40-17kV	60/40	17,4	3,15 ± 0,52
60/40-19kV	60/40	19,5	1,37 ± 0,11
50/50-18kV	50/50	18,0	1,43 ± 0,28
50/50-19kV	50/50	19,0	1,20 ± 0,14

Fonte: Autora.

A Tabela 6 mostra que as fibras eletrofiadas apresentam diâmetros médios entre 1,20 e 3,15 µm, ou seja, os processos de eletrofiação realizados em diferentes tensões, das mantas a partir das diferentes blendas de PAN/LKp, resultaram em fibras com dimensões micrométricas.

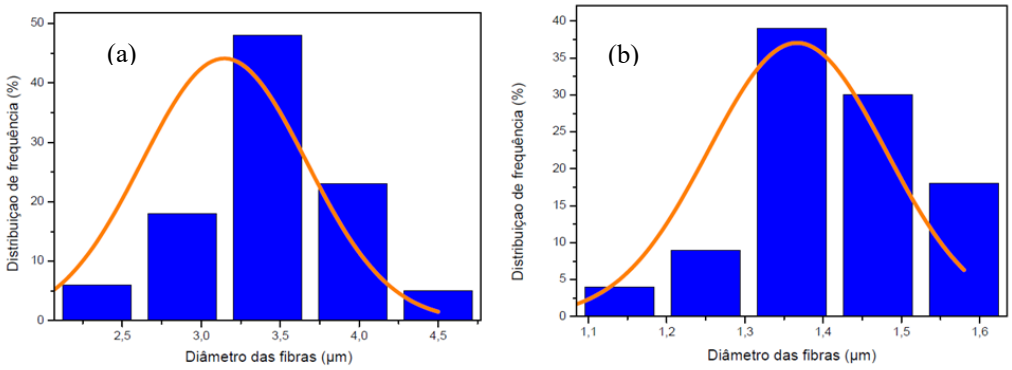
E, exceto a amostra 60/40-17kV, que apresenta Dm de 3,15 µm, todas as outras mantas mostram fibras com diâmetros médios relativamente próximos, entre 1,20 e 1,98 µm.

Figura 22 - Distribuição dos diâmetros das fibras referentes às amostras: (a) 90/10-15kV, (b) 80/20-17,2kV e (c) 70/30-18kV.



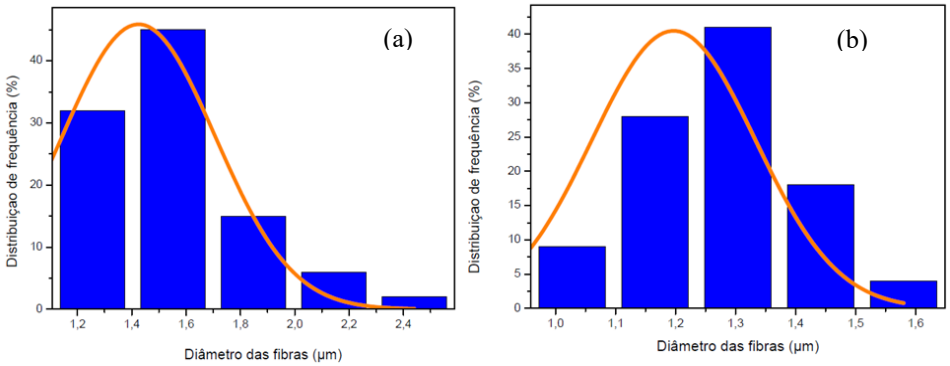
Fonte: Autora.

Figura 23 - Distribuição dos diâmetros das fibras referentes às amostras: (a) 60/40-17,4kV e (b) 60/40-19,5kV.



Fonte: Autora.

Figura 24 - Distribuição dos diâmetros das fibras referentes às amostras: (a) 50/50-18kV e (b) 50/50-19kV.



Fonte: Autora.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6 pode ser observado, de maneira geral, que a adição da lignina é inversamente proporcional ao diâmetro das fibras, ou seja,

quanto maior a porcentagem de lignina na blenda menor o diâmetro médio das fibras. Na manta com 50% (m/m) de LKp houve um decréscimo de cerca de 39% no diâmetro das fibras, quando comparada com as amostras com 10 e 20% (m/m) de LKp, que possuem fibras com diâmetros médios de 1,52 e 1,98 µm, respectivamente. Estes resultados podem ser associados ao menor emaranhamento molecular das cadeias poliméricas de PAN, com o incremento da adição de lignina na solução precursora, diminuindo a viscosidade e proporcionando menores diâmetros das fibras eletrofiadas (CAMARGO, 2019).

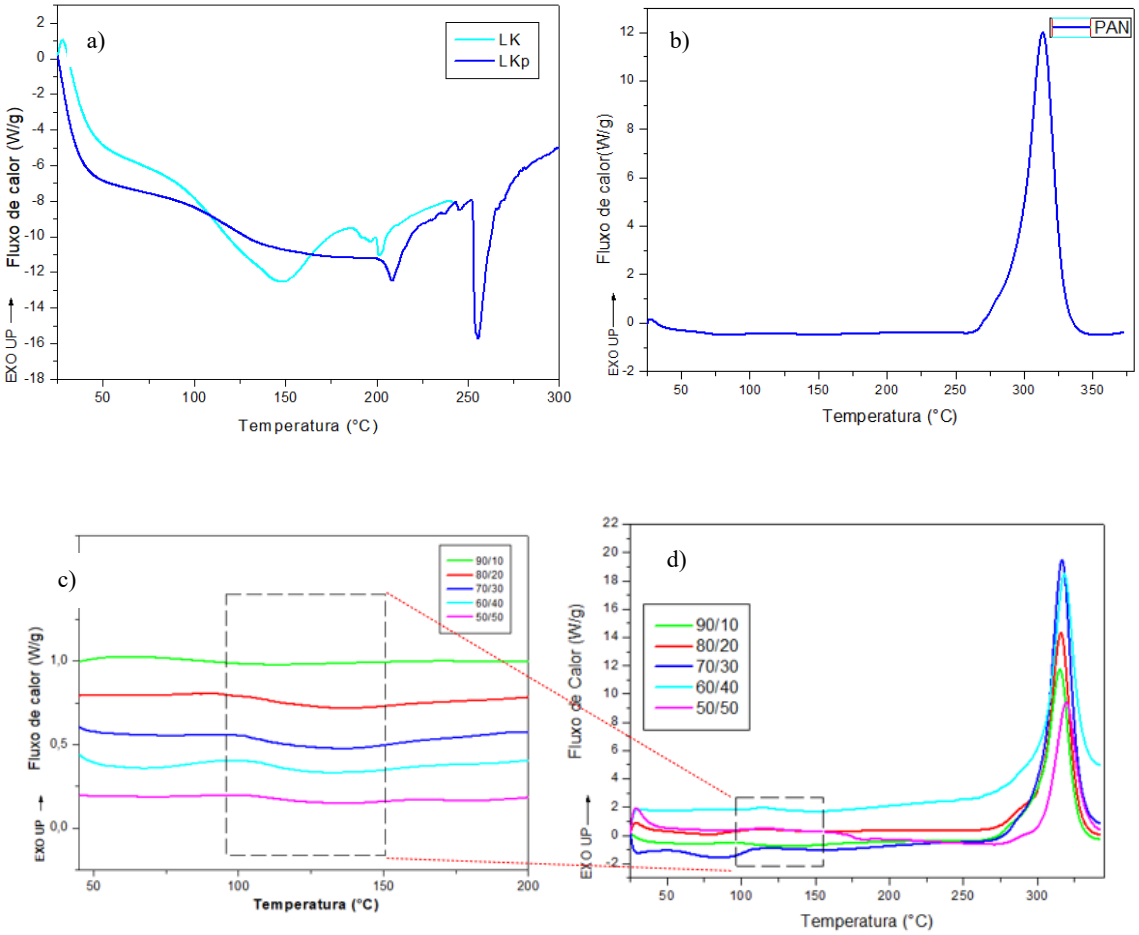
Este efeito foi também observado por Jiang (2018), que o atribuiu à diminuição da viscosidade da solução de fiação ocasionada pela lignina e por Jayawickramage *et al*. (2019), que associaram a diminuição dos diâmetros médios das fibras à combinação de viscosidades cada vez mais baixas e ao aumento da condutividade elétrica nas soluções, proporcionado pela lignina. Segundo Li *et al*. (2021), quando a viscosidade de uma solução é baixa, o emaranhamento entre as cadeias do polímero é menor, diminuindo, assim, a resistência do jato e predominando a força eletrostática, ocasionando a quebra das gotículas carregadas em partículas minúsculas.

4.1.3 Calorimetria exploratória diferencial

A análise por DSC foi usada para estudar o comportamento térmico das mantas de PAN/LKp eletrofiadas, bem como determinar as temperaturas de transição vítrea das blendas. Segundo Paul e Newman (1978), os valores de T_g de blendas compostas por dois ou mais polímeros podem ser usados para verificar se essas são miscíveis ou imiscíveis.

A Figura 25 apresenta as curvas referentes às amostras de PAN, LKp e das mantas das blendas de PAN/LKp, obtidas por eletrofiação. A Tabela 7 apresenta os valores das T_g determinadas para cada manta estudada neste trabalho

Figura 25 - Curvas de DSC das amostras: (a) LKp e LK; (b) PAN ; (c,d) mantas de PAN/LKp.



Fonte: Autora.

Tabela 7 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) das mantas eletrofiadas de PAN/LKp; entalpia do pico exotérmico(ΔH) e temperatura de ciclização (T_2).

Amostra	T_g (ºC)	*T_2 (ºC)	ΔH (J/g)
PAN	87	313	508,0
90/10	108	315	494,7
80/20	114	316	667,1
70/30	116	315	273,2
60/40	113	317	544,4
50/50	117	319	339,6
LK	119	-	-
LKp	127	-	-

*T_2 - Temperatura de ciclização/oxidação.

Fonte: Autora.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 25(b) observa-se que a PAN possui um pico exotérmico de 313 °C, referente ao processo de oxidação e também ciclização da estrutura. Trata-se de uma reação exotérmica envolvendo o grupo nitrila com grupos adjacentes (JIANG *et al*., 2018).

Já nos termogramas da lignina Kraft e lignina Kraft purificada (Figura 25(a)), observa-se que a lignina Kraft após purificação apresenta uma T_g mais elevada (127 °C), quando comparada a amostra não purificada (119 °C). Segundo Sameni (2014), essa modificação na T_g ocorre devido à remoção de impurezas presentes na lignina.

De acordo com Brodin (2009) a lignina, por ser uma biomacromolécula amorfa, não possui ponto de fusão. Em vez disso, é possível determinar o ponto de amolecimento (T_s) deste material, que pode ser encontrado cerca de 50 °C acima da T_g . O grau de reticulação e a pureza são fatores decisivos para que ocorra o amolecimento ou a decomposição do material (BRODIN, 2009). No termograma da lignina Kraft ainda é possível observar um pico endotérmico, referente à temperatura de amolecimento (T_s) em 208 °C, e um pico endotérmico nítido referente à degradação do material em 255 °C.

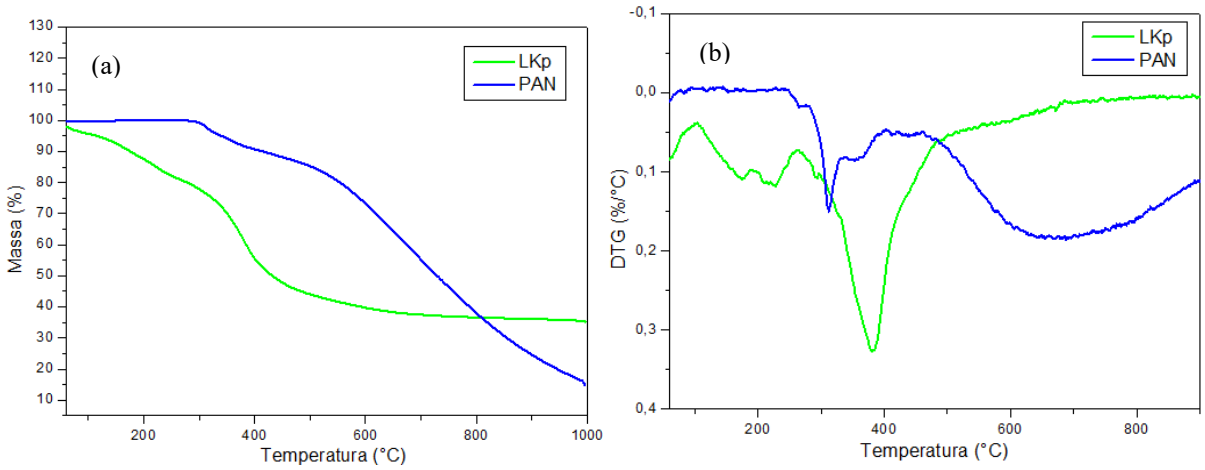
Brodin (2009) realizou um estudo envolvendo a caracterização da lignina para a produção de fibras de carbono. Nesse trabalho, o autor mostra as propriedades térmicas da lignina Kraft estudada e apresenta resultados semelhantes aos determinados nesta dissertação, com valores de T_g de 119 °C, T_s de 162 °C e T_d igual a 254 °C.

Nas mantas eletrofiadas, conforme apresentado na Figura 25 (c) e os dados disponibilizados na Tabela 7, é observado que as blendas apresentam temperaturas de transição vítrea próximas (113 – 117 ºC), exceto a blenda com 10% de LKp, que apresenta um valor um pouco menor (108 °C), quando comparada com as demais blendas estudadas. Valor esse atribuído à maior quantidade de PAN nesta blenda. As blendas também apresentam picos exotérmicos referentes à ciclização e oxidação da estrutura, onde ocorre, com o aumento do teor de lignina na blenda, o aumento crescente da temperatura de ciclização, de 313 até 319 °C. Jiang *et al*. (2018) relatam em seu estudo um resultado contrário, no qual o aumento do teor de lignina na blenda resultou na diminuição da temperatura de ciclização das mantas poliméricas e tornou mais intensa a banda exotérmica, devido aos grupos carbonila/carboxila da lignina serem capazes de iniciar a reação de ciclização. Neste caso, vale destacar que a lignina pode variar muito de composição de lote para lote.

4.1.4 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de avaliar o comportamento de degradação térmica das mantas eletrofiadas e, também, a conversão destas em carbono, fator importante para a produção de fibras de carbono. Na Figura 26 são apresentadas as curvas de TGA e DTG da PAN e LKp e na Tabela 8 estão indicados os valores de temperatura e perda de massa obtidos nos termogramas.

Figura 26 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG da PAN e LKp.



Fonte: Autora.

Tabela 8 - Valores de temperaturas de início de degradação (T_d) e suas respectivas perdas de massa (M) e massa residual (R) para a PAN e LKp.

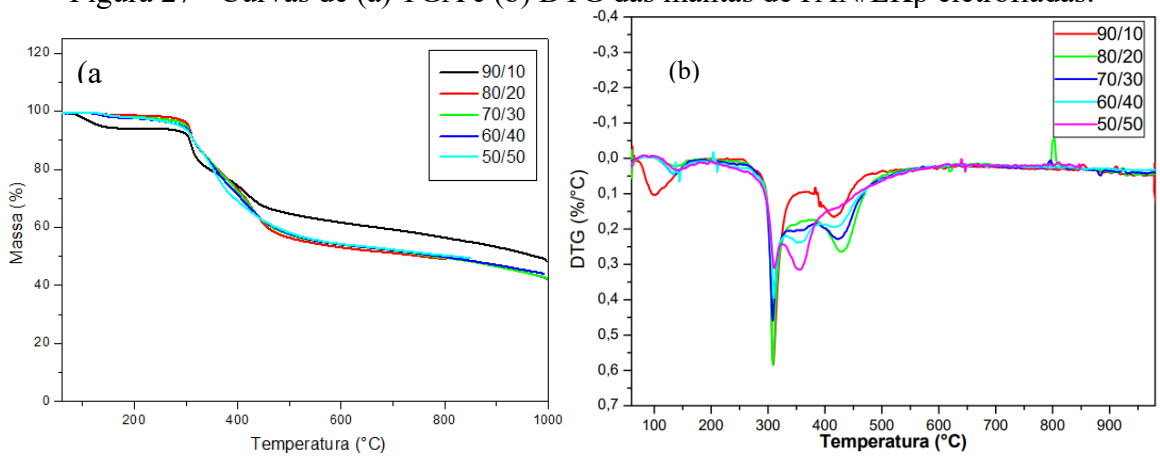
Amostra	T_{d1}(°C)	M_1 (%)	T_{d2} (°C)	M_2 (%)	T_{d3} (°C)	M_3 (%)	R (%)
PAN	265	12,3	457	71,8	-	-	16,40
LKp	40	4,0	104	14,2	261	38,3	35,56

Fonte: Autora.

A PAN, conforme pode ser observado por meio das curvas de TGA e dos dados apresentados na Tabela 7, possui pelo menos duas etapas de degradação: em 265 °C e 457 °C. Na temperatura de 265 °C inicia-se a degradação da PAN a qual foi finalizada a uma temperatura de 457 °C. Após essa degradação tem-se uma perda de massa gradual da PAN até a temperatura de 1000 °C. Segundo Seydibeyo˘glu (2012), a PAN começa a se decompor em temperaturas próximas a 300 °C, com a ocorrência das reações pirolíticas, a ciclização e oligomerização dos grupos nitrilos da PAN, formando anéis (CAMARGO, 2019).

A lignina possui pelo menos três etapas de degradação: em 40 °C com a perda de 4% da massa, em 104 °C e 261 °C. A degradação da lignina ocorre em temperaturas mais baixas do que para a PAN, entretanto a quantidade de massa residual da lignina purificada ao final do processo é maior (35,5%). Segundo Camargo (2011), a decomposição térmica da lignina dá origem a produtos voláteis com baixas massas molares, devido à sua estrutura química heterogênea. Água, formaldeído, metano e metanol são os principais produtos liberados na decomposição térmica da lignina. A lignina, quando comparada à PAN, apresenta maior quantidade de resíduo sólido (carvão), devido à sua maior aromaticidade e à presença de componentes inorgânicos em sua composição. Na Figura 27 são mostradas as curvas de TGA das mantas de PAN/LKp eletrofiadas.

Figura 27 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG das mantas de PAN/LKp eletrofiadas.



Fonte: Autora.

Nas curvas de TGA obtidas para as mantas eletrofiadas é possível observar que todas as mantas apresentam um amplo evento de decomposição, iniciando em aproximadamente 150 °C, atribuído a grupos aromáticos presentes na lignina (DEVADAS, 2021). Inicialmente, observa-se uma pequena perda de massa na curva de TGA, em aproximadamente 100 °C, possivelmente devido à presença de umidade oriunda do armazenamento das mantas ou frações de baixa massa molar na manta. Em seguida, é observada uma segunda perda de massa entre as temperaturas de 150 e 230 °C, relacionada à presença do solvente DMF, pois, de acordo com a literatura, a temperatura de ebulição do mesmo é de 153 ºC (CAMARGO, 2019). A principal perda de massa das mantas ocorre entre 200 e 500 °C, evidenciadas pela formação de grandes picos na DTG, indicativo da decomposição da lignina e a degradação da PAN. Segundo Zhang (2012), pequenas quantidades de voláteis de aromáticos são liberadas nesta faixa de temperatura.

A Tabela 9 apresenta as temperaturas de início da primeira (T_{d1}) e segunda degradação

(T_{d2}) de cada manta, assim como, suas respectivas perdas de massa (M_1 e M_2) e a massa residual (R) a 1000 ºC.

Tabela 9- Valores de temperatura de degradação, perdas de massa e massa residual das mantas de PAN/LKp.

Amostra	T_{d1} (°C)	M_1 (%)	T_{d2} (°C)	M_2 (%)	R (%)
90/10	253	8,3	457	71,1	48,95
80/20	254	15,7	379	21,5	42,56
70/30	248	14,5	379	21,1	43,47
60/40	255	10,6	388	18,8	44,39
50/50	254	9,0	329	32,3	45,58

Fonte: Autora.

A primeira perda de massa das mantas ocorre entre 240 e 255 °C, com valores entre 9 e 15% de perda de massa da amostra. A segunda etapa da degradação acontece entre 320 e 500 °C, sendo atribuída à quebra da ligação C–C (SEYDIBEYO˘GLU, 2012) e ao rearranjo da estrutura fenólica assim como a oligomerização de grupos nitrila da PAN (SCHREIBER, 2017). No entanto, é observado que, conforme o teor de lignina na blenda aumenta, há uma diminuição na temperatura de decomposição da manta, de 457 °C para 329 °C, diminuindo a sua estabilidade térmica. É ainda possível observar uma pequena perda de massa entre 60 e 117 °C, evidenciada pela formação de um pequeno pico na DTG. Esta perda de massa é atribuída à liberação de água residual, assim como a evaporação do solvente utilizado (DMF), de acordo com a literatura (DAI, 2018; ZHANG, 2012). Porém, apesar da menor estabilidade térmica, à medida que se aumenta a quantidade de lignina na blenda tem-se uma maior quantidade de resíduo sólido a 1000 ºC, ou seja, um maior teor de carbono fixo ao final do processo, chegando a ser próximo de 50%. O mesmo efeito foi verificado por Nahra *et al*. (2019), que ao elevar o teor de lignina na blenda, de 10% para 50% (m/m), os autores observaram um aumento de aproximadamente 6% no resíduo final.

O resultado obtido neste estudo no que se refere ao rendimento em carbono ao final do processo (42 - 48%) está acima do relatado na literatura. Xu *et al*. (2014) relataram um resíduo de, aproximadamente, 36% na análise de TGA para mantas de PAN/lignina eletrofiadas.

O rendimento final em carbono fixo é um fator muito importante na produção das fibras de carbono, pois maiores perdas em massa durante o processamento ou baixos rendimentos resultam em um maior custo de processamento. Assim, o rendimento em carbono está diretamente relacionado ao custo do produto (RAMASUBRA, 2013).

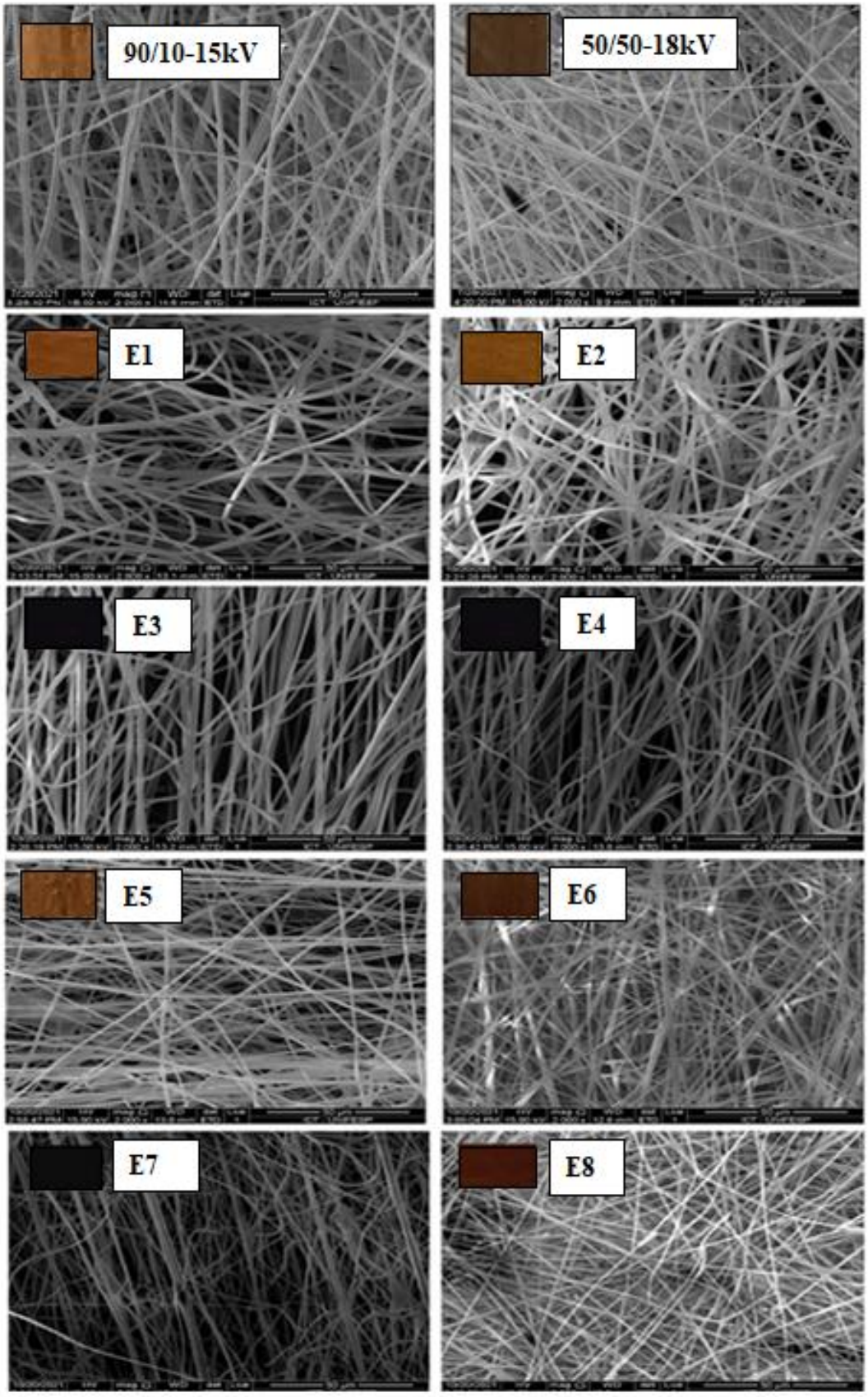
Baseando-se nos resultados de MEV, que evidenciam a qualidade das mantas processadas, e nos rendimentos em carbono fixo obtidos por TGA, as amostras selecionadas para a etapa de estabilização termo-oxidativa foram as baseadas nas blendas de PAN/LKp, nas concentrações de 10% e 50% (m/m) de LKp, obtidas nas tensões de 15 kV e 18 kV, respectivamente.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS ESTABILIZADAS

4.2.1 Microscopia eletrônica de Varredura

De forma a verificar a microestrutura e diâmetros das fibras das mantas eletrofiadas, e estabilizadas em diferentes condições, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura. Segundo Gergin *et al*. (2017), a estabilização termo-oxidativa é um processo que ocasiona, além de outras coisas, uma mudança na coloração do material, de acordo com o grau de estabilização termo-oxidativa alcançado. Portanto, quanto mais escura a coloração da amostra após o tratamento, maior a probabilidade de estas possuírem maior grau de estabilização termo-oxidativa. A Figura 28 apresenta micrografias das mantas com 10% (m/m) (amostras E1 até E4, Tabela 5) e 50% (m/m) (amostras E4 até E8, Tabela 5), após os ensaios de estabilização termo-oxidativa realizados, conforme o planejamento experimental utilizado (Tabela 5) e também a cor resultante destas mantas.

Figura 28- MEV das mantas estabilizadas referentes às amostras E1 a E8.



Fonte: Autora.

Após o tratamento térmico, as amostras E1, E2, E5, E6 e E8 apresentaram pouca alteração em sua coloração, quando comparadas com as respectivas mantas eletrofiadas (imagens 90/10-15kV e 50/50-18kV, na Figura 28) podendo ser resultado de uma estabilização termo-oxidativa incompleta do material, devido aos parâmetros utilizados. Nestas mantas as fibras permanecem desorientadas e não é possível observar quantidade significativa de defeitos. Na amostra 8 é visível apenas pequenas partículas entre as fibras, resultado do rompimento destas durante o experimento.

Os experimentos E3, E4 e E7 resultaram em mantas com coloração preta, indicando uma provável ciclização completa da estrutura. Nestas amostras também é possível observar um maior direcionamento das fibras após a estabilização termo-oxidativa, e a ocorrência da quebra de algumas fibras superficiais da manta.

Na Tabela 10 estão apresentados os diâmetros médios (Dm) das mantas estabilizadas, e perdas de massa (M) das mantas, calculadas a partir das suas respectivas massas antes e após o processo de estabilização termo-oxidativa.

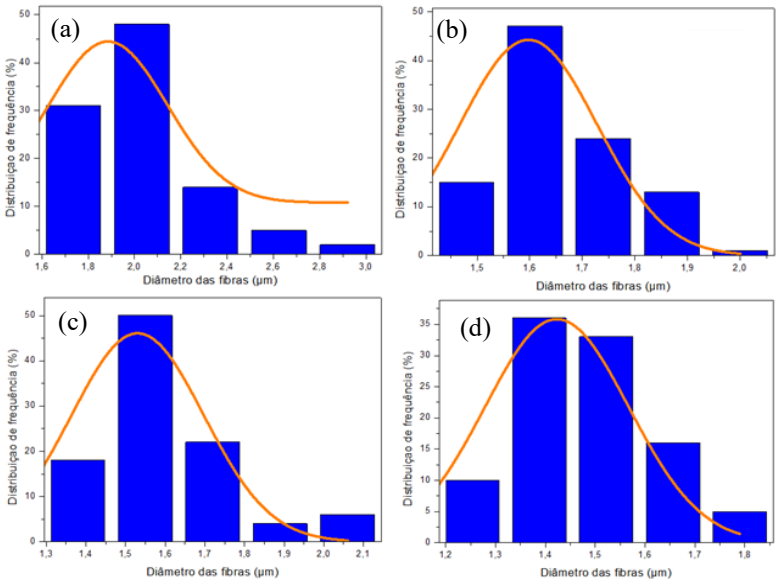
Tabela 10 - Diâmetro médio das fibras e perda de massa após a estabilização termo-oxidativa.

Amostra	M (%)	Dm (μm)	Diminuição no diâmetro (%)
E1	8	1,73 ± 0,26	1,7%
E2	12	1,59 ± 0,13	9,6%
E3	23	1,53 ± 0,17	13,0 %
E4	22	1,42 ± 0,14	19,3%
E5	25	1,01 ± 0,15	15,8%
E6	23	1,09 ± 0,15	9,1%
E7	33	0,82 ± 0,12	31,6%
E8	13	1,02 ± 0,12	15,0%

Fonte: Autora.

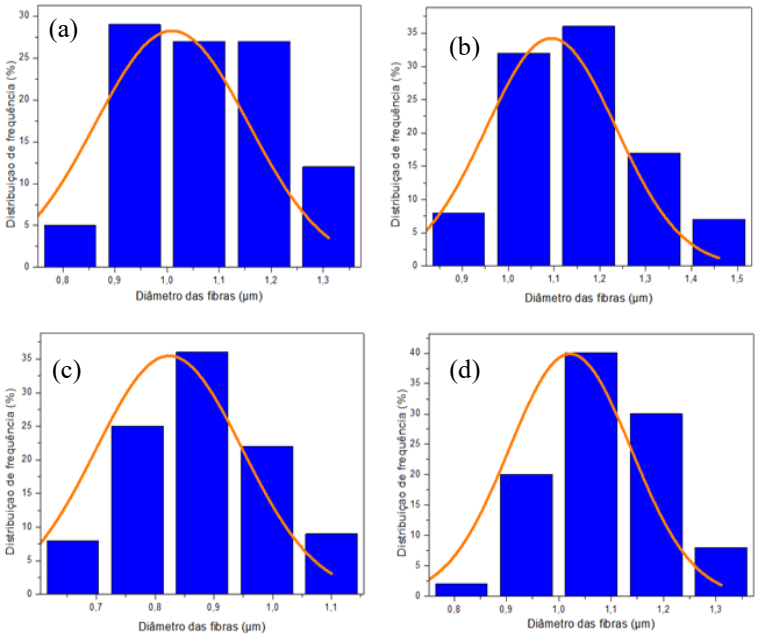
Após o tratamento térmico de estabilização termo-oxidativa ocorreu perda de massa para todas as mantas tratadas, sendo maior para a amostra 7. Entretanto, os tratamentos térmicos aplicados causaram pouca alteração no diâmetro médio das fibras, com diminuição de diâmetro entre 1,7% e 31,6%, conforme pode ser visto na Tabela 9 e pelos histogramas de distribuição de frequência mostrados na Figura 29 para as amostras E1, E2, E3 e E4 e na Figura 30 para as amostras E5, E6, E7 e E8. Em resumo, as mantas estabilizadas ainda apresentam dimensões micrométricas.

Figura 29 - Histograma de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras das amostras (a) E1, (b) E2, (c) E3 e (d) E4, após a estabilização termo-oxidativa.



Fonte: Autora.

Figura 30 - Histograma de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras das amostras (a) E5, (b) E6, (c) E7 e (d) E8, após a estabilização termo-oxidativa.

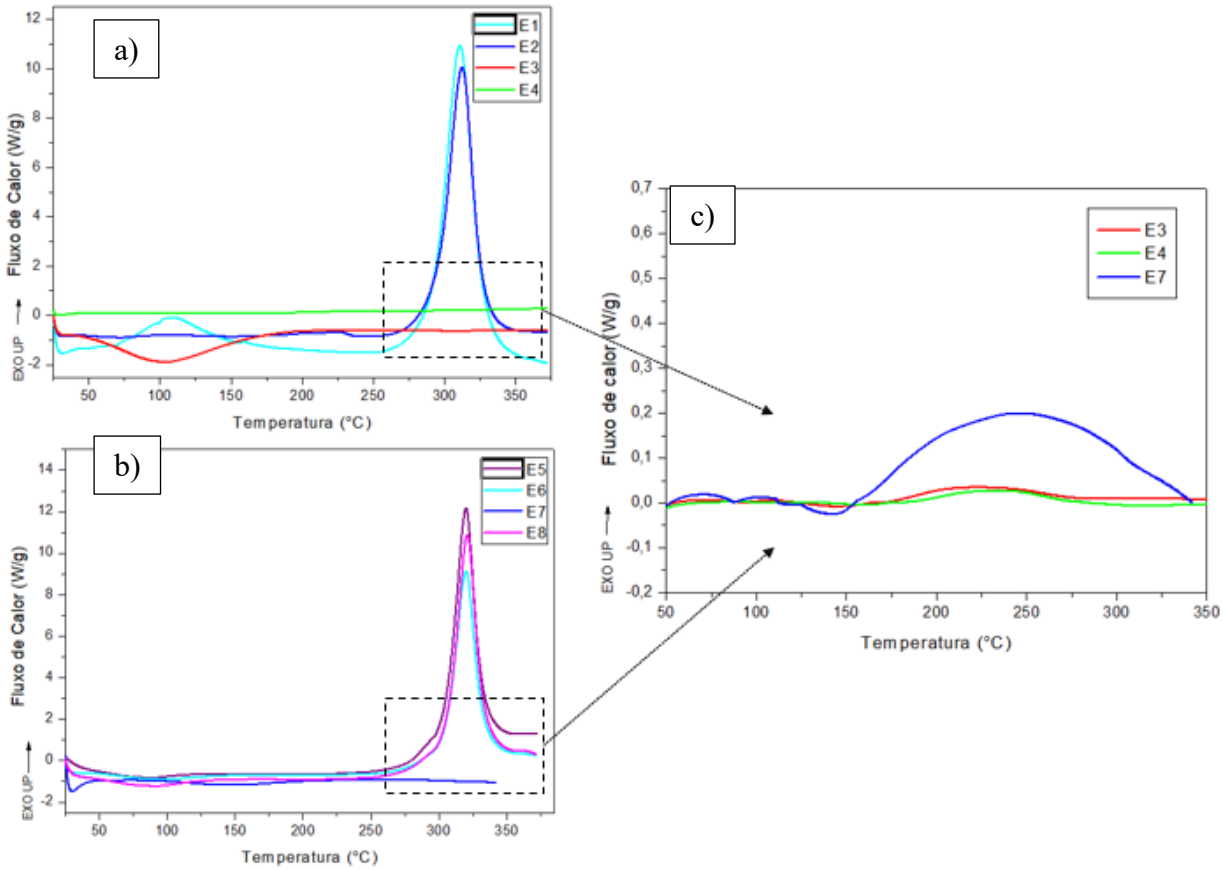


Fonte: Autora

4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial

Na Figura 31 são apresentadas as curvas de DSC das mantas após o processo de estabilização termo-oxidativa, referentes às amostras E1 a E8.

Figura 31 - Curvas de DSC das mantas a) com 10% de LKp; b) com 50% LKp e c) região do pico exotérmico das amostras referentes aos experimentos E3, E4 e E7após processo de estabilização termo-oxidativa.



Fonte: Autora.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 31, as amostras dos experimentos E1, E2, E5, E6 e E8 apresentam um pico exotérmico próximo a 300 °C, que está associado à ciclização da manta polimérica eletrofiada de PAN/LKp, o que indica que não houve a ciclização das referidas mantas por meio dos parâmetros empregados no planejamento

experimental. Já as amostras dos experimentos E3, E4 e E7 apresentam uma curva mais plana, sem a ocorrência de um pico exotérmico evidente, indicando que os parâmetros utilizados para tratar estas amostras se mostraram promissores para efetivar a estabilização termo-oxidativa completa. A partir dessas curvas de DSC, a entalpia de todas as amostras foi calculada para posterior definição do índice de ciclização (IC_{DSC}) de cada amostra.

Na Tabela 11 são apresentados os valores de entalpia (ΔH), temperatura inicial (Ts) e temperatura máxima do pico exotérmico (Tp).

Tabela 11- valores de entalpia (ΔH), temperatura inicial (Ts) e temperatura máxima do pico exotérmico (Tp).

Sample	Ts	Tp	ΔH (J/g)
E1	254.16	311.03	667.20
E2	251.82	312.49	508.10
E3	166.21	222.69	4.80
E4	185.89	234.47	2.30
E5	235.95	319.77	464.70
E6	238.89	319.99	382.20
E7	141,26	247.63	39.50
E8	240,84	321.35	433.50

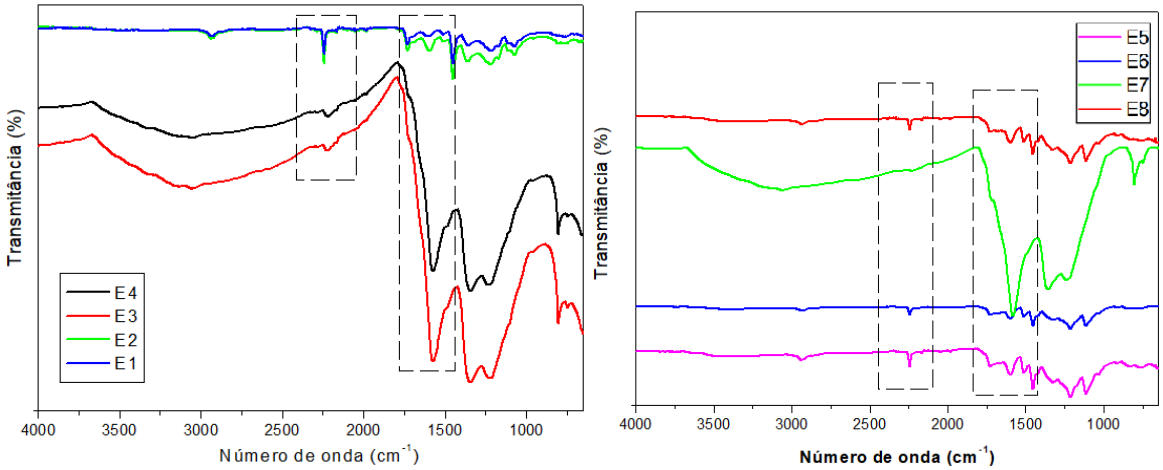
Fonte: Autora.

Conforme mostrado na Tabela 11, as mantas originadas dos testes E1, E2, E5, E6 e E8 possuem temperatura inicial aproximada e temperatura de pico exotérmica, variando na faixa de 235 a 254°C para a temperatura inicial, e entre 311 a 321 °C para a temperatura máxima de pico exotérmico. As amostras referentes aos experimentos E3, E4 e E8 apresentaram temperaturas iniciais e de pico abaixo das encontradas para as demais amostras.

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 32 apresenta os espectros de FT-IR das mantas estabilizadas e a análise dos mesmos evidencia as mudanças estruturais que ocorreram durante o tratamento térmico em cada um dos experimentos realizados, visando a estabilização termo-oxidativa.

Figura 32 - Espectros FT-IR das mantas de PAN/LKp estabilizadas.



Fonte: Autora.

Nos espectros de FT-IR do material tratado termicamente, é visível a mudança causada na estrutura das mantas, devido aos parâmetros utilizados em cada teste de estabilização termo-oxidativa. A banda em 1114 cm^{-1}, referente às ligações C-C, C-O e C=O, desapareceu para os espectros das mantas mais estabilizadas (experimentos E3, E4 e E7), o mesmo também acorreu com a banda em 2936 cm^{-1}, atribuída a estiramento C-H em grupamentos metoxilas.

Após a realização da estabilização termo-oxidativa, as amostras dos experimentos E1, E2, E3, E4 e E7 indicam o desaparecimento da banda em 1725 cm^{-1}, referente à presença de carbonilas não conjugadas. A banda em 1517 cm^{-1}, referente à vibração do anel aromático (estiramento C=C assimétrico), não aparece para as blendas com 10% de lignina (amostras dos experimentos E1 – E4) e para o experimento 7, com 50% (m/m) de lignina. O mesmo ocorre para a banda em 1452 cm^{-1}, referente à deformação O-CH_3 (deformações assimétricas C-H em C-H_3 e C-H_2). Em contrapartida, a banda 1213 cm^{-1}, referente à ligação C-O ou C = O aumentou significativamente para as amostras dos experimentos com 10% (m/m) de lignina e para a amostra do experimento E7.

As amostras dos experimentos E2, E3 e E7 mostram uma banda de maior intensidade em torno de 1580 cm^{-1}, atribuída à vibração das ligações conjugadas C=C e C=N. A banda característica da PAN em 2240 cm^{-1}, atribuída ao estiramento da nitrila (C≡N), diminuiu a intensidade para as amostras dos testes com maior grau de estabilização termo-oxidativa (amostras E3 e E4), chegando a desaparecer na amostra E7, indicando a reação da nitrila com outros grupos, contribuindo, assim, para o processo de ciclização. A banda 1365 cm^{-1}, referente à deformação angular da ligação C-H (grupo fenólico O-H), apresenta maior intensidade para as amostras oriundas dos experimentos E1, E2, E3, E4 e E7, e menor intensidade para os

experimentos E5, E6 e E8. Em resumo, as análises de FT-IR evidenciam as acentuadas mudanças estruturais nas amostras de PAN/LKp, indicando que o tratamento de estabilização termo-oxidativa ocorreu em maior ou menor grau, dependendo dos parâmetros utilizados no panejamento de experimentos.

Zhang *et al*. (2021) estudou via FT-IR mantas derivadas de lignina/PAN estabilizadas em diferentes temperaturas. Ele observou que ao elevar a temperatura de termo-estabilização, a intensidade de C ≡ N em 2440 cm^{-1} diminuiu, fato que foi atribuído à reação entre C ≡N e –OH. Além disso, enquanto as fibras precursoras apresentaram um aumento na intensidade de pico em 1590 cm^{-1} (atribuída ao pico de C = N, C = C e grupos N-H). A reação de desidrogenação reduziu os grupos CH_2, resultando em diminuição de C-H (2940 cm^{-1}) picos com o aumento da temperatura. Esses achados revelaram claramente uma reação de estabilização bem-sucedida com o tempo.

4.2.4 Índice de Ciclização

Os índices de ciclização foram obtidos a partir de dados coletados nas análises de DSC (IC_{DSC}) e FT-IR ($IC_{FT\text{-}IR}$). Para o cálculo do IC_{DSC} fez-se uso da Equação 2, com os valores de entalpia obtidos para as amostras tratadas termicamente e para a manta sem tratamento termo-oxidativo, de acordo com seu respectivo teor de lignina. O valor de entalpia encontrado experimentalmente para as mantas não tratadas termicamente com 10% (m/m) de LKp é de 574,0 J/g e com 50% (m/m) de LKp é igual a 339,6 J/g. De acordo com os valores de IC calculados a partir das análises de DSC, pode-se observar que apenas as mantas E2, E3, E4 e E7 apresentam algum grau de estabilização termo-oxidativa (Tabela 11). As mantas E1, E5, E6 e E8 apresentam valores de entalpia do pico exotérmico superior ao da amostra não tratada, obtendo-se, assim, resultados de IC negativos. Isso é indicativo de que não houve mudança na estrutura destas mantas em função do tratamento térmico adotado na estabilização termo-oxidativa, sendo considerados, então, na representação gráfica como "zero" (Figura 32). Esse procedimento da representação gráfica foi adotado de maneira semelhante ao realizado por OLIVEIRA (2017).

Para o cálculo dos índices de ciclização a partir dos resultados de FT-IR ($IC_{FT\text{-}IR}$) foi utilizada a Equação 1. Esta Equação utiliza as medidas das intensidades relativas (da banda em 1600 cm^{-1}, banda do C=C) para as mantas após a estabilização termo-oxidativa e da banda em 2240 cm^{-1} (banda do C≡N) para as mantas não tratadas termicamente. Na tabela 12 estão apresentados os valores de IC calculados por meio das técnicas de DSC e FT-IR

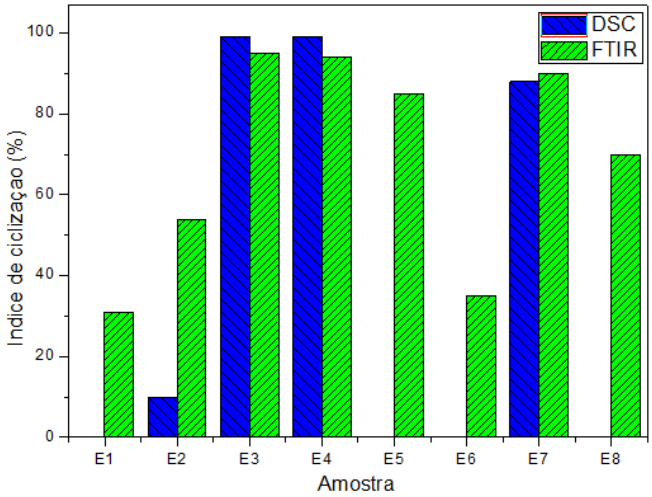
Tabela 12- Índices de ciclização calculados para as amostras estabilizadas.

	DSC		FT-IR	
Amostra	ΔH (J/g)	IC_{DSC}	Intensidade relativa das bandas	IC_{FT-IR}
E1	667,2	-0,16	0,7	0,31
E2	508,1	0,10	1,8	0,54
E3	4,8	0,99	28	0,95
E4	2,3	0,99	21	0,94
E5	464,7	-0,36	21	0,85
E6	382,2	-0,12	2,0	0,35
E7	39,5	0,88	34	0,90
E8	433,5	-0,27	4,8	0,70

Fonte: Autora.

A Figura 33 apresenta a comparação dos valores de IC obtidos por FT-IR e DSC.

Figura 33 - Índices de ciclização das amostras calculados por DSC e FT-IR.



Fonte: Autora.

As amostras referentes aos experimentos E3, E4 e E7 apresentam valores aproximados de ICs calculados, a partir de valores de entalpia (DSC) e das intensidades relativas das bandas em 1600 e 2240 cm^{-1} nos espectros FT-IR. Já as amostras E1, E2, E5, E6 e E8 apresentam valores de IC muito discrepantes entre as duas técnicas, com ICs calculados por FT-IR muito superiores aos obtidos por DSC. Esta diferença pode ser resultado de uma superestimativa do

processo de ciclização pelo FT-IR, já que as técnicas de análise térmica possuem maior confiabilidade. Esse resultado mostra a necessidade do uso de duas ou mais técnicas para a comprovação da ciclização.

4.2.5 Influência dos parâmetros da termo-oxidação nas mantas de PAN/lignina estabilizadas

4.2.5.1 Análise estatística da estabilização termo-oxidativa das mantas por DSC

Para o estudo da estabilização termo-oxidativa das mantas de PAN/lignina eletrofiadas, foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^3, com dois níveis e três fatores.Com base nos resultados obtidos após os testes de estabilização termo-oxidativa foi possível determinar a influência das variáveis do processo (taxa de aquecimento (A), temperatura (B) e concentração de LKp na blenda (C)) , na variável resposta (entalpia do pico exotérmico), obtida por meio da análise de DSC. Para isso foi utilizado o software estatístico *Design-Expert*, onde a influência das variáveis do processamento foram avaliadas por ANOVA e representadas graficamente por gráficos de curva de nível e de superfície de resposta. A Tabela 11 apresenta os resultados da análise de variância, gerados pelo uso do referido software, para os valores de variável resposta obtidos via DSC, ou seja, as medidas de entalpia.

Tabela 13 - Análise de variância para o processo de estabilização térmica oxidativa com a variável obtida via DSC.

Fonte	Soma dos Quadrados	Df*	Quadrado médio	Valor de F*	Valor de p*
Model	4,67600	7	93523,59	35,77	0,0274
A	2827,52	1	2827,52	5,97	0,0684
B	**2,977E00**	**1**	**2,97700**	**113,86**	**0,0187**
C	**2401,24**	**1**	**2401,24**	**5,07**	**0,0313**
AB	50181,12	1	50181,12	19,19	0,0684
AC	27918,85	1	27918,85	10,68	0,0723
BC	**79082,65**	**1**	**79082,65**	**30,25**	**0,0415**
ABC	12752,05	1	12752,05	4,88	
R^2	**0,9889**				

*Df – graus de liberdade; F – distribuição F de Fisher-Snedecor; p- probabilidade do efeito; R^2 – proporção da variabilidade total da regressão.
Fonte: Autora.

Na Tabela 13, valores de p inferiores a 0,05 indicam que os termos do modelo são significativos e valores superiores a 0,05 não são considerados significativos, com intervalo de confiança de 95%. Neste caso, para a estabilização termo-oxidativa, apenas os termos “B” (temperatura) e “C” (teor de LKp) são indicados como um fator que tem influência direta na estabilização das mantas de PAN/LKp eletrofiadas. Enquanto que a variável A (taxa de aquecimento) não apresenta influência significativa na variável resposta, de acordo com o indicado a partir do planejamento experimental. A análise desta Tabela também mostra que a ação conjunta das variáveis B e C (temperatura e teor de LKp na blenda) afeta diretamente a variável resposta.

Os resultados apresentados ainda mostram que o modelo utilizado é significativo, indicado por meio do valor de p menor que 0,05, ou seja, sem a chance do valor F encontrado ocorrer devido à presença de ruído.

R^2 é um indicador da proporção da variabilidade total apresentada pelo modelo de regressão. Em relação ao R^2 obtido, o valor de 0,9889 indica que mais de 98% da variabilidade experimental pode ser explicada pelo modelo quadrático, relativo à variável resposta, ou seja, o modelo utilizado é confiável.

Ainda por meio dos resultados obtidos na análise de variância (ANOVA) foi possível construir um modelo estatístico, incluindo os coeficientes dos parâmetros significativos para a estabilização termo-oxidativa das mantas de PAN/LKp eletrofiadas. A Equação 12, é uma proposta do software utilizado, em termos de fatores codificados:

Variável resposta DSC = + 312,65 + 192,90 B + C* 0,52 - 79,20 AB + 59,08 AC + 99,43 BC + 39,92 ABC (12)

Onde : A é a taxa de aquecimento (°C/min), B é a temperatura final do processo (°C) e C é quantidade de LKp na blenda (% m/m)

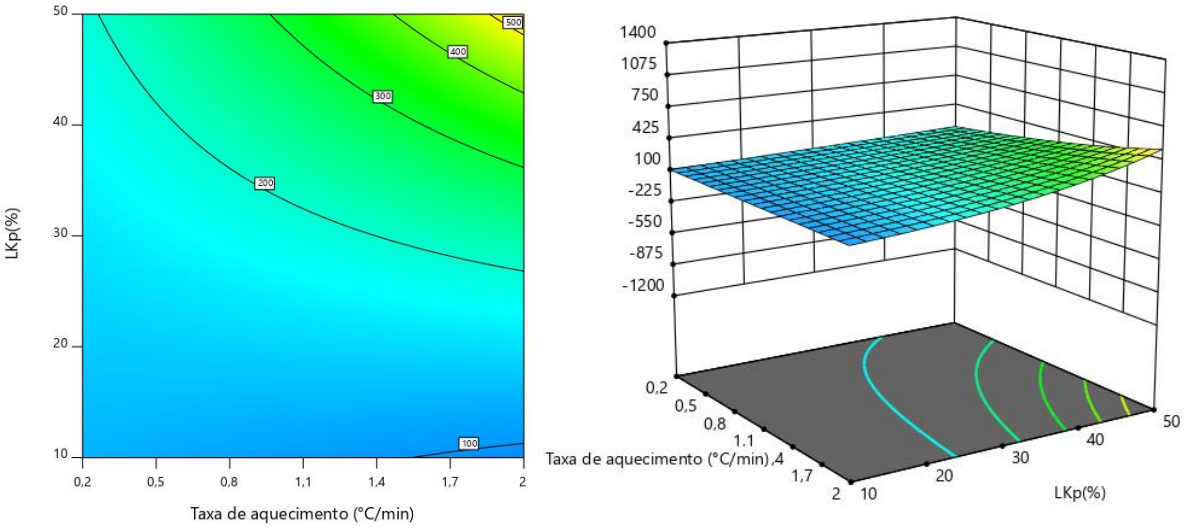
As Figuras 34, 35 e 36 ilustram o gráfico de contorno e a curva de superfície da variável resposta, que apresentam a relação entre dois parâmetros no nível em relação à variável resposta, ou seja, variação da entalpia. Na Figura 34 está apresentado a correlação entre as variáveis taxa de aquecimento e teor de LKP, a figura 35 apresenta a correlação entre taxa de aquecimento e da temperatura e, a Figura 36 indica a influência do teor de LKp e temperatura na variação da entalpia das mantas estabilizadas.

Nas Figuras apresentadas é possível observar, conforme indicado na Tabela 12, que a

ação da variável temperatura juntamente com a taxa de aquecimento (Figura 35) e da taxa de aquecimento aliado ao teor de LKp (Figura 34) não tem influência significativa na variável resposta.

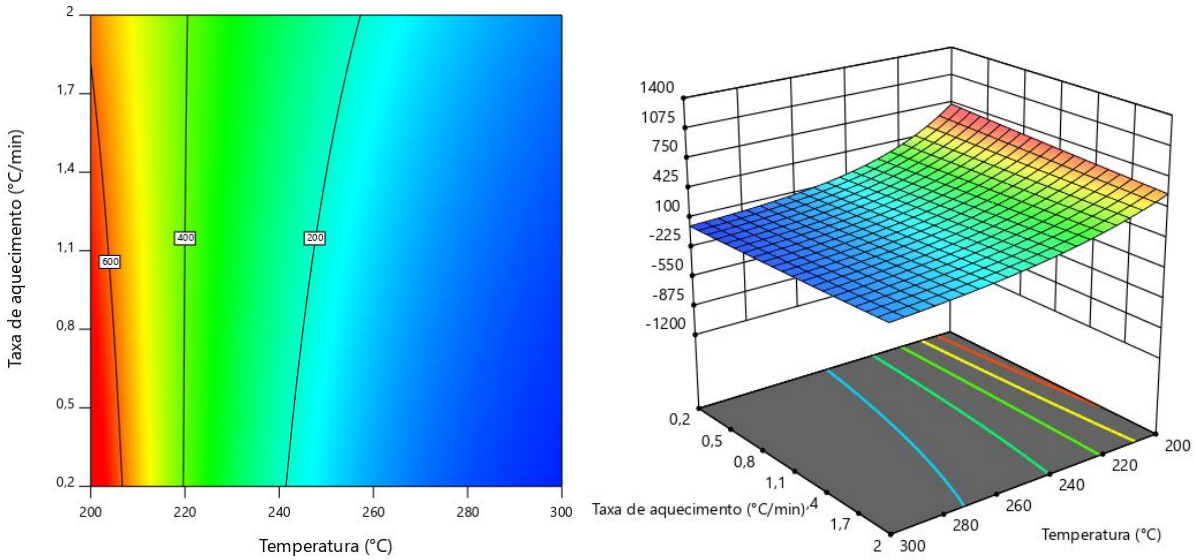
A Figura 36 mostra que o uso de temperaturas mais elevadas e de taxas de aquecimento mais baixas resulta em menores valores de entalpia do pico exotérmico (realçados na Figura por retângulos sobre as curvas) das amostras tratadas termicamente, o que, como já apresentado, indica um maior grau de estabilização das amostras. Este resultado é corroborado pela curva de nível (Figura 36), que mostra, a partir dos cálculos estatísticos realizados pelo programa, que os melhores parâmetros a serem utilizados na estabilização termo-oxidativa envolvem o uso de uma, temperatura de 300 °C e o teor de 10% (m/m) de LKp na blenda, independentemente da taxa de aquecimento utilizada. Estes parâmetros previstos como os mais adequados pelo software utilizado são os mesmos adotados para a estabilização das amostras referentes ao experimento E3 e E4 do planejamento experimental (Tabela 5).

Figura 34 - Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variáveis teor de LKp e taxa de aquecimento



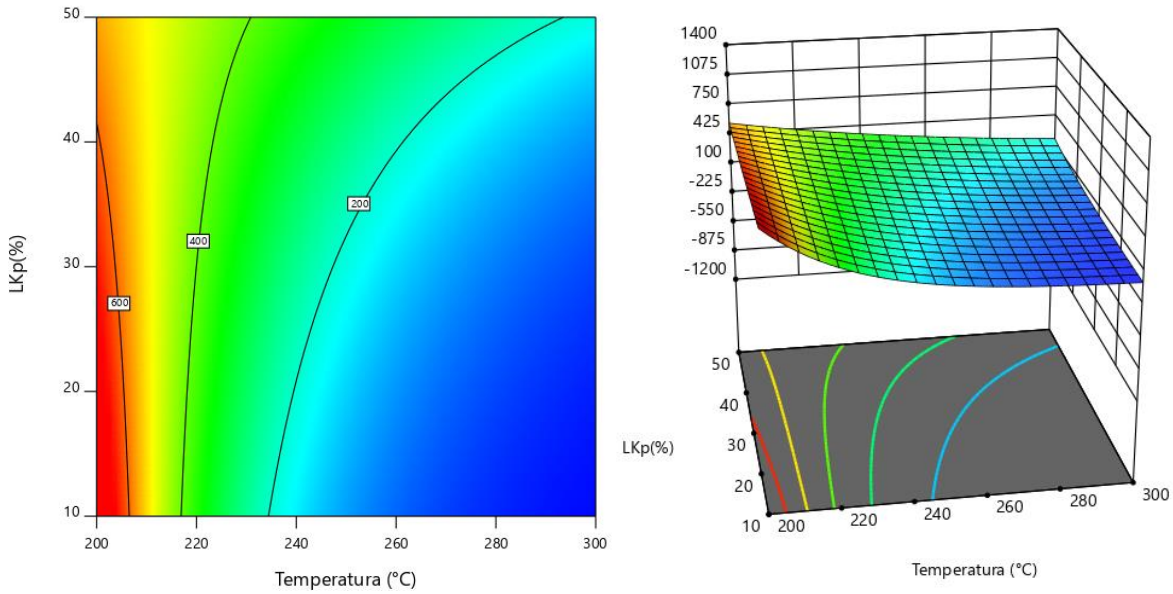
Fonte: Autora.

Figura 35 - Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variáveis taxa de aquecimento e temperatura.



Fonte: Autora.

Figura 36 - Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variáveis teor de lignina e temperatura



Fonte: Autora.

4.2.5.2 Análise estatística das variáveis de processo de estabilização por FT-IR

A influência das variáveis do processo de estabilização termo-oxidativa nas mantas

estabilizadas, utilizando a variável resposta intensidade da banda em 1600 cm^{-1} referente a formação de novas ligações C=C), também foi avaliada por meio da análise de variância e o resultado é apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 -Análise de variância para o processo de estabilização termo-oxidativa em relação à variável resposta obtida via FT-IR (intensidade da banda em 1600 cm^{-1}).

Fonte	**Soma dos Quadrados**	**Df***	**Quadrado médio**	**Valor de F***	**Valor de p***
Model	1095,46	7	219,09	42,92	0,0229
A	**453,00**	**1**	**453,00**	**88,74**	**0,0211**
B	**389,20**	**1**	**389,20**	**76,24**	**0,0129**
C	181,03	1	181,03	21,76	0,0723
AB	17,40	1	17,40	3,41	0,2061
AC	**160,20**	**1**	**160,20**	**31,38**	**0,0304**
BC	75,64	1	75,64	14,82	0,0213
ABC	60,35	1	10,94	4,66	0,0976
R_2	**0,9908**				

*Df – graus de liberdade; F – distribuição F de Fisher-Snedecor; p- probabilidade do efeito; R^2 – proporção da variabilidade total da regressão.

Fonte: Autora.

Na Tabela 14, valores de p inferiores a 0,05 indicam que os termos do modelo são significativos e valores superiores a 0,05 não são considerados significativos, com um intervalo de confiança de 95%.

Com base nos dados obtidos via FT-IR, os termos “A” (taxa de aquecimento) e “B” (temperatura) são indicados como um fator que tem influência direta na estabilização das mantas de PAN/LKp eletrofiadas ($p < 0,05$). É indicado também que a variável C (teor de lignina na blenda) isoladamente não influenciou a variável resposta ($p > 0,05$). Entretanto, se torna significativa quando em ação conjunta com a taxa de aquecimento, de acordo com o indicado no planejamento experimental.

Com os resultados apresentados, verifica-se ainda que o modelo apresentado é significativo, indicado pelo valor de $p < 0,05$, com chances reduzidas do valor F encontrado ocorrer devido a ruídos. No que se refere ao valor de R^2 obtido, o valor de 0,9908 indica que mais de 99% da variabilidade experimental pode ser explicada pelo modelo quadrático relativo

à variável resposta.

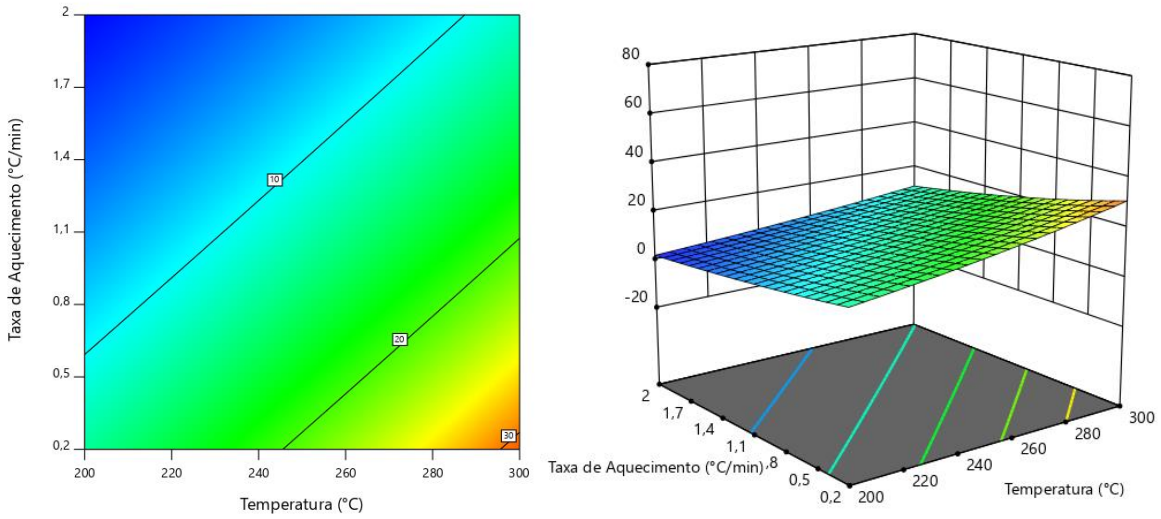
A partir dos resultados obtidos na análise de variância (ANOVA) pode-se ainda construir um modelo estatístico incluindo os coeficientes dos parâmetros significativos para a estabilização termo-oxidativa das mantas de PAN/LKp eletrofiadas. A Equação 13, proposta a partir do modelo, é apresentada a seguir em termos dos fatores codificados:

$$\text{Variável resposta FT-IR} = +14{,}93 - 7{,}52\,A + 6{,}98\,B - 1{,}48\,AB - 4{,}48\,AC - 3{,}08\,BC \qquad (13)$$

Sendo: “A" a taxa de aquecimento (°C/min), B a temperatura final do processo (°C) e C a quantidade de LKp na blenda (% m/m).

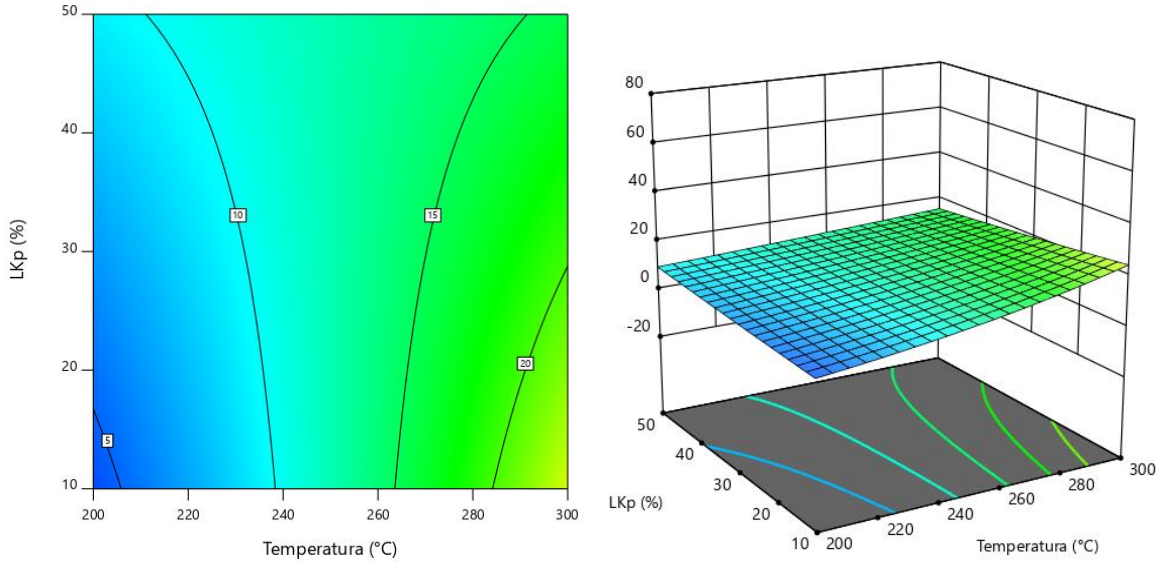
As Figuras 37, 38 e 39 ilustram o gráfico de contorno e a curva de superfície da variável resposta, que apresentam a relação entre dois parâmetros no nível em relação à variável resposta, ou seja, intensidade da banda em 1600 cm^{-1}, obtida por FT-IR. Na Figura 37 está apresentado a correlação entre as variáveis taxa de aquecimento e temperatura, a Figura 38 apresenta a correlação entre o teor de LKp e da temperatura e, a Figura 39 indica a influência da teor de LKp e taxa de aquecimento na intensidade da banda em 1600 cm^{-1} das mantas estabilizadas.

Figura 37 - Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variáveis taxa de aquecimento e temperatura



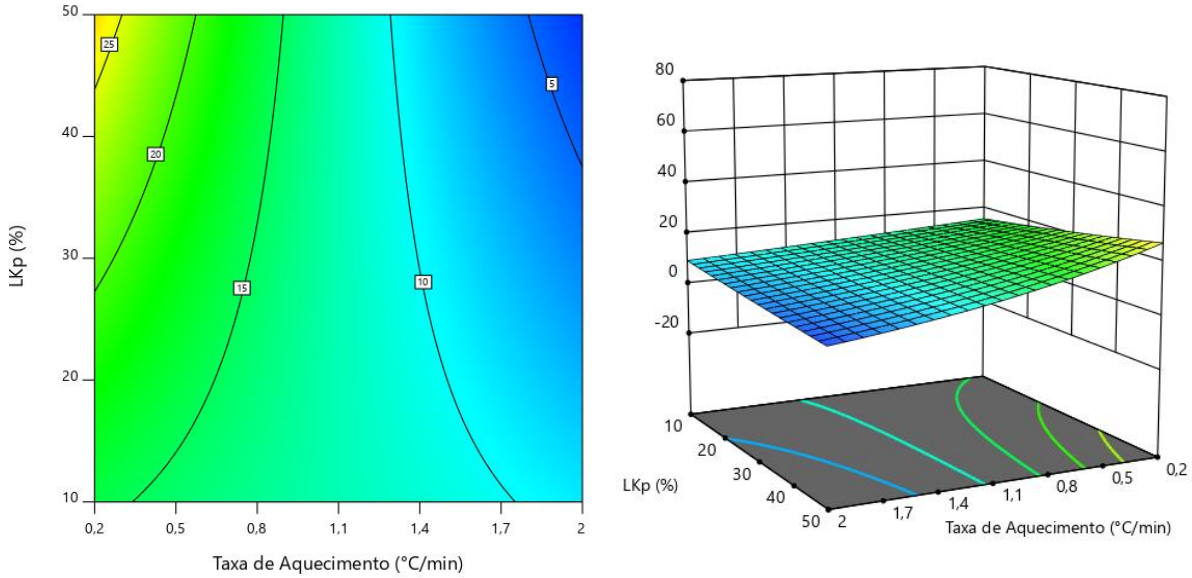
Fonte: Autora.

Figura 38- Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variáveis teor de LKp e temperatura



Fonte: Autora.

Figura 39- Gráfico de curva de nível e de superfície de resposta para as variaveis taxa de aquecimento e teor de LKp



Fonte: Autora.

Nas Figuras apresentadas é possível observar, conforme indicado na Tabela 13, que a ação da variável temperatura juntamente teor de LKp (Figura 38) e da taxa de aquecimento aliado ao teor de LKp (Figura 39) não tem influência significativa na variável resposta.

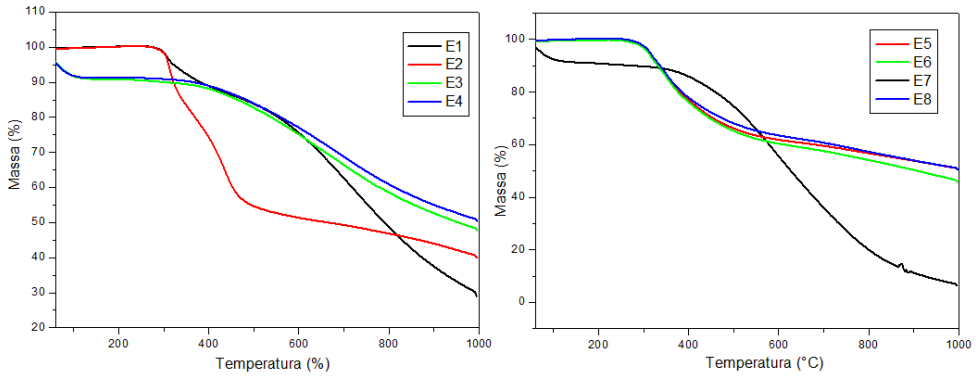
A partir da análise da Figura 36 observa-se que para a obtenção de maiores valores de

intensidade relativa da banda em 1600 cm^{-1} nas mantas estabilizadas, é necessário o uso de temperaturas mais elevadas (300 °C) aliada a taxas de aquecimento mais lentas (0,2 ºC/min), independentemente da concentração de lignina Kraft purificada na blenda, sendo estes parâmetros equivalentes aos utilizados nos testes E3 e E7 definido por meio da matriz de experimentos (Tabela 5).

4.2.6 Análise termogravimétrica

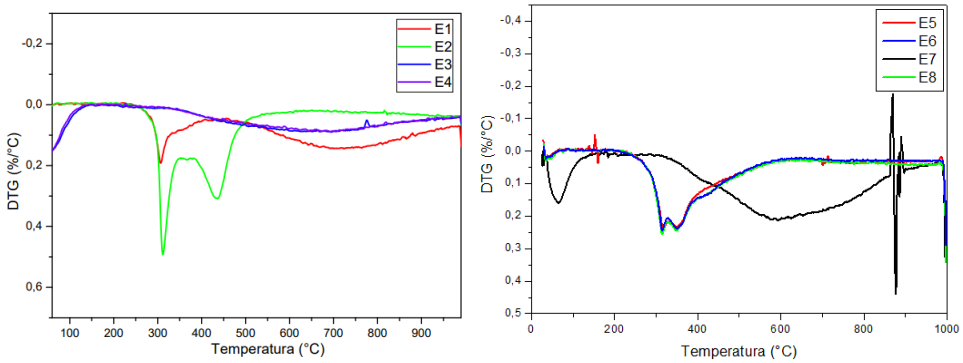
A análise termogravimétrica foi utilizada com o intuito de verificar a estabilidade térmica das mantas, após os tratamentos térmicos de estabilização termo-oxidativa. A Figura 40 apresenta as curvas de TGA de cada manta tratada e a Figura 41 sua DTG. Estas amostras, após a estabilização termo-oxidativa, foram denominadas pela letra E, associadas às denominações previamente adotadas no planejamento experimental (Tabela 5).

Figura 40 - Curvas de TGA das mantas de PAN/LKp, após a estabilização termo-oxidativa.



Fonte: Autora.

Figura 41 - Curvas DTG das mantas de PAN/LKp, após a estabilização termo-oxidativa.



Fonte: Autora.

De acordo com os termogramas, a amostra E2 apresenta uma perda de massa

significativa entre 300 e 500 °C, como mostra o pico proeminente na curva DTG (Figura 41a). Isso é um indicativo que o tratamento térmico de estabilização termo-oxidativa desta amostra não gerou modificação significativa na estrutura da manta. As amostras E1, E3 e E4 apresentam curvas de perda de massa mais similares, como mostra a Figura 40a. Entretanto, a amostra E1 apresenta menor quantidade de resíduo ao final do processo (~41,7%, m/m). Já as amostras E3 e E4 mostram maior estabilidade em temperaturas mais elevadas e maior quantidade de resíduo (~55%, m/m), conforme apresenta a Tabela 15.

Tabela 15 - Valores de temperatura de degradação (T_d), perda de massa (M) e massa residual (R) das mantas de PAN/LKp, após a estabilização termo-oxidativa.

Amostra	T_{d1} (°C)	M_1 (%)	T_{d2} (°C)	M_2 (%)	R (%)
E1	225	14,1	464	43,2	30,43
E2	242	17,9	383	24,5	40,94
E3	34	8,1	331	33,7	48,50
E4	35	7,5	251	35,3	51,12
E5	203	38,8	-	-	51,30
E6	208	39,8	-	-	46,93
E7	33	8,3	319	74,1	7,51
E8	195	37,2	-	-	51,32

Fonte: Autora.

As amostras E5, E6 e E8 apresentam comportamentos térmicos semelhantes, com perdas de massa mais significativas entre 300 e 500 °C, e quantidade de massa residual entre ~46 e 51% (m/m). A amostra E7, mesmo apresentando um índice de ciclização favorável, apresenta uma elevada perda de massa entre 400 e 800 °C, com uma quantidade de massa residual de ~7% (m/m). Esse resultado é um indicativo que o tratamento termo-oxidativo utilizado foi ineficiente para a completa estabilização térmica da manta. Cho *et al.*, 2019, encontraram resultados semelhantes para amostras de PAN/lignina, que quando tratadas em temperaturas mais elevadas apresentaram maior estabilidade térmica. Esses autores atribuíram esse comportamento à uma maior liberação de voláteis pela quebra de ligações lábeis, sugerindo que os materiais resultantes do processo de estabilização termo-oxidativa são mais estáveis termicamente.

Com base nos resultados do índice de ciclização e das análises termogravimétricas das mantas estabilizadas, foram definidas quatro amostras tratadas com diferentes parâmetros de

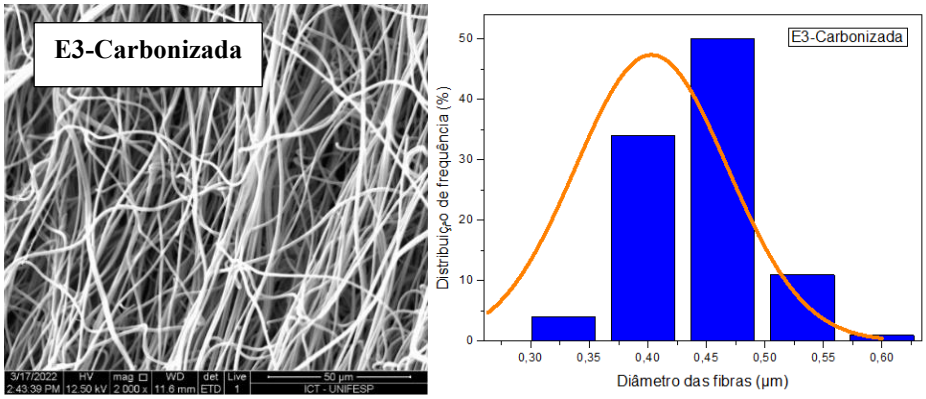
estabilização para serem submetidas ao tratamento térmico de carbonização, quais sejam, as amostras E3 e E4 (10 % m/m de LKp) e E7 e E8 (90% m/m de LKp).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS CARBONIZADAS

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

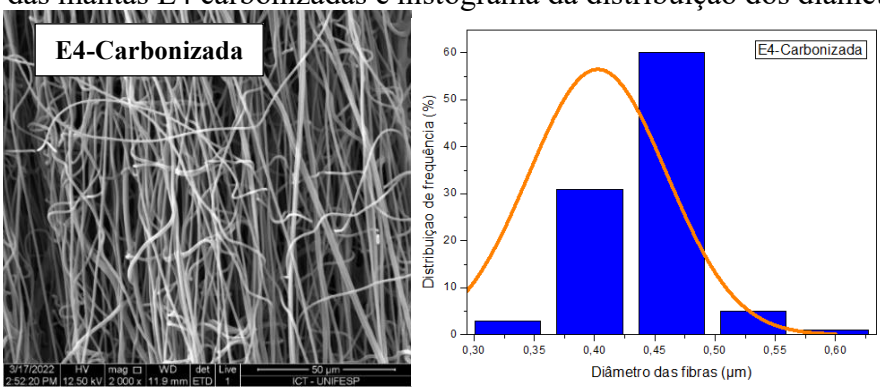
Após a seleção das mantas termo-oxidadas E3, E4, E7 e E8, essas foram tratadas termicamente até 1000 ºC sob atmosfera inerte, ou seja, foram submetidas ao tratamento de carbonização. Após esse tratamento térmico, as mesmas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para verificar suas morfologias e diâmetros finais das fibras. As morfologias das mantas estão apresentadas na Figura 42 (amostra E3 carbonizada) ; Figura 43 (amostra E4 carbonizada); e Figura 44 amostra E7 carbonizada) e Figura 45 (amostra E8 carbonizada); Juntamente com seus respectivos histogramas de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras

Figura 42- MEV das mantas E3 carbonizadas e histograma da distribuição dos diâmetros.



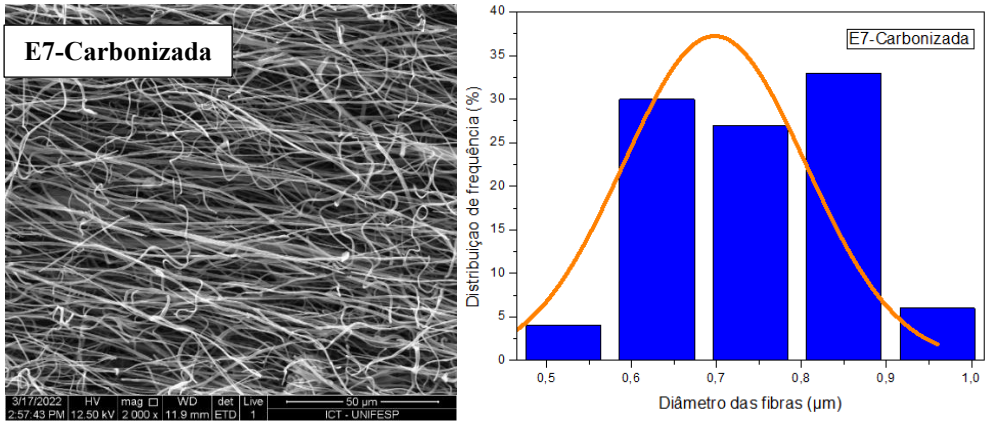
Fonte: Autora.

Figura 43- MEV das mantas E4 carbonizadas e histograma da distribuição dos diâmetros.



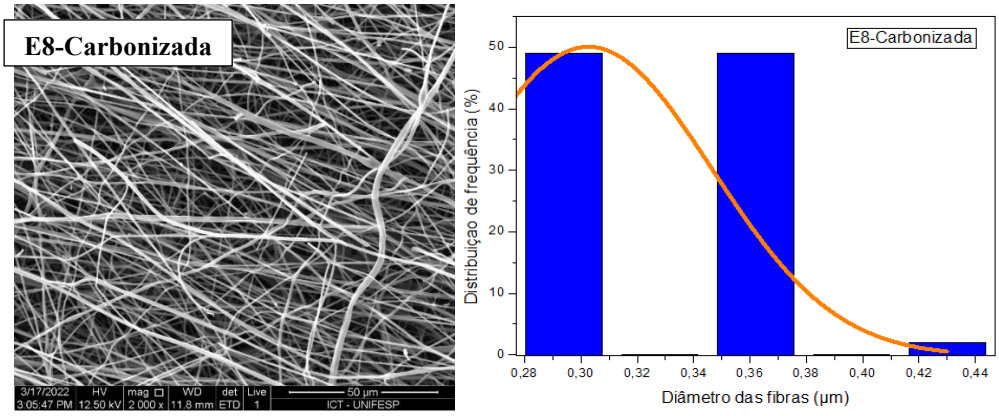
Fonte: Autora.

Figura 44- MEV das mantas E7 carbonizadas e histograma da distribuição dos diâmetros.



Fonte: Autora.

Figura 45- MEV das mantas E8 carbonizadas e histograma da distribuição dos diâmetros.



Fonte: Autora.

A partir das micrografias obtidas é possível observar em todas as mantas a presença de fibras separadas e bem definidas, assim como a ocorrência do rompimento de algumas fibras superficiais, após o tratamento térmico de carbonização. A Tabela 16 apresenta a porcentagens de perda de massa das mantas e de diminuição do diâmetro das fibras.

Tabela 16 - Diâmetro médio (Dm) das fibras e perda de massa após carbonização.

Amostra	Perda de massa (%)	Dm (µm)	Diminuição do diâmetro (%)
E3 - Carbonizada	86,0	0,40±0,06	74
E4 - Carbonizada	80,3	0,40±0,05	72
E7 - Carbonizada	88,6	0,69±0,10	18
E8 - Carbonizada	58,4	0,30±0,04	70

Fonte: Autora.

Conforme pode ser observado na Tabela 16, todas as mantas apresentam perda de massa, que varia de aproximadamente de 58 a 89%, com uma maior perda para a amostra E7, após a carbonização. A amostra E8, apesar de não ter apresentado valores adequados no cálculo do índice de ciclização, é a amostra que apresenta o maior rendimento em massa após o processo de carbonização.

Os diâmetros médios das fibras das mantas carbonizadas também foram quantificados, após a carbonização. A análise desses dados mostra que todas as mantas apresentam decréscimo em seus diâmetros de fibras. Neste caso, tem-se que as amostras E3, E4 e E8 tiveram seus diâmetros das fibras reduzidos em aproximadamente 70%. Somente a amostra E7 apresenta o menor decréscimo no diâmetro das fibras, de apenas 18%. Em resumo, todas as fibras apresentam diâmetros das fibras carbonizadas na faixa de 0,40 a 0,69 µm, ou seja, acima da faixa de diâmetros mais aceita para fibras nanométricas na literatura, ou seja <100 nm (GAFFET, 2011). Segundo Reneker (1996), fibras obtidas por eletrofiação podem possuir diâmetros na faixa de 40 a 2.000 nm. Zhu *et al* (2020), visando a obtenção de nanofibras de carbono de alto desempenho, realizaram a eletrofiação de blendas de PAN/lignina e em seguida as etapas de estabilização termo-oxidativa e carbonização. As nanofibras obtidas pelos autores apresentaram uma média dos diâmetros de cerca de 390 nm.

Após a carbonização, as mantas E3, E4 e E7 apresentam um baixo rendimento em carbono. Enquanto que, a amostra E8 tem um rendimento mais elevado, conforme mostram os dados da Tabela 15.

4.3.2 FT-IR das mantas carbonizadas

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para confirmar a conversão da fibra orgânica (PAN/LKp) em fibra de carbono, ou seja, uma fibra isenta de grupamentos químicos que não o carbono. A Figura 46 apresentada os espectros obtidos para a manta eletrofiada com 10% m/m de LKp, mantas referentes aos experimentos de estabilização E3 e E4; e mantas E3 e E4 carbonizadas. A Figura 47 apresentada os espectros obtidos para a manta eletrofiada com 50% m/m de LKp, mantas referentes aos experimentos de estabilização E7 e E8; e mantas E7 e E8 carbonizadas.

Figura 46- Espectros FT-IR da manta eletrofiada com 10% m/m de LKp, mantas referentes aos experimentos de estabilização E3 e E4; e mantas E3 e E4 carbonizadas.

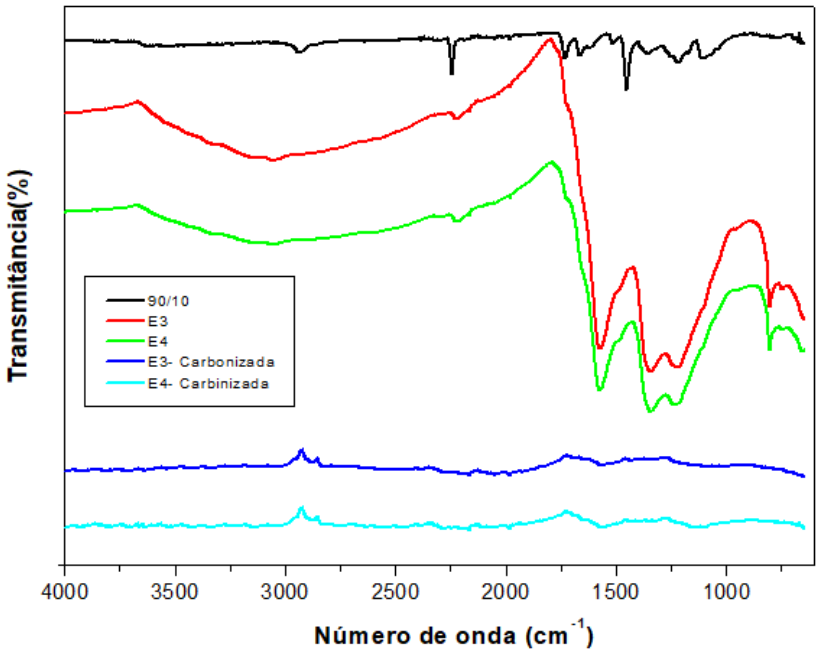
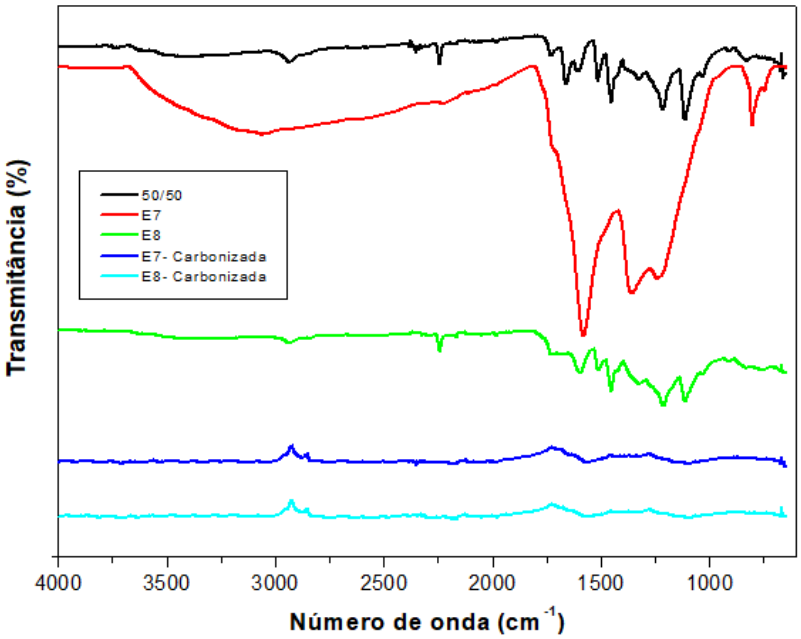


Figura 47- Espectros FT-IR da manta eletrofiada com 50% m/m de LKp, mantas referentes aos experimentos de estabilização E7 e E8; e mantas E7 e E8 carbonizadas.



Fonte: Autora

Nos espectros obtidos é visível que após a carbonização ocorre o desaparecimento da maioria das bandas, em relação às fibras não tratadas e termo-oxidadas. Para as fibras carbonizadas, a banda da nitrila em 2240 cm^{-1} desaparece totalmente, indicando a ciclização completa da estrutura. Todos os grupos funcionais quase que desapareceram por completo, o

que deixa o espectro obtido semelhante ao de estruturas grafíticas, indicando a carbonização do precursor polimérico termo-oxidado (PANAPOY, 2008).

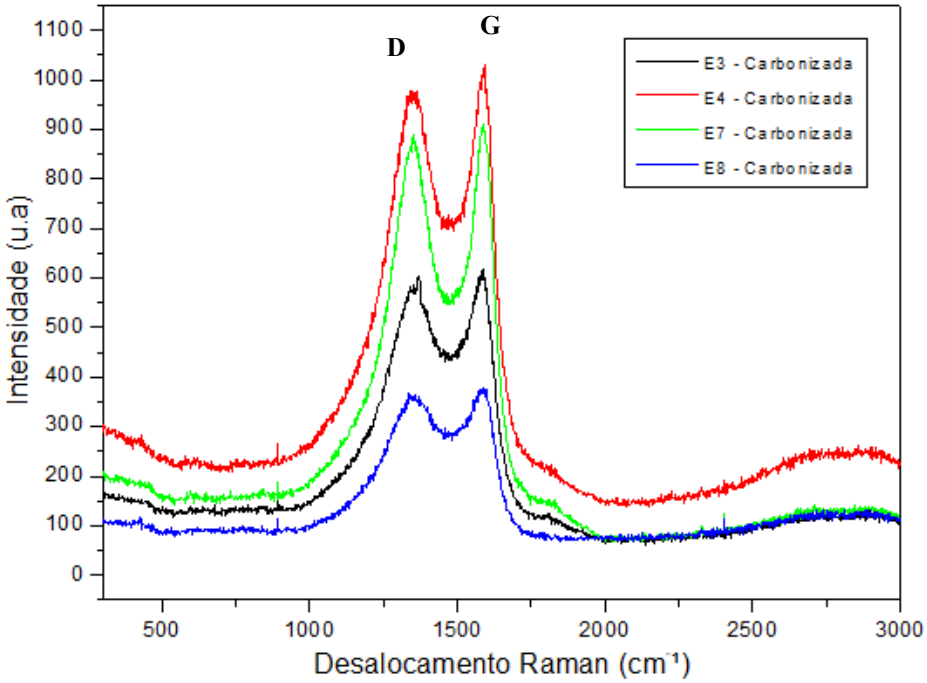
Segundo Choi (2013), quando a lignina é misturada nas soluções poliméricas precursoras, novos grupos funcionais aparecem na superfície das nanofibras de carbono. O pico atribuído à deformação C–O encontrado em 1076 cm^{-1} indica que grupos funcionais oxigenados estão localizados nas fibras de carbono.

É possível identificar nos espectros das mantas carbonizadas, neste estudo, uma banda entre 1570 cm^{-1} e 1094 cm^{-1}. De acordo com Gonzaga (2021), nanofibras de PAN/lignina carbonizadas apresentam bandas em 1500 e 1000 cm^{-1}, que são atribuídas às vibrações de anéis aromáticos e ligações C-O.

4.3.3 Espectroscopia Raman

O efeito dos parâmetros empregados no tratamento térmico de carbonização das mantas estabilizadas foi também investigado por espectroscopia Raman. A Figura 48 apresenta os espectros Raman obtidos para as mantas carbonizadas, os quais foram obtidos em uma única região de cada amostra. Inicialmente, a análise dos espectros mostra que esses são típicos de materiais carbonosos, o que confirma a conversão térmica dos precursores em mantas de carbono.

Figura 48- Espectros de espalhamento Raman das mantas de carbono.



Fonte: Autora.

Nos espectros Raman obtidos é possível visualizar duas bandas: a primeiro em torno de 1350 cm^{-1} e a segunda em aproximadamente 1580 cm^{-1}, atribuídas à desordem (D) e ao ordenamento (G) da estrutura grafítica, respectivamente. De acordo com Oliveira (2009), o espectro de espalhamento Raman, com radiação de excitação na região do visível, permite identificar a ordem e a desordem de estruturas grafíticas. A banda da ordem, ou banda G, está situada em 1580 cm^{-1} e é atribuída à hibridização sp^2 do carbono e com o modo de estiramento no plano grafítico (ligações C=C). Já a banda da desordem, ou banda D, se encontra em 1350 cm^{-1} e refere-se à hibridização sp^3 do carbono, ambas com presentes em materiais carbonosos policristalinos.

A banda D, que representa a estrutura desordenada dos materiais carbonosos, também denominada de "estrutura turbostrática", tem sua ocorrência atribuída à presença de defeitos nos anéis hexagonais da estrutura grafítica e sua intensidade está relacionada, desse modo, ao número de defeitos, ou seja, das imperfeições presentes na estrutura grafítica. Sua presença pode ser observada em estruturas policristalinas ou com pequenos aglomerados grafíticos (OLIVEIRA , 2009; XU *et al*., 2014). Conforme mostra a Figura 48 a banda D apresenta um formato largo, que evidencia desorganização estrutural e defeitos na rede cristalina da manta carbonizada.

A largura, a intensidade das bandas e a razão entre as intensidades das bandas D e G nos espectros Raman são frequentemente usadas para avaliar o nível de ordem estrutural dos materiais carbonosos (OLIVEIRA , 2009; XU *et al*., 2014). A Tabela 17 apresenta os parâmetros D e G obtidos nos espectros Raman das amostras analisadas, a razão das intensidades relativas (I_D/I_G, I_G/I_D e A_D/A_G) e os valores de La calculados pela Equação de Knight e White (Equação 3) e Cançado (Equação 4).

Tabela 17 - Parâmetros das bandas D e G, La e as correspondentes intensidades relativas I_D/I_G, I_G/I_D e A_D/A_G das mantas carbonizadas.

		E3-Carboni-zada	**E4-Carbonizada**	**E7-Carbonizada**	**E8-Carbonizada**
Banda D	**Centro (cm^{-1})**	1368,83	1360,67	1356,26	1367,73
	Área (cm^2)	145091,21	209209,68	177537,76	83850,02
	FWHM	318,87	289,33	261,78	304,88
Banda G	**Centro (cm^{-1})**	1584,45	1585,83	1586,18	1585,22
	Área (cm^2)	39059,69	68703,36	69574,57	24951,19
	FWHM	101,24	102,45	102,09	104,57
	I_G/I_D*	0,31	0,35	0,38	0,34
	I_D/I_G*	3,14	2,82	2,56	2,91
	A_D/A_G (áreas)***	3,71	3,04	2,55	3,36
	La (intensidade)**	1,39	1,55	1,71	1,50
	La (área)****	4,52	5,52	6,59	5,00

*Razões I_D/I_G e I_G/I_D - obtidas a partir das intensidades, ***La* - obtido a partir da Equação de Knight e White; ***Razão A_D/A_G - obtida a partir da área, ****La* - obtido a partir da Equação de Cançado; FWHM – largura a meia altura.

Fonte: Autora.

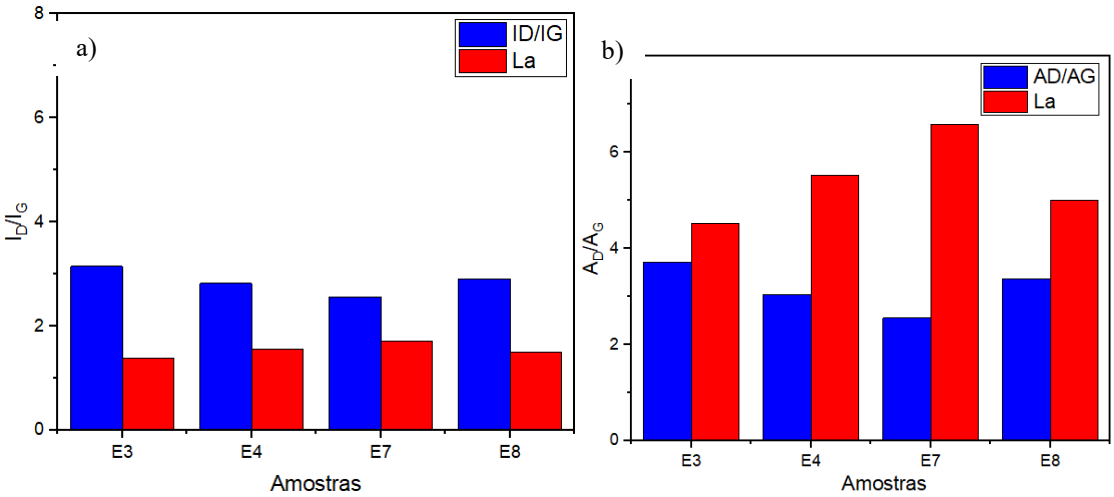
A razão entre as intensidades da banda G e banda D (I_G/I_D) e da banda D e banda G (I_D/I_G) são amplamente utilizadas para quantificar a quantidade de carbono turbostrático, pré-grafítico, em fibras de carbono ou a extensão da estrutura grafítica ordenada (SZABO *et al*. 2020). O aumento da razão I_D/I_G indica o aumento da estrutura desordenada e a diminuição do tamanho das folhas de grafite.

Conforme mostram a Tabela 16 e a Figura 48, as mantas de carbono obtidas a partir de mantas de PAN/lignina apresentam valores de I_G/I_D entre 0,31 e 0,38 e de I_D/I_G de 2,5 a 3,1. Esses valores indicam uma estrutura desordenada, com a presença de defeitos. SZABO *et al*., 2020, em seu estudo apresentam valores de I_G/I_D (0,37) semelhantes aos obtidos neste estudo, para fibras de carbono obtidas a partir de mantas de PAN/lignina. XU *et al*. (2014) avaliaram a obtenção de fibras de carbono à base de lignina com nanotubos de carbono e encontraram razões I_D/I_G próximas de 0,85, indicando que suas amostras atingiram maior perfeição estrutural, se

assemelhando à de carbonos grafíticos.

A Figura 49 apresenta, para melhor comparação, a razão I_D/I_G e o tamanho de cristalito (La) das amostras carbonizadas, calculados a partir da Equação de Knight e White (Figura 49a) e Cançado (Figura 49b).

Figura 49- Valores de ID/IG e do tamanho de cristalito (La) das amostras carbonizadas, calculados a partir das equações de Knight e White (a) e Cançado (b).



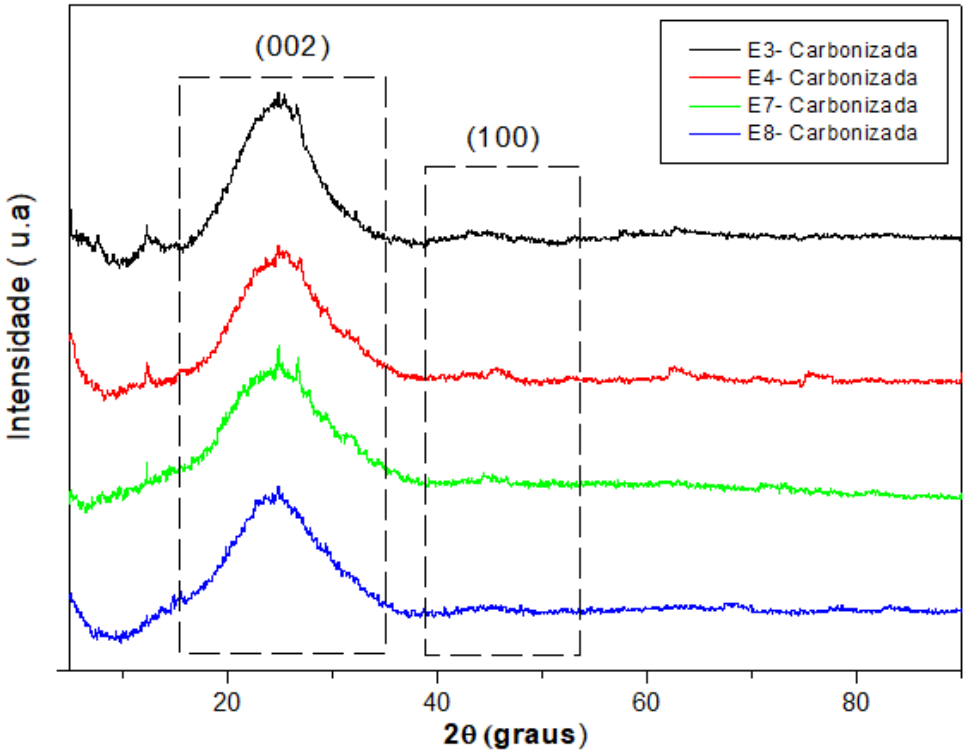
Fonte: Autora.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 49(a), o valor de La é inversamente proporcional ao da razão I_D/I_G, ou seja, quanto maior a razão de defeitos na amostra, menor a distância entre os defeitos. O mesmo comportamento pode ser visto na Figura 49(b), com os valores da razão I_D/I_G e do La obtidos a partir da Equação de Cançado. Todas as amostras carbonizadas exibem menores valor de I_D/I_G para maiores valores de La.

4.3.4 Difração de raios X

A análise de difração de raios X foi realizada com o intuito de caracterizar as estruturas cristalinas das mantas após a carbonização. Os difratogramas obtidos encontram-se apresentados na Figura 50.

Figura 50- Difratogramas da raios X das amostras E3, E4, E7 e E8 carbonizadas



Fonte: Autora.

Os difratogramas das amostras carbonizadas apresentam comportamentos semelhantes e típicos de materiais carbonosos, com duas bandas de difração localizadas em, aproximadamente, 2θ = 24,8° e 44,5°, que foram atribuídas à formação da estrutura grafítica (plano cristalográfico (002)) e ao espaçamento entre os átomos de carbono na camada grafítica (plano cristalográfico (100)), respectivamente (DAI, 2018; OLIVEIRA, 2016; ALMEIDA, 2007). Segundo Machado *et al*. (2011), a cristalinidade de uma estrutura carbonosa pode ser identificada pela forma da banda (002) do carbono. Sabendo-se que bandas mais estreitas representam maior grau de ordenamento estrutural.

A Tabela 18 apresenta os dados obtidos, referentes às posições 2θ, a largura a meia altura (FWHM) das bandas (002) e (100), o espaçamento interplanar (d_{002}), altura do empilhamento das camadas grafíticas (Lc) e o tamanho do cristalito (La). O parâmetro d_{002} foi calculado a partir da Equação de Bragg (Equação 5) e os parâmetros Lc e La foram obtidos pelo uso da equação de Scherrer (Equações 7 e 8).

Tabela 18 - Parâmetros das bandas referentes aos planos (002) e (100) e valores da distância interplanar (d002), cristalinidade (Xc), altura do empilhamento (Lc) e tamanho do cristalito (La) da amostra do material carbonizado.

	E3-Carbonizada	**E4-Carbonizada**	**E7-Carbonizada**	**E8-Carbonizada**
2θ (°) – banda (002)	24,5	25,1	24,9	24,6
2θ (°) – banda (100)	43,2	45,6	44,4	44,5
$FWHM_{(002)}$	10,3	10,2	11,6	11,1
$FWHM_{(100)}$	19,0	12,2	10,6	13,5
d_{002} (nm)	0,36	0,35	0,35	0,36
Xc (%)	45	45	57	45
Lc (nm)	0,78	0,79	0,70	0,73
La (nm)	0,44	0,70	0,80	0,63

Fonte: Autora.

Segundo Frank (2014), os cristalitos são definidos por tamanho do cristalito La, sua espessura (tamanho do empilhamento) Lc, a distância interplanar (d_{002}) entre as camadas grafíticas. O espaçamento interplanar (d_{002}) é tradicionalmente utilizado para calcular o grau de grafitização ou de ordenamento cristalográfico. Maiores domínios grafíticos resultam em menores distâncias interplanares, uma vez que as folhas grafíticas hexagonais planas (com menos defeitos) se empilham mais facilmente, formando regiões densas, ao contrário do empacotamento de folhas defeituosas, ou seja, menos planas (OISHI, 2013).

De acordo com o método de Bragg (Equação 5) , o espaçamento médio entre as camadas de grafite (d_{002}) das amostras carbonizadas é de 0,35 nm, conforme pode ser observado na Tabela 18. Em resumo, pode-se considerar que todas as mantas carbonizadas apresentam valores de distância interplanar bastante próximos. Segundo Oishi (2013), valores de d_{002} > 0,35 nm estão associados a materiais carbonosos mais desordenados. Portando, os valores de d_{002} obtidos neste estudo para as mantas E4 e E7 sugerem que essas amostras apresentam maior ordenação estrutural quando comparadas as amostras E3 e E8 carbonizadas

Szabo *et al*. (2020) realizaram a comparação de valores de espaçamento interplanar de nanofibras de carbono obtidas a partir de PAN/lignina e de PAN/lignina acetilada e observaram que as nanofibras de carbono produzidas a partir do material sem tratamento apresentaram d_{002} igual a 0,49 nm. Valor esse superior ao encontrado no presente estudo.

O valor de Lc representa a dimensão média estatística de bilhões de cristalitos na amostra, em nível nanométrico, sendo quanto mais ordenada for a estrutura carbonosa maior será a dimensão dos cristalitos (Lc)(MACHADO, 2011). As mantas carbonizadas E3, E4 , E7 e E8

apresentaram valores de Lc de 0,78; 0,79; 0,70 e 0,73, respectivamente.

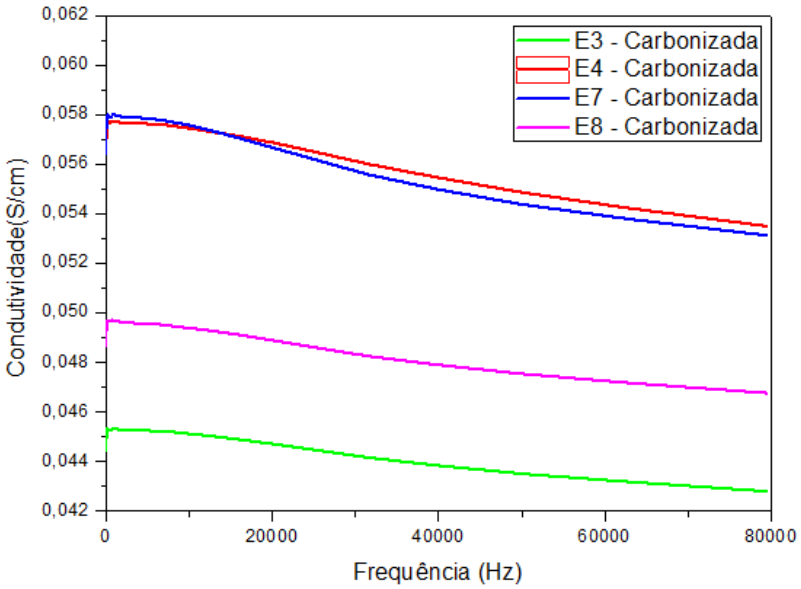
Utilizando a Equação 6 foi realizado o cálculo para a determinação da cristalinidade das amostras. De acordo com os valores obtidos, as amostras E3-Carbonizada, E4-Carbonizada e E8-Carbonizada apresentam o mesmo grau de cristalinidade em sua estrutura, sendo este de 45%. Enquanto que a amostra E7- Carbonizada apresenta a maior cristalinidade com um valor de 57%. Esta amostra é a que apresenta 50% em massa de lignina e foi estabilizada até 300 ºC na taxa de aquecimento de 0, 2º C/min e a que apresenta o menor decréscimo do diâmetro das fibras na carbonização.

A partir dos resultados apresentados verifica-se que as estruturas das fibras das diferentes mantas mostram alterações, em função dos parâmetros de processo utilizados. Resultados esses corroborados com as análises de FT-IR e espectroscopia Raman.

4.3.5 Espectroscopia de impedância

A condutividade elétrica das mantas carbonizadas foi obtida por meio da espectroscopia de impedância, utilizando para isso as equações apresentadas na seção 3.2.7.5. A Figura 51 mostra as curvas de condutividade AC em função da frequência obtidas para as mantas E3-Carbonizada, E4-Carbonizada, E7-Carbonizada e E8-Carbonizadae e a Tabela 19 apresenta as medidas de condutividade média (S/cm) obtidas para cada amostra..

Figura 51- Condutividade elétrica das mantas carbonizadas



Fonte: Autora.

Tabela 19 - Valores de condutividade elétrica média das mantas carbonizadas.

Amostra	**Condutividade média (S/cm)**
E3-Carbonizada	0,044 ± 0,001
E4-Carbonizada	0,057 ± 0,001
E7-Carbonizada	0,057 ± 0,001
E8-Carbonizada	0,049 ± 0,001

Fonte: Autora.

Como pode ser observado nas curvas da Figura 51 e nos dados da Tabela 19, todas as amostras apresentam comportamentos e valores de condutividade elétrica média semelhantes, sendo iguais a 0,057 S/cm para as amostras E4 e E7 e a 0,044 e 0,049 S/cm para as amostras E3 e E8 carbonizadas, respectivamente. Para o caso dessas duas últimas amostras verifica-se um pequeno decréscimo nos valores de condutividade. Esses valores são concordantes com os resultados obtidos na espectroscopia RAMAN e na difração de raios X, que mostram que as amostras E3 e E8 carbonizadas apresentam um menor ordenamento estrutural e uma maior quantidade de defeitos.

A ordem de grandeza dos valores de condutividade encontrados neste estudo está de acordo com os dados obtidos por PANAPOY (2008), que encontrou condutividade elétrica na ordem de 0,05 S/cm para mantas de fibras de carbono obtidas a partir da poliacrilonitrila, usando o método de análise da condutividade elétrica por quatro pontas.

5 CONCLUSÕES

O estudo de eletrofiação de blendas de PAN/lignina, obtidas com diferentes proporções em massa de lignina em solução, mostra que variações no parâmetro tensão do processo de eletrofiação resultaram na obtenção de mantas de fibras com diferentes morfologias, diâmetros das fibras e defeitos. A blenda com 50% (m/m) de lignina em sua composição, eletrofiada com 18 kV, é a que apresentou os menores valores de diâmetro das fibras (1,20 μm) e a menor quantidade de defeitos. As mantas eletrofiadas a partir de blendas com 10% (m/m) e 50% (m/m) de lignina em sua composição foram utilizadas para os testes de estabilização termo-oxidativa do material. Para a definição dos parâmetros mais adequados para a estabilização termo-oxidativa de cada manta foi utilizado um planejamento fatorial completo, utilizando como técnicas de avaliação análises térmicas por DSC e TGA, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia FT-IR. O cálculo do índice de ciclização das amostras, a partir de análise de DSC e FT-IR, também foi realizado. Os parâmetros utilizados na estabilização termo-oxidativa das amostras de PAN/LKp, códigos E3 e E4 (ambas na proporção 80/20%, m/m) e E7 (60/40%, m/m) apresentaram os maiores índices de ciclização (por DSC: até 99% e por FT-IR: até 95. Os parâmetros otimizados da estabilização termo-oxidativa das fibras de PAN/LKp eletrofiadas foram definidos por meio de um planejamento experimental e da análise de variância. Neste caso, os melhores parâmetros foram os empregados nos testes E4 (80/20% e 17 kV) e E7 (60/40% e 19 kV) da matriz experimental. As amostras E3, E4, E7 e E8 foram selecionadas para o processo de carbonização e caracterizadas quanto à estrutura química e morfologia. Análises por MEV não identificaram defeitos e mostraram que as fibras apresentaram redução do diâmetro de até 70%. Análises por espectroscopia FT-IR, espectroscopia Raman e DRX identificaram a ocorrência de total modificação na estrutura das fibras durante o tratamento de carbonização, confirmando a conversão das fibras de PAN/LKp em fibras de carbono, com um grau de cristalinidade de até 57% para a amostra E7, associada à presença de estrutura desordenada e com defeitos. Neste estudo, as amostras referentes aos experimentos de estabilização E4 e E7 após carbonização apresentaram um maior ordenamento estrutural quando comparadas as amostras E3 e E8 carbonizadas sendo, portanto, consideradas mais adequadas para aplicação. Desta forma, neste trabalho foi realizado um estudo sistemático de estabilização e foi possível obter mantas de carbono com potencial aplicações como materiais carbonosos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do estudo realizado propõem-se os seguintes trabalhos futuros:

1. Estudo da influência de diferentes tempos de patamar no tratamento térmico de carbonização nos comportamentos térmico e elétrico das mantas processadas.
2. Estudo da influência de tratamentos térmicos acima de 1000 ºC nos comportamentos térmico e elétrico das mantas processadas.
3. Preparação de compósitos poliméricos pelo uso das mantas de carbono obtidas, avaliando os comportamentos térmico e elétrico dos compósitos processados.
4. Análise da propagação de trincas em compósitos processados pelo uso das mantas de carbono obtidas por meio de ensaios não destrutivos durante o carregamento estático.
5. Estudo da permeabilidade a fluxo gasosos e líquidos das mantas obtidas

REFERÊNCIAS

ADDEPALLY, U.; GANDHAM, V.; PALETY, K. K.; KANAKARAJU, Y. “Lignin-Based Carbon Nanomaterials—The Future Scope”. **Materials performance and characterization,** West Conshohocken, v. 8, n. 3, p. 401–420, 2019. Disponível em: https://www.astm.org/mpc20180153.html. Acesso em: 24 nov. 2020.

AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A Review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications. **Desalination**, Amsterdam. v. 356, p. 15-30,2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916414005190. Acesso em: 12 abr. 2020.

ALMEIDA, E. C. **Compósitos diamante-CVD/fibra de carbono como ânodo em baterias de íons de lítio**. 2007. Tese (Doutorado em engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, INPE, São José dos Campos. 2007.

AL-SALEH, M. H.; AL-ANID, H. K; HUSAIN, Y. A.; EL-GHANEM, H. M.; JAWAD, S. A. Impedance characteristics and conductivity of CNT/ABS nanocomposites. **J. Phys. D. Appl. Phys**, London, v. 46, n. 38,2013 Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/46/38/385305. Acesso em: 05 jun. 2022.

ARAUJO, E. S. **Otimização de micro/nanofibras de polímeros biocompatíveis sintetizadas pela técnica de eletrofiação para aplicações farmacológicas**. 2015.Tese (Doutorado em Engenharia Industrial). Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2015. Disponível em: https://doczz.com.br/doc/197928/otimiza%C3%A7%C3%A3o-de-micro-nanofibras-de-pol%C3%ADmeros-biocompat%C3%ADveis. Acesso em: 05 ago. 2022.

ASLANZADEH, S.; AHVAZI, B.; BOLUK, Y.; AYRANCI, C. Carbon fiber production from electrospun sulfur free softwood lignin precursors. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, [S.l.], v. 12, n. 4, p. 33- 43, 2017. Disponível em: https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/155892501701200405. Acesso em: 08 jan. 2021.

ALAGARASI, A. **Introduction to nanomaterials.** National Center for Environmental Research,2011.

ARBAB, S.; TEIMOURY, A.; MIRBAHA, H.; ADOLPHE, D. C.; NOROOZI, B.; NOURPANAH, P. Optimum stabilization processing parameters for polyacrylonitrile-based carbon nanofibers and their difference with carbon (micro) fibers. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 142, p. 198-208, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/journal/polymer-degradation-and-stability/vol/151/suppl/C. Acesso em: 28 jan. 2022.

BALDAN, M. R.; ALMEIDA, E. C.; AZEVEDO, A. F.; GONSALVEZ, E. S.; REZENDE, M. C.; FERREIRA, N. G. Raman validity for crystallite size La determination on reticulatedvitreous carbon with different graphitization index. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 254, p.600- 603, 2007. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433207008276. Acesso em: 26 jan. 2022.

BARBOZA, K. R. A.; MEDEIROS, E. L. G.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R.

Alinhamento de nanofibras produzidas por eletrofiação: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 13, n. 3, p. 151-158, 2018. Disponível em: http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewArticle/670. Acesso em: 14 mar. 2021.

BOERIU, C. G.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R. J. A.; DAN, J. E. V. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 20, p. 205–218, 2004. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669004000731. Acesso em: 14 abr. 2020.

BOTERO, J. L.; LÁINEZ, M. A.; LAGARON, J. M. The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the morphology and diameter of polyimide nanofibers. **Materials Today Communications**, v. 14, p. 1-9, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352492817303094. Acesso em: 7 set. 2020.

BRITO JUNIOR, C. A. R. B.; FLEMING, R. R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P. Poliacrilonitrila: processos de fiação empregados na indústria. **Polímeros**, Rio de Janeiro. v. 23, n.6, p. 764-770, 2013. Disponível em: https://www.scielo.br/j/po/a/zQ5CrcMQNcDYzPLvm3KRP7L/. Acesso em: 10 out. 2020.

BRODIN, I. **Chemical properties and thermal behaviour of kraft lignins**. 2009. Tese (Licentiate). KTH Royal Institute of Technology, Stockholm. 2009. Disponível em: http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:234300/FULLTEXT01/. Acesso em: 1 out. 2021.

CAMARGO, L. A. PERSONNAZ, P. L. F. H. MARCONCINI, J. M. MATTOSO, L. H. C. Produção e caracterização de nanofibras de poliacrilonitrila por fiação por sopro em solução como precursor para nanofibras de carbono. In: Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 9. Embrapa Instrumentação. São Carlos. 2017.

CAMARGO, L. A. **Estudo da produção de nanofibras de carbono por fiação por sopro em solução a partir de poliacrilonitrila e lignina.** 2019. Tese (Doutorado em Ciências). UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, São Carlos. 2019.

CANÇADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letter**, v.88, p.163106, 2006. Disponível em: https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2196057?journalCode=apl . Acesso em: 6 mar. 2022

CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. Licor negro de eucalipto kraft proveniente de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperaçao. **O Papel**, p. 57 – 70, 2006. Disponível em https://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/2000_Licor_negro_eucaliptos.pdf. Acesso em: 9 jan. 2021

CHO, M.; KARAASLAN, M. A.; RENNECKAR, S.; KO, F. Enhancement of the mechanical properties of electrospun lignin-based nanofibers by heat treatment. **Journal of Materials Science,** Canadá, v. 52, p. 9602–9614,2017. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-017-1160-0. Acesso em: 8 fev. 2022

CHOI, D.I.; LEE, JN.; SONG, J.; KANG, P.; PARK, J.; LEE, Y. M. Fabrication of polyacrylonitrile/lignin-based carbon nanofibers for high-power lithium ion battery anodes. **J Solid State Electrochem**, v. 17, p. 2471–2475, 2013. DOI: https://doi.org/10.1007/s10008-013-2112-5 Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-013-2112-5. Acesso em: 25 maio 2022

COMPERE, A. L.; GRIFFITH, W. L.; LEITTEN JÚNIOR, C. F. Improving the fundamental properties of fundamental lignin-based carbon fiber for transportation applications, Oak Ridge National Laboratory.

CULEBRAS, M.; SANCHIS, M. J.; BEAUCAMP, A.; CARSI, M.; KANDOLA, B. K.; HORROCKS, A. R.; PANZETTI, G.; BIRKINSHAW, C.; COLLINS, M. N. Understanding the thermal and dielectric response of organosolv and modified kraft lignin as a carbon fibre precursor. **Green Chemistry,** Cambridge, n. 19, p. 4461–4472, 2018. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/gc/c8gc01577e. Acesso em: 7 out. 2020

DAI, Z.; SHI, X.; LIU, H.; LI, H.; HAN, Y.; ZHOU, J. High-strength lignin-based carbon fibers via a lowenergy method. **RSC Adv**., v. 8, 2018. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c7ra10821d#!. Acesso em: 17 dez. 2020

DESHMUKH, K., SANKARAN, S.; AHAMED, B.; SADASIVUNI, K. K.; PASHA, K. S. K.; PONNAMMA, D.; SREEKANTH, P. S. R. CHIDAMBARAM, K. Dielectric Spectroscopy. **Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization: Micro and Nano Technologies,** p. 237-299. 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/dielectric-spectroscopy. Acesso em: 5 ago. 2021.

DHAKATE, S. R.; GUPTA, A.; CHAUDHARI, A.; TAWALE, J.; MATHUR, R. B. Morphology and thermal properties of pan copolymer based electrospun nanofibers. **Synthetic Metals,** Lausanne, v. 161, p. 411–419, 2011. DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.12.019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677910005382. Acesso em: 1 out. 2021

DEL' ARCO JUNIOR, A. P. "**Análise e desenvolvimento do processo de obtençao de fibras de carbono a partir da estabilizaçao oxidativa das fibras de poliacrilonitrila**". 1997. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas-Faculdade de Engenharia Química, Campinas. 1997.

DEVADAS, S.; AL-AJRASH, S.M.N.; KLOSTERMAN, D.A.; CROSSON, K.M.; CROSSON, G.S.; VASQUEZ, E.S. Fabrication and characterization of electrospun poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate)/lignin nanofibers: effects of lignin type and total polymer concentration. **Polymers,** v. 13, n. 992. 2021.Disponível em: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8037837/. Acesso em: 7 jan. 2022

DING, R.; WU, H.; THUNGA, M.; BOWLER, M.; KESSLER, M. R. Processing and characterization of low-cost electrospun carbon fibers from organosolv lignin/polyacrylonitrile blends. **Carbon**, Elmsford, v. 100. p. 126-136. 2016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622315305443. Acesso em: 26

jun 2021

DING, J.; ZHANG, J.; Li, J.; Li, D.; CHIAO, C.; CHIAO, H.; YANG, H.; ZHUANG, X.; CHEN, X. Electrospun polymer biomaterials. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 90, p. 1–34, 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967001830368X. Acesso em: 5 maio. 2022

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. **Industrial Crops Products**, v. 33, p. 259-276, 2011. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669010002670. Acesso em: 15 abr. 2021

EDIE, D. D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. **Carbon**, Elmsford, v. 36, n. 4, p. 345-362, 1998. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622397001851. Acesso em: 23 julho. 2020

FANG, W.; ALEKHINA, M.; ERSHOVA, O.; HEIKKINEN, S.; SIXTA, H. Purification and characterization of kraft lignina. **Holzforschung**, Berlin. v. 69, n. 8, p. 943-950, 2015. Disponível em: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/hf-2014-0200/html. Acesso em: 3 fev. 2022

FAIX, O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. **Holzforschung**, Berlin. v. 45, p. 21-27.1991**.** Disponível em https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/hfsg.1991.45.s1.21/html. Acesso em: 4 ago. 2021

FANG, W.; YANG, S.; WANG, X.; YUAN, T.; SUN, R. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbono nanofibers (LCNFs). **Green Chem, Cambridge**, v **19**, p. 1794-1827,2017. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/gc/c6gc03206k. Acesso em: 5 abr. 2022

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; HIRVONEN, J. T.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A. Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Progress in Materials Science,** London. v. 93, p. 233–269.2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079642517301421. Acesso em: 13 jan. 2021

FLEMING, R.; PARDINI, L. C.; GRANADO, N. Obtenção e caracterização de copolímeros de Poliacrilonitrila (PAN) para uso em processos de fiação em extrusora. **revista Matéria**, v.24, n.3, 2019. Disponível em: https://www.scielo.br/j/rmat/a/B33PVr7JPRRrdZvNkxXdWCy/. Acesso em: 6 out. 2020

FRANK, E.; STEUDLE, L. M.; INGILDEEV, D.; SPORL, J. M.; BUCHMEISER, M. R. Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties. **Chem. Int**., Oxford,v. 53, p. 2–39, 2014. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201306129. Acesso em: 25 jul. 2020

GAFFET, E. Nanomaterials: a review of the definitions, applications, health effects. **How to implement secure development.** France. 2011. Disponível em:

https://www.semanticscholar.org/paper/Nanomaterials-%3A-a-review-of-the-definitions%2C-health-Gaffet/87d8c8222ce783e7b66516b064ea89dda525baff. Acesso em: 1 fev. 2022

GERGIN, I.; ISMAR, Z.; SARAC, A. S. Oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers and carbon nanofibers containing graphene oxide (GO): a spectroscopic and electrochemical study. **Nanotechnol**, Bristol. n. 8, p. 1616–1628. 2017. Disponível em: https://www.beilstein-journals.org/bjnano/articles/8/161. Acesso em: 20 jun. 2022

GIGLI, M.; CRESTINI, C. Fractionation of industrial lignins: opportunities and challenges. **Green Chemistry,** Cambridge, 2020. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/gc/d0gc01606c. Acesso em: 20 mar. 2021

GINDL-ALTMUTTER, W.; FURST, C.; MAHENDRAN, A. R.; OBERSRIEBNIG, M.; EMSENHUBER, G.; KLUGE, M.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; LIEBNER, F. Electrically conductive kraft lignin-based carbon filler for polymers. **Science Direct**, v. 89, p. 161-168, 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622315002390. Acesso em: 26 abr. 2021

GOMES, D. S. **Eletrofiação de nanofibras poliméricas de poliacrilonitrila e polifuoreto de vinilideno, incorporadas com negro de fumo e ftalocianina de cobre, visando aplicações em dispositivos sensores**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2018. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-10042018-100722/pt-br.php. Acesso em: 13 maio. 2020

GONZAGA, L.A.C., MARTINS, M.C.F., CORREA, A.C. FACCHINATO, W. M.; DA SILVA, C. M. P.; COLNAGO, L. A.; MATTOSO, L. H. C. Production of carbon nanofibers from PAN and lignin by solution blow spinning. **J Polym Res**., v. 28, p. 237, 2021. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-021-02568-0. Acesso em: 6 maio. 2022

GORDOBIL, O.; MORIANA, R.; ZHANG. L.; LABIDI, J.; SEVASTYANOVA, O. Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. **Industrial Crops and Products,** v. 83, p. 155-165, 2016.Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669015306324. Acesso em: 1 abr. 2020

IWAKI, L. E. O. **Nanofibras eletrofiadas de poliamida 6 e polialilamina hidroclorada funcionalizadas com nanotubos de carbono e nanoparticulas de ouro aplicadas em sensores e biossensore**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos. 2017. Disponível em: http://repositorio.eesc.usp.br/handle/RIEESC/5944. Acesso em: 16 abr. 2020

JAYAWICKRAMAGE, R. A. P.; BALKUS Jr, K. J.; FERRARIS, J. P. Binder free carbon nanofiber electrodes derived from polyacrylonitrile-lignin blends for high performance supercapacitores. **Nanotechnology,** Bristol, v.30. p. 1-9. 2019. Disponível em: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31100735/. Acesso em: 29 set. 2021

JAYAWICKRAMAGE, R. A. P.; FERRARIS, J. P. High performance supercapacitors using lignin based electrospun carbon nanofiber electrodes in ionic liquid electrolytes. **Nanotechnology**, Bristol, v. 30, n. 15. 2019. Disponível em: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30645989/. Acesso em: 7 mar. 2021

JEEVANANDAM, J.; BARHOUM, A.; CHAN, Y. S.; DUFRESNE, A.; DANQUAH, M. K. Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: History, Sources, Toxicity and Regulations. **Nanotechnol**, Bristol, v. 9, p. 1050–1074, 2018. Disponível em: https://www.beilstein-journals.org/bjnano/articles/9/98. Acesso em: 6 mar. 2020

JI, L.; ZHANG, X. Ultrafine polyacrylonitrile/silica composite fibers via electrospinning. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 62, p. 2161–2164, 2008. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X07011536. Acesso em: 8 jul. 2020

JIANG, X.; OUYANG, Q.; LIU, D.; HUANG, J.; MA, H.; CHEN, Y.; WANG, X.; SUN, W. Preparation of low-cost carbon fiber precursors from blends of wheat straw lignin and commercial textile-grade polyacrylonitrile (PAN). **DE GRUYTER**, Berlin, v. 72, n. 09, p. 727-734, 2018.Disponível em: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/hf-2017-0191/html. Acesso em: 6 ago. 2021

JIANG, T.; CARBONE, E. J.; LO, K. W. H.; LAURENCIN, C. T. Electrospinning of polymer nanofibers for tissue regeneration. **Progress in Polymer Science,** Elmsford, v. 46, p 1-24, 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670014001397. Acesso em: 5 jun. 2020.

JINGJING, L. **Isolation of lignin from wood**. Saimaa University of Applied Sciences, Imatra. 2011.

KABURAGI, Y.; YOSHIDA, A.; HISHIAMA, Y. Raman Spectroscopy**. Materials Science and Engineering of Carbon**, p. 125-152, 2016.

KAI, D.; TAN, M. J.; CHEE, P. L.; CHUA, Y. K.; YAP, Y. L.; LOH, X. J. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. **Green Chemistry,** Cambridge, v. 18, p. 1175-1200,2016. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/gc/c5gc02616d. Acesso em: 7 jul. 2020.

KENRY, C. T. L. Nanofiber technology: current status and emerging developments. Progress in **Polymer Science**, New York, v. 70, p. 1-17,2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670017300692. Acesso em: 27 jul. 2020.

KIM, D. W.; KIM, C. H.; YANG, C. M.; AHN, S.; KIM, Y. H.; HONG, S. K.; KIM, K. S.; HWANG, J. Y.; CHOI, G. B.; KIM, Y. A.; YANG, K. S. Deriving structural perfection in the structure of polyacrylonitril-based electrospun carbon nanofibers. **Carbon**, Elmsfor, v. 147, p. 612-615,2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622319301915. Acesso em: 5 nov. 2020.

KLETT, A. S. **Purification, Fractionation, and Characterization of Lignin from Kraft Black Liquor for Use as a Renewable Biomaterial**. 2017. Dissertação (Doutorado em Engenharia química). Graduate School of Clemson University. Clemson, SC, Estados Unidos. 2017. Disponível em: https://www.semanticscholar.org/paper/Purification%2C-Fractionation%2C-and-Characterization-a-Klett/deca882a6a648cc9ad1b41a979a04ef09852ab0a. Acesso em: 23 nov. 2020.

KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. Characterization of diamond films by raman spectroscopy. **Journal of Materials Research**, Pittsburgh, v.4, n.2, p. 385-393, 1989. Disponível em: https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/abs/characterization-of-diamond-films-by-raman-spectroscopy/873C38DEC75EFC32E077702B241E3B26. Acesso em: 3 out. 2020.

KUMAKAWA, M. M. **Preparação e caracterização de materiais carbonosos termoresistivos a partir de tecidos de fibras PAN**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2010. Disponível em: https://1library.org/document/q5o5gx3z-preparacao-caracterizacao-materiais-carbonosos-resistivos-partir-tecidos-fibras.html. Acesso em:27 maio. 2021.

KUMAR, M.; HIETALA, M.; OKSMAN, K. Lignin-based electrospun carbon nanofibers. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 62, 2019. Disponível em: https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2019.00062/full. Acesso em: 21 nov. 2021.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 39, n 7, p. 1266-1290,2014. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013001421. Acesso em: 15 jun. 2021.

LAZZARI, L., DOMINGOS, E., SILVA, L., KUZNETSOV, A., ROMÃO, W., & ARAUJO, J. Kraft lignin and polyethylene terephthalate blends: effect on thermal and mechanical properties. **Polímeros**, v. 29, n. 4. 2019. Disponível em: https://www.scielo.br/j/po/a/R4sF3896bmN6fxjpxxgfrqN/. Acesso em: 19 set. 2021.

LI, X.; CHEN, Y.; HUANG, H.; MAI, Y.; ZHOU, L. Electrospun carbon-based nanostructured electrodes for advanced energy storage-a review. **Energy Storage Materials,** Detroit, v. 5. p. 58-92,2016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S240582971630112X. Acesso em: 19 jun. 2020.

LI, X.; CHEN, W.; QIAN, Q.; HUANG, H.; CHEN, Y.; WANG, Z.; CHEN, Q.; YANG, J.; LI, J.; MAI, Y. Electrospinning-based strategies for battery materials. **Adv. Energy Mater**., v. 11, 2 ed.,2021. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.202000845. Acesso em: 26 mar. 2022.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. Methods in lignin chemistry. **Springer Verlag.** State University of New York. 1992.

LIU, Y. **Stabilization and carbonization studies of polyacrylonitrile/carbon nanotube composite fibers**. 2010. Dissertação (Doutor em engenharia). Georgia Institute of Technology. Georgia. 2010. Disponível em:

https://www.semanticscholar.org/paper/Stabilization-and-carbonization-studies-of-nanotube-Kumar-Liu/5e5eb65246d3656350979288070e3bc4f51c5625. Acesso em: 15 fev. 2022.

LIU, C. K.; FENG, Y.; HE, H. J.; ZHANG, J.; SUN, R. J.; CHEN, M. Y. Effect of carbonization temperature on properties of aligned electrospun polyacrylonitrile carbon nanofibers**. Materials and Design**, Surrey, v. 85, p. 483–486, 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127515300976. Acesso em: 20 dez. 2021.

LIU, H. C.; TUAN, C. C.; DAVIJANI, A. A. B.; WANG, P. H.; CHANG, H.; WONG, C. P.; KUMAR, S. Rheological behavior of polyacrylonitrile and polyacrylonitrile/lignin blends. **Polymer**, New York, v. 111, p. 177-182, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386117300605. Acesso em: 17 nov. 2022.

MACHADO, A. S. **Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de raios-x**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011. Disponível em: https://lume.ufrgs.br/handle/10183/32008. Acesso em: 3 nov. 2021.

MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. Química experimental de polímeros. 1° ed- São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

MARIANO, L. C. **Estudo das propriedades elétricas de novos nanomateriais com viabilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2016.

MESSMER, N. R.; GUERRINI, L. M.; OLIVEIRA, M. P. Effect of unmodified kraft lignin concentration on the emulsion and miniemulsion copolymerization of styrene with n - butyl acrylate and methacrylic acid to produce polymer hybrid látex. **Polym Adv Technol**, New York, v. 29, p. 1094–1106, 2017. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pat.4221. Acesso em: 27 nov. 2020.

MONTI, M.; ZACCONE, M.; FRACHE, A.; TORRE, L.; ARMENTANO, I. Dielectric spectroscopy of pp/mwcnt nanocomposites: Relationship with crystalline structure and injection molding condition. **Nanomaterials**, v. 11, p. 1–15, 2021. Disponível em: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33671659/. Acesso em: 9 abr. 2022.

MUSTAFOV, S. D.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; SEYDIBEYOGLU, M. O. Fabrication of conductive lignin/PAN carbon nanofibers with enhanced graphene for the modified electrodes. **Carbon**, Elmsforv, 147, p. 262-275,2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622319301836. Acesso em: 2 abr. 2020.

NAHRA, L. R. **Eletrofiação da lignina Kraft e da poliacrilonitrila/lignina para produção de nanofibras poliméricas visando a obtenção de nanomantas de carbono.** 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências e Tecnologia, São Jose dos Campos, 2019. Disponível em: https://repositorio.unifesp.br/handle/11600/59949. Acesso em: 21 abr. 2020.

NASCIMENTO, E. P.; FIRMINO, H. C. T.; SANTOS, A. M. C.; MENEZES, R. R. Revisão dos desenvolvimentos recentes em nanofibras de SnO_2 para aplicação em sensores de gás. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 2, p. 71-98, 2018. Disponível em: https://essentials.ebsco.com/search/eds/details/revis%C3%A3o-dos-desenvolvimentos-recentes-em-nanofibras-de-sno2-para-aplica%C3%A7%C3%A3o-em-sensores-de-g%C3%A1?db=edb&an=134857599&language=en. Acesso em: 1 maio. 2022.

NONATO, R. C. **Estudo dos parâmetros de solução e processo na morfologia de nanofibras de zno obtidas por eletrofiação e sua aplicação em nanocompósitos de pla por impressão 3d**. 2017. Tese (Doutorado em engenharia química). Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2017. Disponível em: https://www.unicamp.br/unicamp/teses/2017/05/03/estudo-dos-parametros-de-solucao-e-processo-na-morfologia-de-nanofibras-de-zno. Acesso em: 12 julho 2020.

NUNES, K. S. D.; PARDINI, L. C. Purification and characterization methods for lignin biomass as a potential precursor for carbon materials. **Cellulose chemistry and technology**, Bucharest, v 53, p. 227-242,2019. Disponível em: https://www.semanticscholar.org/paper/PURIFICATION-AND-CHARACTERIZATION-METHODS-FOR-AS-A-NUNES-Pardini/8a57f0c6e4c39499546fca17b1b079127e8fc82c. Acesso em: 3 julho 2020.

NUNNA, S.; NAEBE, M.; HAMEED, N.; FOX, B. L.; CREIGHTON, C. Evolution of radial heterogeneity in polyacrylonitrile fibres during thermal stabilization: An overview. **Polymer Degradation and Stability,** Oxfordv, v. 136, p. 20-30, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016303858. Acesso em: 9 abr. 2022.

OISHI, S. S. **Produção e Caracterização de Carbono Vítreo Monolítico a Partir das Resinas Poliarilacetileno e Furfurílica**. 2013. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Mecânica na Área de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá. 2013. Disponível em: https://bv.fapesp.br/pt/dissertacoes-teses/87559/producao-e-caracterizacao-de-carbono-vitreo-monolitico-a-par. Acesso em: 9 jan. 2022.

OLIVEIRA, J. B. **Obtenção de nanofibras de carbono a partir do processo de eletrofiação. 2016.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2016. Disponível em: https://acervodigital.unesp.br/handle/11449/138173. Acesso em: 13 abr. 2020

OLIVEIRA JUNIOR, M. S.; RODRIGUES, B. V. M.; MARCUZZO, J. S.; GUERRINI, L. M.; BALDAN, M. R.; REZENDE, M. C. A statistical approach to evaluate the oxidative process of electrospun polyacrylonitrile ultrathin fibers. **J. Appl. Polym. Sci**., New York, 2017. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.45458. Acesso em: 17 maio. 2022.

OLIVEIRA, T. S. **Síntese e caracterização da poli (acrilonitrila-g-lignina) via polimerização em solução visando a obtenção de materiais carbonosos.** 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência, Engenharia e Tecnologia de Materiais). Universidade Federal de São Paulo. São José dos Campos. 2016.

OUYANG, Q.; CHENG, L.; WANG H.; LI, K. Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile. **Polymer Degradation and Stability,** Oxford, v. 93, p.1415–1421, 2008. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100800164X. Acesso em: 6 nov. 2020.

OLIVEIRA Jr., M. H. **Propriedades ópticas, mecânicas e estruturais de filmes de carbono amorfo**. 2009. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2009. Disponível em: https://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/1320126. Acesso em: 27 abr. 2020.

OLSSON, C. HAGSTRÖM, B. SJÖHOLM, E. REIMANN, A. Carbon fibres from lignin-cellulose precursor. 18th International Symposium on Wood, Fibre, Pulp Chemistry (ISWFPC), Vienna, v.2, p. 126-129. 2015. DOI: 10.13140/RG.2.1.5180.8483.

ORNAGHI, F. G. **Incorporação de nanotubos e nanofibras de carbono como carga em borracha fluorada**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2018. Disponível em: https://lume.ufrgs.br/handle/10183/202373. Acesso em: 15 jun. 2020.

PANAPOY, M.; DANKEAW, A.; KSAPABUTR, B. Electrical conductivity of pan-based carbon nanofibers prepared by electrospinning method**. Thammasat Int. J. Sc. Tech**., v..13, Special Edition, 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/265155751_Electrical_Conductivity_of_PAN-based_Carbon_Nanofibers_Prepared_by_Electrospinning_Method. Acesso em: 3 abr. 2021.

PARK, C.; YOUE, W.; HAN, S.; KIM, Y. S.; LEE, S. Characteristics of carbon nanofibers produced from lignin/polyacrylonitrile (PAN)/ kraft lignin-g-PAN copolymer blends electrospun nanofibers. **Holzforschung**, Berlin, 2017. Disponível em: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/hf-2017-0024/html. Acesso em: 3 mar. 2022.

PISIPATI, P. **Synthesis and characterization of solution and melt processible poly (acrylonitrile-co-methyl acrylate) statistical copolymers**. 2015. Tese (Doutorado em Filosofia na Ciência e Engenharia Macromolecular. Instituto Politécnico da Universidade Estadual da Virgínia, Blacksburg. 2015. Disponível em: https://vtechworks.lib.vt.edu/handle/10919/73150. Acesso em: 16 ago. 2020.

PAUL, D. R. NEWMAN, S. Polymer blends. Ed. 2, Academic Press, 1978.

POURSORKHABI, V.; ABDELWAHAB1, M. A.; MISRA, M.; KHALIL, H.; GHARABAGHI, B.; MOHANTY, A. K. Processing, carbonization, and characterization of lignin based electrospun carbon fibers: a review. **Energy Res**., Chicester, v. 8. 2020. Disponível em: https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2020.00208/full. Acesso em: 7 ago. 2020.

RASHID, T.; KAIT, C. F.; MURUGESAN, T. A "Fourier Transformed Infrared" compound study of lignin recovered from a formic acid process. **Procedia Engineering,** v. 148, p. 1312

– 1319. 2016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816310141. Acesso em: 1 fev. 2022.

RAMASUBRAMANIAN, G. **Influence of lignin modification on PAN-Lignin copolymers as potential carbon fiber precursors**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências). Iowa State University, Iowa. 2013. Disponível em: https://dr.lib.iastate.edu/entities/publication/871e7e00-334c-4d81-8029-49eb32b64855. Acesso em: 7 ago. 2021.

ROLLO, P. M. A. **Estudo da hidrólise alcalina de poliacrilonitrila e seu emprego na preparação de membranas**. Dissertação (Mestrado em Química – área de química inorgânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2012. Disponível em: https://1library.org/document/zl984nrz-estudo-hidrolise-alcalina-poliacrilonitrila-seu-emprego-sintese-membranas.html. Acesso em: 5 jan. 2022.

RUHLAND, K;, FRENZEL, R.; HORNYB, R.; NIZAMUTDINOVA, A.; VAN WÜLLEN, L.; MOOSBURGER-WILL, J.; HORN, S. Investigation of the chemical changes during thermal treatment of polyacrylonitrile and 15N-labelled polyacrylonitrile by means of in-situ FTIR and 15N NMR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.146, p. 298–316,2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139101730335X. Acesso em: 9 fev. 2022.

RIBEIRO, R. F.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P.; BRITO Jr, C. A. R. Thermal stabilization study of polyacrylonitrile fiber obtained by extrusion. **Polímeros**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6, p. 523-530, 2015. Disponível em: https://www.scielo.br/j/po/a/RSjKSwwdNJ5F5V8GXgXPRrx/. Acesso em: 15 jan. 2022.

SABANTINA, L.; RODRÍGUEZ-CANO, M. A.; KLÖCKER, M.; GARCÍA-MATEOS, F. J.; ITERNERO-HIDALGO, J. J.; MAMUN, A.; BEERMANN, F.; SCHWAKENBERG, M.; VOIGT, A.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T.; EHRMANN, A. Fixing PAN nanofiber mats during stabilization for carbonization and creating novel metal/carbon composites. **Polymers,** v. 10, n 735, p. 1-11,2018. Disponível em: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30960660/. Acesso em: 11 ago. 2021.

SABANTINA, L.; KLOCKER, M.; WORTMANN, M.; MIRASOL, J.; CORDERO, T.; MORITZER, E.; FINSTERBUSCH, K.; EHRMANN, A. Stabilization of polyacrylonitrile nanofiber mats obtained by needleless electrospinning using dimethyl sulfoxide as solvent. **Journal of Industrial Textiles,** v. 50, n. 2, p. 224-239, 2019. Disponível em: https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1528083718825315. Acesso em: 24 set. 2020.

DOS SANTOS, V. M. **Estudo dos Filmes de Poliacrilonitrila Modificados pela Adição de Clorofilas, Citocromo C, Fe (II) e Fe (III)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2009. Disponível em: https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFES_df80541a2cb38bbdbac6dbeb18358a51/Description. Acesso em: 7 jun. 2022

SCHREIBER, M., VIVEKANANDHAN, S., COOKE, P. Electrospun green fibres from lignin and chitosan: a novel polycomplexation process for the production of lignin-based fibres. **J**

Mater Sci, London, v 49, p. 7949–7958, 2014. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-014-8481-z. Acesso em: 3 jul. 2020.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural,** Santa Maria, v.31, n.5, p.917-928, 2001. Disponível em: https://www.scielo.br/j/cr/a/ksvwL846ZN3KPdSQfVYTrvr/. Acesso em: 16 dez. 2020.

SAMENI, J.; KRIGSTIN, S.; ROSA, D. S.; LEAO, A.; SAIN, M. Thermal characteristics of lignin residue from industrial processes. **BioResources**. Kurashiki, v. 9, n. 1, p. 725-737,2014. Disponível em: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/thermal-characteristics-of-lignin-residue-from-industrial-processes/. Acesso em: 18 jun. 2021.

SEYDIBEYO˘GLU, M. O. A novel partially biobased PAN-lignin blend as a potential carbon fiber precursor. **Journal of Biomedicine and Biotechnology,** 2012. Disponível em: https://www.hindawi.com/journals/bmri/2012/598324/. Acesso em: 5 maio. 2022.

SIMÕES, M. C. R. **Síntese e caracterização de poliacilhidrazonas e obtenção de fibras poliméricas por eletrofiação para a liberação controlada de fármacos.** 2019. Tese (Doutorado em Química.). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2019. Disponível em: https://1library.org/document/qvp106gq-caracterizacao-poliacilhidrazonas-obtencao-polimericas-eletrofiacao-liberacao-controlada-farmacos.html . Acesso em: 25 maio. 2022.

SILVA, T. H.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S. Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por sopro em solução. **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. 2, p. 229-235, 2015. Disponível em: https://www.scielo.br/j/po/a/7Pky7ND6VSxJD3dzN9gnP3p/. Acesso em: 12 fev. 2022.

SOULIS, S.; Konstantopoulos, G.; Koumoulos, E. P.; Charitidis, C. A. Impact of alternative stabilization strategies for the production of PAN-based carbon fibers with high performance. **Fibers**, v 8, n 33, p. 1-25, 2020. Disponível em: https://www.academia.edu/62928862/Impact_of_Alternative_Stabilization_Strategies_for_the_Production_of_PAN_Based_Carbon_Fibers_with_High_Performance. Acesso em: 10 nov. 2021.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JR, N. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. **Revista Matéria**, v. 20, n. 1, p. 100-114, 2015. Disponível em: https://www.scielo.br/j/rmat/a/X66YP4kQfcJsqH6vPPbD4hf/. Acesso em: 15 dez. 2020.

STARK , N. M.; YELLE, D. J.; AGARWAL, U. P. Techniques for characterizing lignin. **Lignin in Polymer Composites**, p. 49-66, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/284702488_Techniques_for_Characterizing_Lignin. Acesso em: 3 out. 2020.

STORCK, J. L.; BROCKHAGEN, B.; GROTHE, T.; SABANTINA, L.; KALTSCHMIDT, B.; TUVSHINBAYAR, K.; BRAUN, L.; TANZLI, E.; HÜTTEN, A.; EHRMANN, A. Stabilization and carbonization of pan nanofiber mats electrospun on metal substrates. **Journal of Carbon Research**, v. 7, n. 12, p. 1-21, 2021 Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/348814975_Stabilization_and_Carbonization_of_PAN_Nanofiber_Mats_Electrospun_on_Metal_Substrates. Acesso em: 9 fev. 2022.

SZABÓ, L.; MILOTSKYI, R.; UEDA, H.; TSUKEGI, T.; WADA, N.; TAKAHASHI, K. Controlled acetylation of kraft lignin for tailoring polyacrylonitrile-kraft lignin interactions towards the production of quality carbon nanofibers. **Chemical Engineering Journal,** Lausanne, 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894720327686. Acesso em: 9 out. 2020.

TERRA, B. M. Caracterização da etapa de estabilização do processo produtivo de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila utilizando algoritmos inteligentes. 2021. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Núclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2021. Disponível em: http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/32246. Acesso em: 6 jun. 2021.

THENMOZHI, S.; DHARMARAJ, N.; KADIRVELU, K.; KIM, H. Y. Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications. **Materials Science and Engineering B**, Lausanne, v. 217, p. 36–48, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510717300016. Acesso em: 15 out. 2021.

VASS, P.; SZABÓ, E.; DOMOKOS, A.; HIRSCH, E.; GALATA, D.; FARKAS, B.; DÉMUTH, B.; ANDERSEN, S. K.; VIGH, T.; VEREECK, G.; MAROSI, G.; NAGY, Z. K. Scale-up of electrospinning technology: applications in the pharmaceutical industry. **WIREs Nanomed Nanobiotechnol**, v. 12, p. 1-24, 2019. Disponível em: https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wnan.1611. Acesso em: 7 abr. 2020.

VÉLEZ, D. C. P. **Bio-óleo de pirólise rápida como precursor de fibra de carbono.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2017. Disponível em: https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/49573/R%20-%20D%20-%20DIANA%20CRISTINA%20PROCHNOW%20VELEZ.pdf?sequence=1. Acesso em: 3 mar. 2022.

WANG, R.; ZOBEIRI, H.; LIN, H.; QU, W.; BAI, X.; DENG, C; WANG, W. Anisotropic thermal conductivities and structure in lignin-based microscale carbon fibers. **Carbon**, Elmsfor, v.147, p. 58-69, 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622319301897. Acesso em: 17 maio. 2022.

XU, X.; ZHOU, J.; JIANG, L.; LUBINEAU, G.; PAYNE, S. A.; GUTSCHMIDT, D. Lignin-based carbon fibers: carbon nanotube decoration and superior thermal stability. **Carbon,** Elmsfor, p. 80-91, 2014. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622314007829. Acesso em: 13 jun. 2022.

XUE, J.; WU, T.; DAI, Y.; XIA, Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 119, n. 8, p. 5298−5415, 2019. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00593. Acesso em: 23 dez. 2021.

ZHANG, B.; KANG. F.; TARASCON, J.; KIM, J. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. **Progress in Materials Science**, London. v. 76, p. 319–380, 2016. Disponível em:

https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00593. Acesso em: 23 fev. 2021.

ZHANG, X.; QI, Y.; YANG, J.; DONG, S.; , LIU, J.; LI, J.; SHI, K. Insight into stabilization behaviors of Lignin/PAN-derived electrospun precursor fibers. **Polymer Degradation and Stability,** Oxford, v. 191, 2021. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00593. Acesso em: 4 mar. 2022.

ZHANG, X.; DONG, S.; WU, W.;YANG, J.; LI, J.; SHI, K.; LIU, H. Influence of lignin units on the properties of lignin/ PAN-derived carbon fibers. **J Appl Polym Sci**., New York, v. 137, 2020. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00593. Acesso em: 7 ago. 2021.

ZHANG, M.; RESENDE, F. L. P.; MOUTSOGLOU, A.; RAYNIE, D. E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p.65–71, 2012. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00593. Acesso em: 3 mar. 2021.

ZHU, Y.; WILDING, M. A.; MUKHOPADHYAY, S. K. Estimation, using infrared spectroscopy, of the cyclization of poly(acrylonitrile) during thestabilization stage of carbon fibre production. **Journal of materials.science**, London, v. 31, p. 3831-3837, 1996. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00593. Acesso em: 2 out. 2020.