



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Botucatu



OTÁVIO AUGUSTO TITTON DIAS

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE ENGENHARIA BASEADOS EM
POLIPROPILENO REFORÇADO COM LIGNINA**

BOTUCATU - SP

Dezembro, 2016

OTÁVIO AUGUSTO TITTON DIAS

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE ENGENHARIA BASEADOS EM
POLIPROPILENO REFORÇADO COM LIGNINA**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Ciências Agronômicas da Unesp –
Campus de Botucatu, para obtenção do
título de Mestre em Ciência Florestal.

Orientador: Prof. Dr. Alcides Lopes Leão

Coorientadora: Prof.^a Dra. Ivana Cesarino

BOTUCATU - SP

Dezembro, 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - DIRETORIA TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

D541d Dias, Otávio Augusto Titton, 1986-
Desenvolvimento de compósitos de engenharia baseados em polipropileno reforçado com lignina / Otávio Augusto Titton Dias. - Botucatu : [s.n.], 2016
106 p. : fots. color., grafs. color., ils. color., tabs.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2016
Orientador: Alcides Lopes Leão
Coorientador: Ivana Cesarino
Inclui bibliografia

1. Bagaço de cana. 2. Pinheiro. 3. Lignina. 4. Propriedade mecânicas. 5. Propriedades térmicas. I. Leão, Alcides Lopes. II. Cesarino, Ivana. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. IV. Título.

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte."

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE ENGENHARIA BASEADOS EM POLIPROPILENO REFORÇADO COM LIGNINA"

AUTOR: OTAVIO AUGUSTO TITTON DIAS

ORIENTADOR: ALCIDES LOPES LEÃO

COORIENTADORA: IVANA CESARINO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA FLORESTAL, pela Comissão Examinadora:



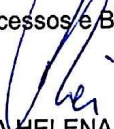
Prof. Dr. ALCIDES LOPES LEÃO

Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agrônomicas - UNESP



Profa. Dra. CARLA DOS SANTOS RICCARDI

Depto. de Bioprocessos e Biotecnologia / FCA/Botucatu - Unesp



Profa. Dra. LUCIA HELENA INNOCENTINI MEI

Depto. Tecnologia de Polímeros / Faculdade de Engenharia Química (FEQ)/ UNICAMP

Botucatu, 12 de dezembro de 2016.

Dedicado

A minha família.

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Ciências Agrônômicas (FCA) da Universidade Estadual Paulista (UNESP) e ao programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, meu sincero agradecimento pela oportunidade de realizar o presente estudo, assim como à CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro.

Ao Professor Dr. Alcides Leão e à Professora Dra. Ivana Cesarino, pela orientação, por confiarem no meu trabalho, pelos preciosos ensinamentos que me transmitiram e também por me proporcionarem incríveis oportunidades em minha vida.

Ao professor Dr. Mohini Sain e à Universidade de Toronto, pelos conhecimentos a mim disponibilizados e por permitirem a utilização das dependências e dos equipamentos da Universidade para esta pesquisa.

Às secretárias do Departamento de Pós-Graduação, pelo atendimento e pelas dúvidas esclarecidas.

À Luciana Lion e à MeadWestvaco Corporation, por gentilmente fornecerem a lignina de pinus. Ao Centro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e ao professor George Jackson M. Rocha, por fornecerem a lignina de bagaço de cana para que eu pudesse realizar meus experimentos.

À Empresa Parabor, pela doação de material termoplástico.

A todos os funcionários da FCA, que de maneira direta ou indireta participaram da elaboração deste trabalho: ao pessoal da manutenção, por deixar os equipamentos sempre a nossa disposição; às funcionárias da limpeza do Departamento de Ciências Ambientais, por deixarem sempre tudo limpo e organizado, tornando nosso ambiente de estudos mais agradável.

Aos amigos, colegas e técnicos do grupo Residual (Laboratório de Resíduos Sólidos e Compósitos) e do Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia. À Djanira Negrão, pelo suporte e companheirismo; à Rita de Cássia, pelo auxílio nas análises térmicas.

A meus pais, Marina e Onildo, minha irmã, Luna, e demais familiares, por me oferecerem tudo que era imprescindível para que eu pudesse buscar meu sonho. Amo vocês!

À família Garcia, pelo afeto e apoio, e a minha esposa, Juliana, pelo companheirismo, pela paciência, por sempre me alegrar e por me dar forças quando mais precisei. Eu te amo!

A todos vocês, muito obrigado!

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	11
Lista de Tabelas	15
RESUMO.....	17
SUMMARY.....	19
1. INTRODUÇÃO	21
2. Revisão de literatura	25
2.1 Compósitos	25
2.2 Biocompósitos	26
2.3 Biorrefinaria.....	27
2.4. Lignina	28
2.4.1 Polpação da Madeira.....	32
2.4.2 Lignina do Processo Kraft.....	33
2.5 Polipropileno	36
2.6 Agente Compatibilizante	39
2.7 Blendas Termoplásticas de Lignina	39
2.8 Aplicações da Lignina	43
3. MATERIAL E MÉTODOS	45
3.1 Materiais	45
3.2 Ligninas e Forma de Obtenção.....	46
3.3. Produção e Análise dos Compósitos.....	47
3.3.1 Propriedades Químicas por Análises Espectrofotométricas	48
3.3.2 Propriedades Mecânicas	49
3.3.3 Propriedades Térmicas.....	54

3.3.4 Propriedades Morfológicas	55
3.3.5 Propriedades Reológicas	55
3.3.6 Propriedades Físicas de Dureza.....	56
3.3.7 Análise Estatística dos Resultados	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. Caracterização Química	57
4.1.1. Análise Elementar.....	57
4.1.2 Análise de FTIR	58
4.2 Caracterização Físico-Mecânica.....	62
4.2.1 Teste de Tração.....	62
4.2.2 Teste de Flexão	64
4.2.3 Teste de Impacto	65
4.2.4 Teste de Dureza	67
4.3 Caracterização Térmica.....	68
4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	68
4.3.2 Análise Termogravimétrica	72
4.3.3. Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	76
4.4 Caracterização Morfológica	78
4.5 Caracterização Reológica	84
5. COMPÓSITOS DE PP/LIGNINA PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL.....	87
Conclusões	93
Referências	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo proposto para estrutura molecular da lignina.....	28
Figura 2. a) e b) Ilustrações da estrutura celular lignocelulósica.....	29
Figura 3. a) Representação esquemática das unidades estruturais da lignina e b) a estrutura da lignina de conífera.	31
Figura 4. Principais ligações presentes nas ligninas na forma natural	32
Figura 5. Demanda e produção de polipropileno durante os anos e previsões.....	37
Figura 6. Demanda global por plásticos em 2014, não considerando os plásticos de engenharia.	38
Figura 7. Demanda de Polipropileno por setor (%).	39
Figura 8. Grupos funcionais presentes na lignina.	40
Figura 9. a) Polipropileno, b) MAPP, c) Representação de hidroxilas presentes na lignina e d) Compósito formado.....	42
Figura 10. Representação da esterificação por meio da reação de PP, MAPP e lignina.	43
Figura 11. a) MAPP, b) Lignina kraft Indulin, c) Polipropileno e d) Material extrusado e picotado.....	46
Figura 12. a) Extrusora utilizada para fundir o material e produzir filamentos, b) Picotador e c) Injetora para produção dos corpos de prova.	48
Figura 13. Equipamento para ensaio de impacto.	50
Figura 14. a) Equipamento Emic para teste de flexão e tração, b) Ensaio de tração sendo realizado e c) Corpo de prova de tração.....	51
Figura 15. a) Ensaio de flexão sendo realizado e b) Corpo de prova de flexão.	52
Figura 16. a) Representação do ensaio de flexão, b) Ilustração das forças que agem sobre o compósito.	53
Figura 17. Tangente da fase elástica da curva força x deformação do ensaio de tração e de flexão.....	53
Figura 18. Equipamento de fluidez.....	56
Figura 19. Espectros de FTIR de LKI e LBC.	59

Figura 20. Espectros de FTIR de compósitos de LBC e do PP.....	60
Figura 21. Espectros de FTIR de compósitos de LKI.	61
Figura 22. Resistência à flexão e resistência à tração e seus respectivos desvios padrões.	62
Figura 23. Resultados do módulo de Young e do módulo de flexão com seus respectivos desvios padrões.	63
Figura 24. Resultados do teste de resistência ao impacto dos corpos de prova com seus respectivos desvios padrões.	66
Figura 25. Resultados de dureza do polipropileno e dos compósitos com seus respectivos desvios padrões.	68
Figura 26. Temperatura de cristalização e de fusão de a) PP, b) 10LKI, c) 50LKI e d) 10LKI/MAPP.....	70
Figura 27. Temperaturas de transição vítrea (Tg) dos biocompósitos e polipropileno obtidas por análise de DSC.....	71
Figura 28. Curvas de TGA de LKI e LBC.	73
Figura 29. TGA dos compósitos de lignina kraft Indulin e de PP.....	74
Figura 30. Curvas de TGA de PP e de compósitos de lignina de bagaço de cana com e sem MAPP.	75
Figura 31. Temperatura de máxima de degradação dos compósitos e de PP.	76
Figura 32. Temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos e do PP.	77
Figura 33. Micrografias de MEV de compósito de matriz de polipropileno na ausência de MAPP tendo LBC como precursor.	78
Figura 34. Micrografias de MEV de compósito de matriz de polipropileno na presença de MAPP tendo LKI como precursor.	79
Figura 35. Micrografias de MEV de compósito 10LKI/MAPP em diferentes magnificações.	80
Figura 36. Micrografias de MEV dos compósitos 30LBC e 30LBC/MAPP em diferentes magnificações.	81
Figura 37. Micrografias de MEV dos compósitos 30LKI e 30LKI/MAPP em diferentes magnificações.	82

Figura 38. Micrografias de MEV dos compósitos 10LBC e 10LBC/MAPP em diferentes magnificações.	83
Figura 39. Índice de fluidez de polipropileno e dos compósitos com seus respectivos desvios padrões.	85
Figura 40. Módulo de flexão a partir de diferentes quantidades de carga em compósitos de polipropileno.	88
Figura 41. Especificação de compósitos de matriz de polipropileno em diferentes aplicações automotivas.	89
Figura 42. Diagrama com as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais.....	90
Figura 43. Diagrama com as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais.....	91
Figura 44. Diagrama com as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise de orgânicos, metais e enxofre.....	58
Tabela 2. Propriedades térmicas dos compósitos por meio de DSC	69
Tabela 3. Resultados da análise de TGA do PP e dos compósitos de PP e lignina .	73

RESUMO

As preocupações ambientais e o esgotamento dos combustíveis fósseis resultaram em um interesse crescente em materiais ambientalmente amigáveis, à base de polímeros naturais. Esforços estão sendo feitos para introduzir a lignina em compostos plásticos, tais como polipropileno, com o objetivo de produzir materiais com boas características mecânicas e, ao mesmo tempo, ambientalmente amigáveis. A lignina é uma matéria-prima amplamente disponível na natureza, que contém alta densidade de compostos aromáticos, os quais são atualmente, em sua maioria, derivados do petróleo. No entanto, grande parte da lignina é utilizada para geração de energia e pode ser um potencial agente poluidor se não destinada de forma adequada. Desse modo, é importante encontrar uma maneira econômica de converter esse polímero natural em materiais de alto valor agregado, como compósitos com alto desempenho mecânico e térmico. Neste estudo, compósitos de polipropileno e de lignina *kraft* de pinus (LKI) e de bagaço de cana (LBC) foram submetidos à extrusão, e os corpos de prova foram produzidos pelo processo de injeção. Os materiais produzidos foram analisados quanto às propriedades mecânicas, térmicas (TGA, DSC, HDT), química (FTIR), reológica (índice de fluidez) e morfológica (MEV). Os objetivos desta pesquisa foram desenvolver novos compósitos de polipropileno contendo lignina e proporcionar propriedades mecânicas comparáveis aos polipropilenos comerciais, além de obter compósito com alto grau de afinidade entre a lignina e o polipropileno. Os resultados mostraram que a incorporação de lignina na matriz de polipropileno originou, de maneira geral, compósitos com propriedades adequadas para vários segmentos industriais, especialmente aqueles em que características mecânicas e térmicas são cruciais, tais como a substituição de plásticos de engenharia e polipropileno com cargas minerais.

Palavras-chave: Bagaço de cana. Pinus. Lignina *kraft*. Biorrefinaria. Agente compatibilizante. Interface. Propriedades mecânicas. Propriedades térmicas.

DEVELOPMENT OF LIGNIN-BASED POLYPROPYLENE COMPOSITES. Botucatu, 2016. Master thesis (Master in Forest Science) - College of Agricultural Sciences, São Paulo State University (UNESP).

Author: Otavio Augusto Titon Dias

Advisor: Prof. Dr. Alcides Lopes Leão

Co-advisor: Prof.^a Dra. Ivana Cesarino

SUMMARY

Environmental concerns and the depletion of fossil fuels resulted in a growing interest in environmentally friendly materials based on natural polymers. Efforts are being made to introduce the lignin in plastic composites such as polypropylene, in order to produce materials with good mechanical characteristics and at the same time environmentally friendly. Lignin is a biopolymer widely available which contains high density of aromatic compounds. Nowadays, the aromatic compounds are almost exclusively derived from petroleum. However, the lignin is used mainly to generate energy and can be a pollution potential if not properly treated. Lignin, however, can improve the performance of composites. Moreover, it is important to find an economical way to convert lignin into high value-added materials. In this study, blends of polypropylene, pine kraft lignin (LKI) and sugar cane bagasse lignin (LBC) were subjected to extrusion and the specimens were produced by injection process. The materials produced were analyzed for their mechanical, thermal (TGA, DSC, HDT), chemical (FTIR), rheological (melt flow index) and morphological (SEM) properties. The objective of this research was to develop new lignin-based polypropylene composite with mechanical properties comparable to commercial polypropylene. The results showed that the incorporation of lignin in polypropylene matrix resulted in composites, in general, with properties suitable for various industrial segments, especially those in which mechanical and thermal properties are crucial, such as the replacement of engineering plastics and polypropylene mineral filled.

Keywords: Sugarcane bagasse. Pine. Kraft lignin. Biorefinery. Coupling agent. Interface. Mechanical properties. Thermal properties.

1. INTRODUÇÃO

As crescentes preocupações ambientais e o esgotamento dos combustíveis fósseis resultaram em um progressivo interesse por materiais ambientalmente amigáveis à base de polímeros naturais (THAKUR *et al.*, 2014). Atualmente, estudos estão sendo realizados em busca de soluções sustentáveis, entre elas a blenda de poliolefinas com biopolímeros (SCOTT, 2012).

Os biopolímeros podem ser obtidos a partir de materiais lignocelulósicos, especialmente a partir de resíduos agroindustriais. Atualmente, os resíduos industriais são frequentemente inutilizados e dispostos no meio ambiente. Nesse contexto, surgem novas tecnologias a fim de utilizar a lignina para elaboração de produtos com maior valor agregado.

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante do planeta, possui estrutura tridimensional, complexa e não uniforme, com anéis aromáticos em sua constituição (LANGE *et al.*, 2013). Ela confere rigidez às paredes celulares e contribui, assim, para a resistência mecânica da madeira (DUONG *et al.*, 2013). Além disso, a lignina protege

árvores contra a degradação de microrganismos, agindo como uma barreira, e contribui para um sistema eficiente de transporte de água e nutrição.

Uma grande quantidade de lignina é obtida como um subproduto da indústria de pasta e papel, conhecido como licor negro (STIUBIANU *et al.*, 2009), e apenas uma pequena fração (entre 1 e 2%) de lignina é utilizada para criar variedades de produtos (LORA e GLASSER, 2002). Geralmente, ela é queimada para gerar energia e recuperar compostos químicos nas indústrias de polpa de papel. Quando não utilizado para esses fins, o licor negro com alta carga de lignina pode ser um potencial poluente para o meio ambiente (STIUBIANU *et al.*, 2009). Após precipitação e beneficiamento da lignina, vários produtos químicos podem ser obtidos, como adesivos, dispersantes, tensoativos, carvão ativado, metanol e fibra de carbono, o que pode transformar esse biopolímero em uma matéria-prima valiosa (GOSSELINK *et al.*, 2004, KUMAR *et al.*, 2009, SETUA *et al.*, 2000, BRODIN, 2012).

Em termos de modificação química industrial da biomassa lignocelulósica, o processo de produção de celulose é a tecnologia global dominante (SAMENI *et al.*, 2014). O processo de extração de celulose pelo método químico *kraft* é o mais utilizado no Brasil e no mundo, e corresponde a cerca de 95% da celulose extraída da madeira (EPA, 2002). Além da madeira, resíduos agroindustriais, como o bagaço de cana, podem ser utilizados para produzir pasta celulósica.

Devido à estrutura da lignina, o seu potencial para aplicações em materiais tem sido investigado como agente de enchimento, bem como suas propriedades antioxidantes (MORANDIM-GIANNETTI *et al.*, 2012) e antimicrobianas (ZEMEK *et al.*, 1979). Ainda, a lignina tem boa estabilidade termoxidativa e estabilidade a radiação solar em um sistema de blenda polimérica em que é incorporada (STIUBIANU *et al.*, 2009). Também tem capacidades de ligação cruzada (*crosslink*), o que faz com que ela seja um material interessante para a utilização em poliuretanos e outros sistemas poliméricos (SETUA *et al.*, 2000). Blendas envolvendo lignina e resinas poliméricas em compósitos foram revistas recentemente, assim como o desenvolvimento de lignina modificada (SENA-MARTINS *et al.*, 2008; STEWART, 2008).

De acordo com Setua *et al.* (2000), a lignina pode ser utilizada como agente de carga em uma variedade de resinas poliméricas, tais como polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poliuretanos (PU). No entanto, a lignina e o PP, por exemplo, não são compatíveis. O caráter mais polar de lignina e a sua estrutura tridimensional podem tornar mais difícil a interação entre PP e lignina, resultando em separação de fases durante o processamento e fracas propriedades mecânicas do compósito final (SAHOO *et al.*, 2013).

A lignina pode ser utilizada como elemento de carga ou reforço, reduzindo o custo dos produtos e melhorando sua biodegradabilidade (STIUBIANU *et al.*, 2009). No entanto, o enchimento não reativo reduziria propriedades mecânicas. Uma forma de melhorar as interações entre a lignina e PP é por meio da utilização de compatibilizantes, como epóxi, etileno-acetato de vinilo e polietileno enxertados com anidrido maleico (JIANG *et al.*, 2015; HU *et al.*, 2014).

Neste estudo, foram utilizadas lignina *kraft* de bagaço de cana (LBC) e lignina *kraft* purificada de pinus (LKI) para produção de compósitos de matriz de polipropileno. Assim, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver novos compósitos de polipropileno à base de lignina com propriedades termomecânicas comparáveis às de polipropilenos comerciais, visando, dessa forma, mitigar a utilização de cargas minerais por meio do uso de partículas renováveis como a lignina.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Compósitos

Compósitos são materiais constituídos a partir de um ou mais materiais dispersos numa matriz e chamados de reforço ou carga. Os materiais de reforço podem ser fibras curtas, longas, contínuas, descontínuas, pós, esferas, etc. e fornecem resistência mecânica (como as barras de ferro numa viga de concreto). A matriz envolve e “segura” o reforço, dando forma ao compósito. Abaixo do comprimento mínimo (*critical length*), as fibras deixam de atuar como reforço e fazem o papel de enchimento ou carga. O importante num compósito é o efeito sinérgico que se observa no sistema, em que as propriedades finais são uma mistura melhorada das propriedades de seus componentes individualmente (LEÃO, 1997).

Ao desenvolver materiais compósitos, pesquisadores visam alcançar ou melhorar as propriedades que materiais homogêneos não conseguem demonstrar individualmente (JOHN e ANANDJIWALA, 2008). Algumas dessas propriedades podem incluir força específica, compatibilidade ambiental, propriedades térmicas e mecânicas. Ao mesmo

tempo, os custos em relação ao desempenho são, em sua maioria, favoráveis e viáveis para o uso na indústria. A fim de alcançar esse objetivo, vários fatores devem ser considerados no desenvolvimento de materiais compósitos, como os materiais, a compatibilidade entre as fases e o processamento de materiais (DOROZHUKIN *et al.*, 2011).

2.2 Biocompósitos

Embora a maioria das teorias relacionadas aos compósitos tenham sido desenvolvidas com base em materiais sintéticos, elas também podem ser aplicadas aos biomateriais. A substituição de materiais sintéticos por naturais tem sido utilizada como agente de reforço e carga em materiais, a fim de reduzir os custos e os impactos ambientais (SABA *et al.*, 2014). Agentes de reforço ou enchimentos naturais podem ser derivados de plantas, como celulose; de animais, como polipeptídios; e de minerais, como talco (QUIRINO *et al.*, 2014).

Atualmente, materiais termofixos e termoplásticos estão sendo usados na indústria automotiva em grande quantidade. No entanto, tem havido uma tendência para utilização de materiais termoplásticos pelo fato de eles apresentarem um impacto ambiental reduzido, se comparados aos termofixos, levando em conta o final da vida útil dos produtos (SALMAN AMIN e MUHAMMAD AMIN, 2011). Exemplos típicos de termoplásticos utilizados nas indústrias de compósitos são polipropileno, polietileno, policloreto de vinila, policarbonato e poliamida. Aliado a isso, com o objetivo de se produzir materiais ainda mais ambientalmente amigáveis, fomentou-se a utilização de compostos de origens naturais, de modo a mitigar a utilização de materiais de origens fósseis.

A introdução de fibras naturais e lignina em resinas poliméricas possui grande potencial de aplicabilidade em compósito, pelo fato de terem origens renováveis e de possuírem grande capacidade de se ligar à fase matricial, proporcionando ao compósito alta resistência mecânica e térmica (SAIN e FARUK, 2016).

Dentre as vantagens dos materiais compósitos está a sua leveza, juntamente com a alta rigidez e resistência. Essa combinação é a base da sua utilidade em aviões, automóveis e na construção civil (SANJAY *et al.*, 2001).

2.3 Biorrefinaria

A indústria de celulose e papel vem mudando sua concepção sobre sustentabilidade na utilização de seus resíduos industriais, devido ao aumento da concorrência e também dos preços de compostos de origens fósseis (MIKKOLA *et al.*, 2015). Normalmente, as indústrias de polpação de compostos lignocelulósicos valem-se apenas do papel e da celulose como produtos principais, sendo que o licor negro sofre recuperação química e, ainda, é utilizado na produção de energia, devido à grande quantidade de matéria orgânica que apresenta.

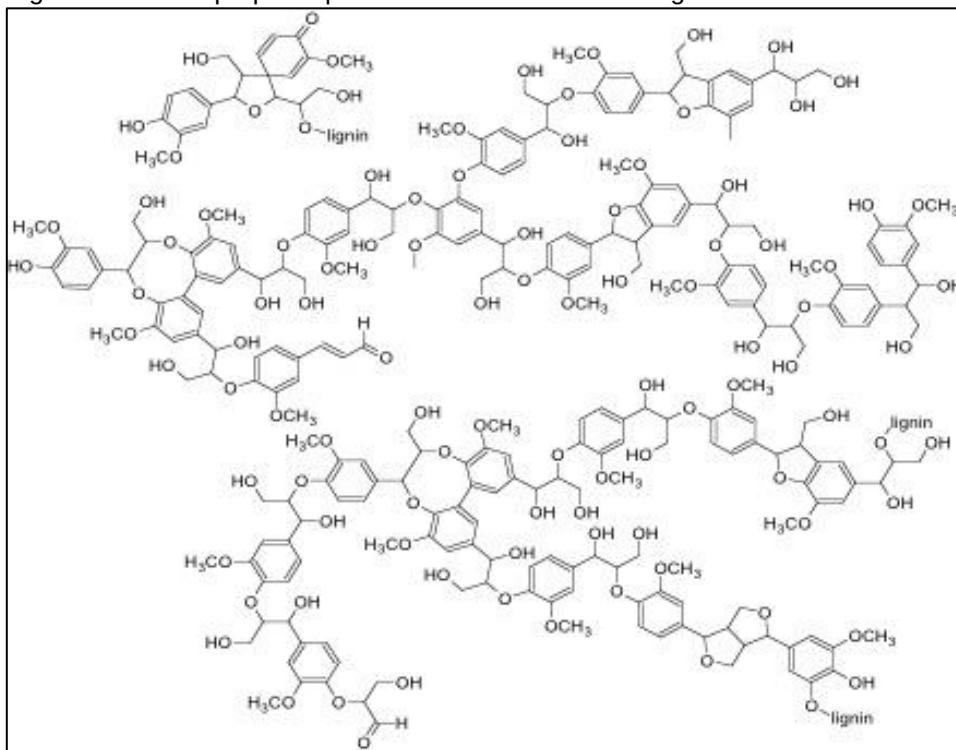
A biorrefinaria utiliza toda a matéria-prima, integrando a conversão de biomassa com a produção de biocombustível, energia, calor e produtos de base biológica (VIRMOND *et al.*, 2012). Ao utilizarem os fluxos alternativos de processo, as indústrias têm possibilidade de serem transformadas em biorrefinarias (ACCARDI *et al.*, 2013). Tanto a lignina quanto a hemicelulose têm potencial para aplicação em produtos de maior valor agregado do que seu uso como combustível na produção de energia (CHENG e WANG, 2013).

A produção global de lignina, derivada em sua maioria da polpação de material lignocelulósico, é superior a 50 milhões de toneladas por ano (FARUK e SAIN, 2015). Além disso, grande parte de sua produção é consumida em indústrias de papel para gerar energia e recuperar compostos químicos (ROSAS *et al.*, 2014). A lignina isolada pode, por exemplo, ser utilizada na elaboração de produtos de maior valor agregado, como fibras de carbono (RAGAUSKAS *et al.*, 2014).

2.4. Lignina

A lignina (Figura 1) é um dos recursos naturais mais abundantes disponíveis no planeta (AHUJA *et al.*, 2014). Sendo uma constituinte da maioria das plantas, ela atua como um elo que mantém juntos celulose, hemicelulose e outros materiais celulares das plantas (ADAPA *et al.*, 2009). Além disso, a lignina tem o papel de conferir resistência e rigidez às plantas, e de apresentar característica de metabolismo secundário, protegendo-as contra microrganismos. Possui ainda características antioxidantes e amorfas, e apresenta complexa estrutura molecular com grandes números de grupos funcionais.

Figura 1. Modelo proposto para estrutura molecular da lignina.

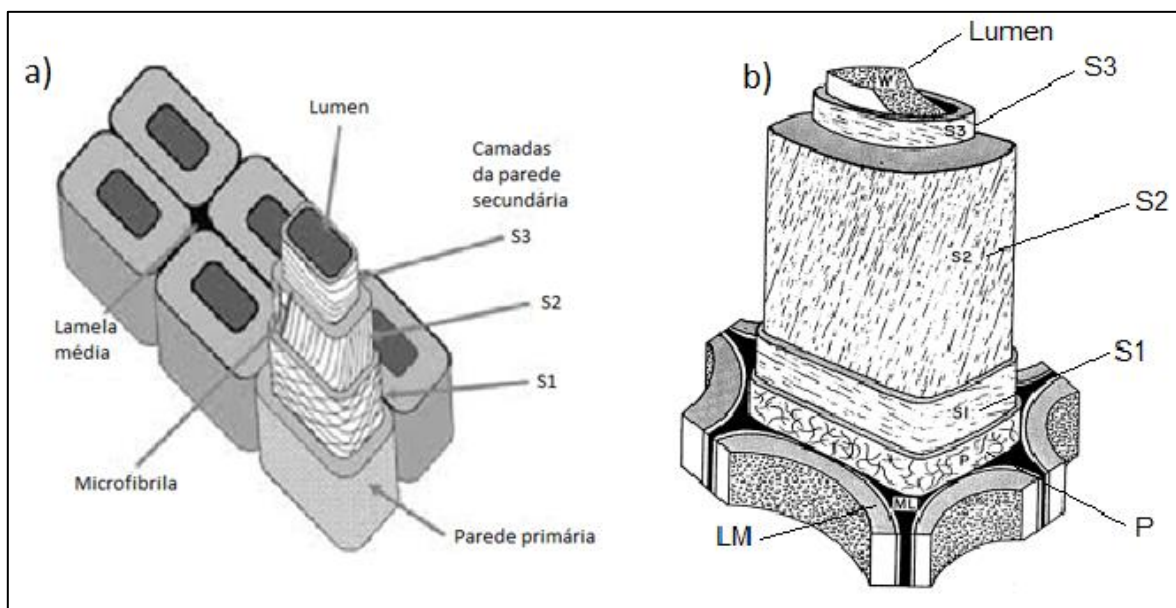


Fonte: Mohanty *et al.*, 2005.

Nos vegetais, a parede celular é constituída por várias camadas, que estão representadas na Figura 2. Essas camadas, do exterior para o interior, são, em sequência: lamela média (LM), parede primária (P), parede secundária (dividida nas

camadas S1, S2 e S3) e a região interior oca, chamada lúmen. As camadas da parede secundária variam em função da espessura da camada da parede celular e do ângulo das microfibrilas (HOLTMAN, 2003). A concentração de lignina, a partir da parede celular exterior para o seu interior, diminui gradualmente, sendo que ocorre o inverso com o teor de celulose e hemicelulose. Além disso, a maioria da lignina está presente na parede secundária, embora a concentração seja relativamente baixa (HOLTMAN, 2003).

Figura 2. a) e b) Ilustrações da estrutura celular lignocelulósica.



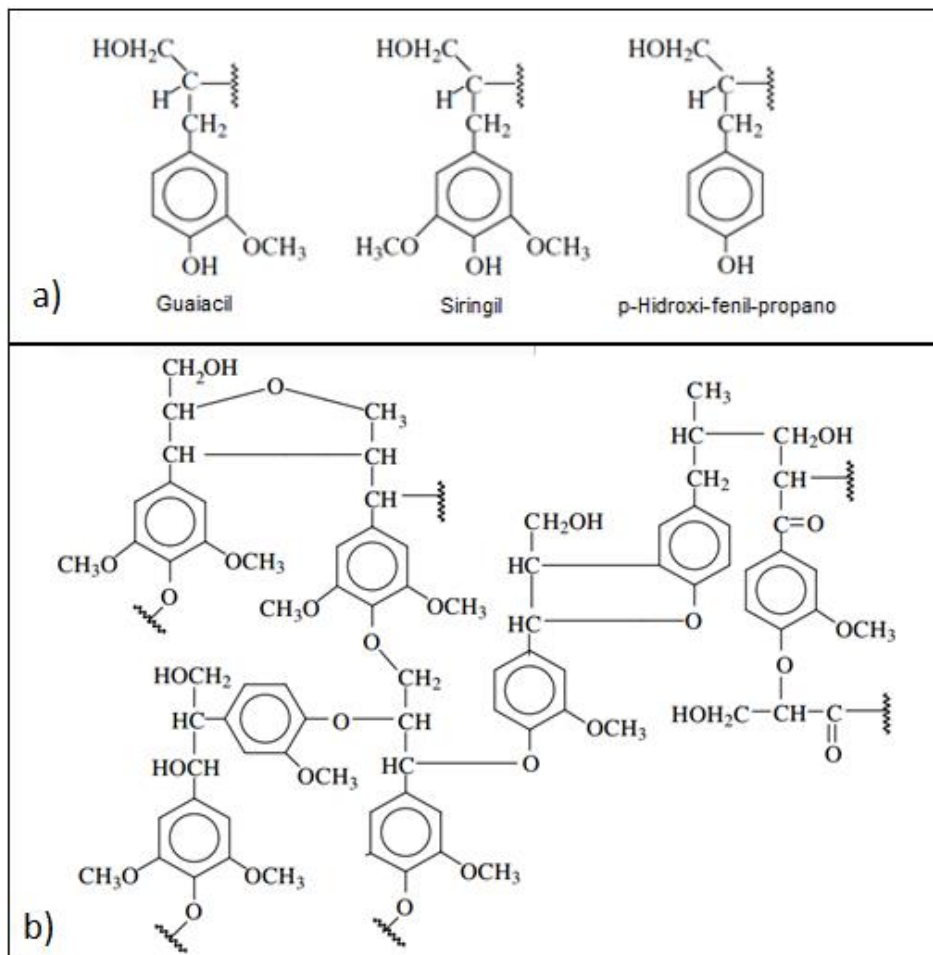
Fonte: a) Reproduzido de Kretchmann (2013) com permissão da Nature Publishing Group e b) Reproduzido de Rong *et al.* (2015) com permissão da Elsevier.

Na lamela média, a lignina está presente a uma concentração muito elevada em comparação com os outros componentes, como uma rede de polímero tridimensional (CHEN, 2013), unindo a hemicelulose por ligações éter benzílico, éster benzílico e fenil glicosídicas (ALBERSHEIN *et al.*, 2011). A hemicelulose, por sua vez, envolve os feixes de fibras de celulose, conhecidas como microfibrilas, abrangendo o entorno da parede da célula. A lignina em si não tem adesão direta com a celulose, devido à incompatibilidade (CHEN, 2013). No entanto, mantém as microfibrilas em conjunto nas camadas da parede celular com a ajuda da hemicelulose.

A parede primária é a primeira camada criada durante o processo de crescimento (ou formação) e começa como uma camada rica em pectina, que depois se transforma em uma camada rica em lignina. Como observado na Figura 2, o arranjo de microfibrilas na parede primária (P) é aleatório, enquanto que as camadas subsequentes são mais organizadas. A camada do meio, que é a mais espessa, tem uma organização lateral, que fornece propriedades mecânicas, características da madeira (MYBURG e SEDEROFF, 2001). Vale lembrar que a composição e a quantidade de lignina variam de espécie para espécie, e até mesmo em madeiras de diferentes partes de uma mesma árvore (REYES-RIVERA *et al.*, 2015). As madeiras de coníferas são conhecidas por conterem teores mais elevados de lignina, seguidas das folhosas e gramíneas.

Embora ainda não se saiba muito sobre a biossíntese da lignina, a sua estrutura tem sido extensivamente estudada. A lignina é um polifenol produzido a partir de três monômeros (Figura 3-a) – álcool para-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (ACHYUTHAN *et al.*, 2010) –, que são convertidos em para-hidroxifenilo, guaiacil e siringil após polimerização. A lignina de conífera (*softwood*) é composta principalmente de estruturas guaiacil; a lignina de folhosa (*hardwood*), de estruturas quantitativamente similares de guaiacil e siringil (HIGUCHI, 1985); enquanto que as não lenhosas, como as presentes no bagaço de cana-de-açúcar, possuem estruturas guaiacil, siringil e para-hidroxifenil (LI JINGJING, 2012). Essas estruturas fenólicas são polimerizadas por meio de várias ligações, para produzirem complexas estruturas tridimensionais características de lignina (KUMAR *et al.*, 2009). Como resultado, as diferentes estruturas de lignina têm propriedades distintas, tais como a estrutura mais condensada na madeira das coníferas, que possuem maior número de ligações inter e intramoleculares, causando menor mobilidade, o que aumenta a temperatura de transição de vítrea da lignina de coníferas quando comparada com a de folhosas (LIU, 2008).

Figura 3. a) Representação esquemática das unidades estruturais da lignina e b) a estrutura da lignina de conífera.

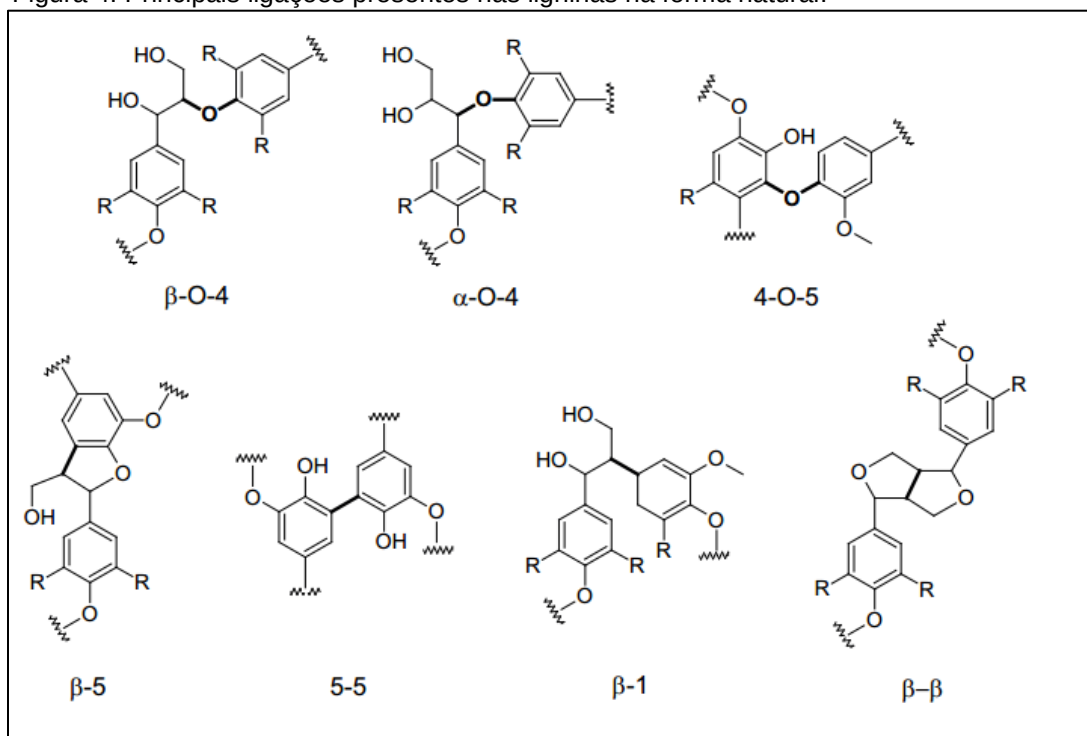


Fonte: a) Werhan, 2013 e b) Adler, 1977.

De acordo com Pandey *et al.* (2000), a lignina de madeira de folhosa contém um teor mais elevado de grupo metoxilo, devido à presença de unidades de guaiacil e siringil aproximadamente iguais; em contraste, as coníferas possuem unidades de guaiacil que representam cerca de 90% do total. Estas possuem também uma série de moléculas unidas entre si por ligações éteres e carbono-carbono (Figura 3-b). Ligações carbono-carbono são consideradas condensadas, enquanto os éteres são considerados não condensados. As ligações do tipo éter são mais comuns e correspondem a aproximadamente dois terços das ligações; o restante é do tipo carbono-carbono (AMIDON *et al.*, 2011).

As diferentes unidades de monômeros de lignina influenciam na frequência das ligações (Figura 3-a). A lignina de não lenhosas contém relativamente mais ligações β -O-4 e menos 5-5 e β -5 (Figura 4) do que a lignina de madeira de coníferas, embora geralmente a ligação mais abundante seja β -O-4. A frequência da ligação β -O-4 é de aproximadamente 45-50% das unidades de fenilpropano em lignina de madeira conífera, enquanto que em madeira de folhosa está entre 60-85% de unidades de fenilpropano (CHEN, 1991).

Figura 4. Principais ligações presentes nas ligninas na forma natural.



Fonte: Werhan, 2013.

2.4.1 Polpação da Madeira

A tecnologia de processo de produção de pasta química foi desenvolvida durante o final do século XIX. Um dos primeiros processos utilizados foi o cozimento de palha e madeira em solução alcalina forte e sob altas temperaturas, para produzir celulose para fabricação de papel (BIERMANN, 1996), processo este que ficou conhecido como “soda”,

devido à utilização do hidróxido de sódio (NaOH) como o produto químico de cozimento do material lignocelulósico (BOULOC *et al.*, 2013). Tal processo foi inventado na Inglaterra, em 1851, por Burgess e Watts, e sua primeira produção em escala industrial começou em 1866 (GULLICHSEN e FOGELHOLM, 1999).

Ao longo dos anos, o processo sulfito foi dominando o mercado, uma vez que não era exigido o branqueamento da massa celulósica. Porém, logo que o branqueamento passou a ser exigido, a deslignificação pelo processo *kraft* tornou-se mais fácil para clarear a polpa celulósica (GULLICHSEN e FOGELHOLM, 1999). Atualmente, a lignina é produzida a partir de dois grandes processos industriais, sendo eles o do papel e o do bioetanol de segunda geração, que utilizam biomassa de resíduos agrícolas (KUMAR *et al.*, 2014).

Geralmente, as coníferas e as folhosas são usadas para a produção de papel *kraft* (PINTO *et al.*, 2005), enquanto que as não lenhosas, como bagaço de cana-de-açúcar, têm sido exploradas para produção de biocombustíveis (AGNIHOTRI *et al.*, 2010). Durante o cozimento, além da diversidade de unidades de repetição e padrões de ligações que caracterizam a lignina natural, ocorre substancial alteração química por meio de diferentes métodos de modificação de lignina. O processo para extraí-la a partir de plantas altera sua composição química e seus grupos funcionais (LORA e GLASSER, 2002) e faz com que esse material seja extremamente heterogêneo (CARRAHER e SPERLING, 1986).

2.4.2 Lignina do Processo *Kraft*

Atualmente, o principal método de produção de pasta celulósica a partir de compostos lignocelulósicos é o processo *kraft*. O químico alemão Carl F. Dahl inventou o processo de sulfato em 1879 (ANTES e JOUTSIMO, 2015), sendo este chamado então de *kraft*, com base na palavra alemã para a força, pois dele resulta polpa de alta resistência. Tal processo desenvolveu-se com o princípio de cozimento sob alta temperatura e pressão, e hoje representa cerca de 89% da produção de pasta celulósica mundial (SIXTA, 2010). Em comparação, apenas 5,3% da produção de polpa química do mundo ainda é obtida pelo processo de sulfito.

As vantagens do processo *kraft* são: produzir celulose de alta resistência, manipular grande variedade de espécies e, ainda, tolerar variações no processo de produção de pasta. Além disso, o tempo de cozimento é relativamente curto em comparação a outros métodos, e há maior eficiência na regeneração de produtos químicos e de energia (SOMESHWAR e PINKERFON, 1992). Esses fatores reforçaram ainda mais a posição do processo *kraft* de polpação.

As principais variáveis de reação no cozimento alcalino são espécies de madeira, dimensões do cavaco, temperatura, tempo e concentração de produtos químicos de cozimento (SOMESHWAR e PINKERFON, 1992). Os principais agentes químicos utilizados no processo *kraft* são íons hidroxilas (OH^-) e íons de hidrosulfeto (HS^-), que estão presentes no licor de cozimento *kraft*, como solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, conhecido como licor branco. Esses agentes nucleofílicos são responsáveis pela fragmentação e solubilização da lignina em meio aquoso. Tal solução é consumida durante o cozimento dos cavacos de madeira em reatores pressurizados e a altas temperaturas (SJÖDAHL, 2006). O resultado é a produção de polpa de madeira contendo materiais orgânicos e inorgânicos solúveis. Assim, a fase de lavagem é necessária para remoção da maior parte desses materiais (SJÖDAHL, 2006). A polpa lavada é, então, enviada para ser posteriormente processada, e o licor negro, com um teor de cerca de 13 a 16% de sólidos secos, vai para a linha de recuperação (HAMAGUCHI *et al.*, 2012) – um ciclo de recuperação química é necessário para fazer o processo economicamente viável. Depois de ter sido concentrado até 65% e 85% na unidade de evaporação, o licor negro concentrado pode ser queimado na caldeira de recuperação, que gera vapor de alta pressão, para a regeneração dos químicos de pasta (SOMESHWAR e PINKERFON, 1992).

Normalmente, fábricas de papel e celulose também precisam eliminar os resíduos de madeira – que consistem basicamente de cascas e serragens – gerados na área de processamento. Eles são normalmente queimados em caldeiras auxiliares. O vapor de alta pressão, tanto de recuperação quanto das caldeiras auxiliares, é enviado para os turbogeradores para produzir energia e calor para a usina (HAMAGUCHI *et al.*, 2012).

No processo de deslignificação da massa lignocelulósica, é importante solubilizar a lignina em meio aquoso, como mencionado anteriormente. Nesse contexto, a ligação mais importante presente na lignina é a β -O-4, já ilustrada na Figura 3. Para dissolver a lignina, nucleófilos são utilizados, tais como íon hidrosulfeto e íons hidroxila. O íon de ligação sulfureto reage com as ligações α -O-4 e β -O-4 (Figura 4) e, assim, promove sua cisão. A clivagem de ligações éter aumenta a quantidade de grupos fenólicos livres (CHRISTOPHER, 2012). Menor quantidade de unidades de siringil da lignina em madeira de conífera significa mais pontos de ramificação e, portanto, maior quantidade de estrutura condensada (BRUNOW *et al.*, 1998). Todas as outras ligações intermonoméricas de lignina, incluindo 4-O-5 (Figura 4), sobrevivem a condições severas no processo *kraft* (RAGAUSKAS *et al.*, 2014). Devido à elevada quantidade de estáveis ligações carbono-carbono que ou se mantêm inalteradas ou sequer são formadas durante o cozimento *kraft*, a lignina precipitada a partir de licor negro representa um material altamente refratário, que dificilmente é despolimerizado em unidades aromáticas por processos químicos ou biológicos (WERHAN, 2013).

2.4.2.1 Lignina de Lenhosas

Atualmente, a maior parte da madeira de pinus é utilizada para produção de pasta celulósica, para posteriormente se produzir papel. Cerca de 187 milhões de toneladas de pasta celulósica, elaborada a partir de madeira, é processada por ano para seu posterior beneficiamento (SIXTA, 2006). A celulose obtida a partir de madeira de conífera usualmente possui maior resquício de lignina do que a de folhosas, pelo fato de a lignina das coníferas possuir estruturas mais condensadas, além da presença de maior relação guaiacil/siringil do que na lignina de folhosas (WAGNER *et al.*, 2015).

2.4.2.2 Lignina de Não Lenhosas

O interesse pelo uso de biomassa agrícola, como fonte de fibra industrial e matéria-prima química, tem crescido, da mesma forma que a conversão de biomassa agrícola para produção de etanol para combustível (SCHELL *et al.*, 2004). Para se utilizar os polissacarídeos vegetais, tal como nas fábricas de papel, a lignina deve primeiro ser separada a partir da biomassa. Uma das principais fontes de biomassa agrícola, que está sendo usada para produzir etanol celulósico, é o bagaço de cana, resíduo na produção de açúcar. Cerca de 168,8 milhões de toneladas de bagaço de cana são produzidos anualmente (CONAB, 2010), sendo que para cada tonelada de cana-de-açúcar obtêm-se aproximadamente 250 kg de bagaço seco (FARUK e SAIN, 2015), compostos aproximadamente por 43% de celulose, 25% de hemicelulose e 23% de lignina (KIM *et al.*, 2011). Atualmente, essa é uma fonte promissora de lignina, com poucos usos industriais estabelecidos.

2.5 Polipropileno

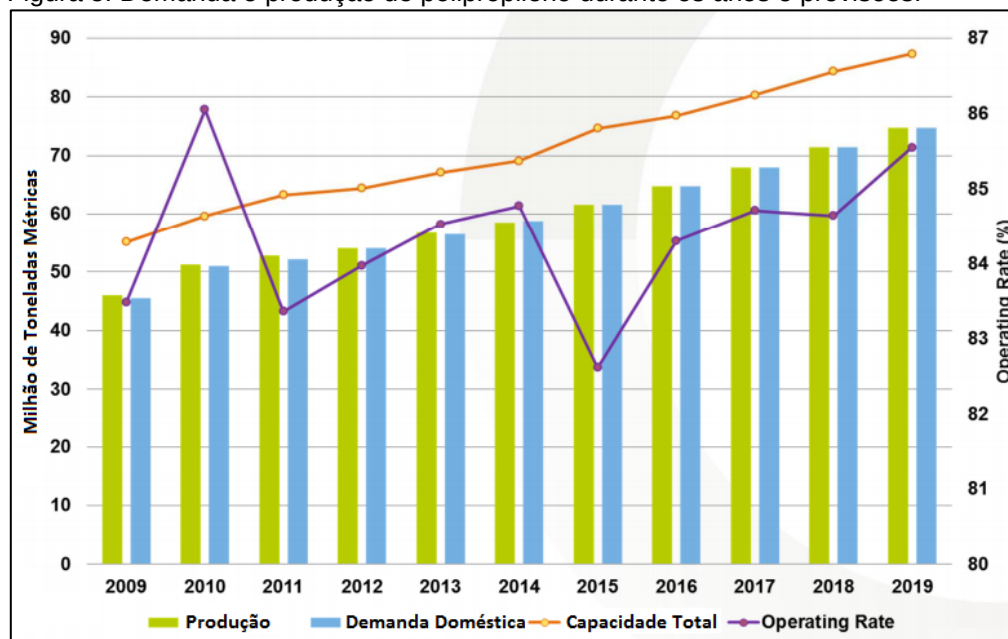
O polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino, apolar, de baixa densidade, que apresenta propriedades térmicas, químicas e elétricas bem definidas (SHANKS e KONG, 2013). Esse termoplástico tem elevada resistência à ruptura por flexão e ao impacto, além de apresentar boa resistência química e baixa absorção de umidade. Vale lembrar que, com a incorporação de aditivos, é possível que ele adquira propriedades específicas a custos reduzidos (ZHOUA *et al.*, 2005).

Esse termoplástico é usado mundialmente e pode ser processado por injeção, extrusão, sopro, moldagem e termoformagem (XHANTOS, 2010). Devido a sua baixa densidade, e utilizando esses tipos de processamento, consegue-se produzir diversos itens, como embalagens de alimentos, utensílios pessoais, ferramentas para agricultura, materiais para construção civil e componentes para a indústria automobilística (CHANDA e ROY, 2008). O polipropileno tem muitas aplicações potenciais em dispositivos e em produtos comerciais que exigem resistência aliada à baixa densidade e ao baixo custo

(DOGAN, 2012). No entanto, com o objetivo de atender às exigências estabelecidas em uma série de aplicações, a adição de carregamento mineral, como mica e talco, é imprescindível. Esses aditivos, mais conhecidos como cargas de reforço, proporcionam melhoria substancial nas propriedades mecânicas dos plásticos, tais como a temperatura de deflexão térmica (HDT), o módulo de elasticidade e a resistência à tração.

Nos últimos anos, a produção global de polipropileno apresentou elevado crescimento no Brasil, em face da eficiência das plantas industriais, da grande versatilidade e, conseqüentemente, das aplicações possíveis (Figura 5). Bioplásticos, como polilático (PLA), ainda não possuem as características ideais para substituírem plásticos não renováveis, como o PP. A expectativa de maior produção de PP demonstra que nos próximos anos ou décadas o PP será um dos polímeros mais empregados no mundo (Figura 5). Frente a isso, formas de tornar o PP mais "verde" vêm se tornando alvo de diversos estudos, com o objetivo de substituir, por exemplo, fibra de vidro por agentes de cargas de origem renovável.

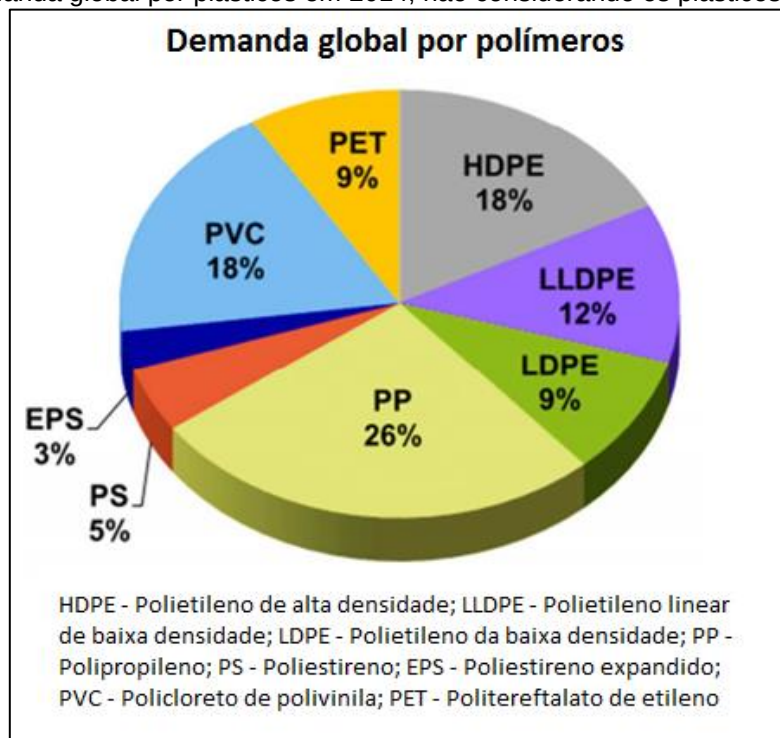
Figura 5. Demanda e produção de polipropileno durante os anos e previsões.



Fonte: <http://oilgas.globaldata.com>

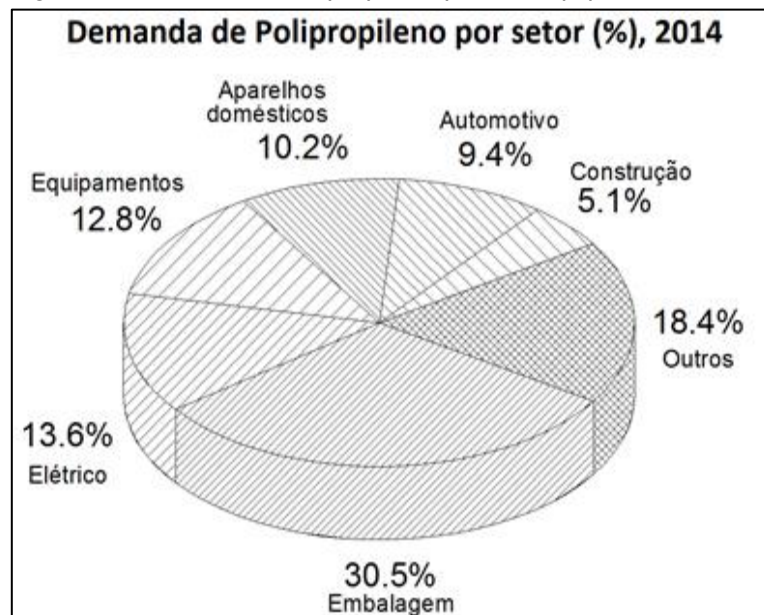
O polipropileno se destaca como o polímero mais utilizado globalmente, como pode ser observado na Figura 6. As excelentes propriedades do polipropileno, que associam leveza e resistência, fazem dele um elemento capaz de ser empregado de diversas formas. Os setores de embalagem, elétrico, automotivo e de equipamentos em geral correspondem pela maior demanda de polipropileno hoje (Figura 7).

Figura 6. Demanda global por plásticos em 2014, não considerando os plásticos de engenharia.



Fonte: www.ihs.com

Figura 7. Demanda de Polipropileno por setor (%).



Fonte: www.ihs.com

2.6 Agente Compatibilizante

Os agentes compatibilizantes, como o polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP), possuem considerável potencial industrial, pois têm a função de melhorar a interação, a aderência e a reatividade entre compostos que não possuem afinidade química. Nesse contexto, diversas pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de proporcionar miscibilidade e interação entre diferentes fases dos compósitos (HU *et al.*, 2014).

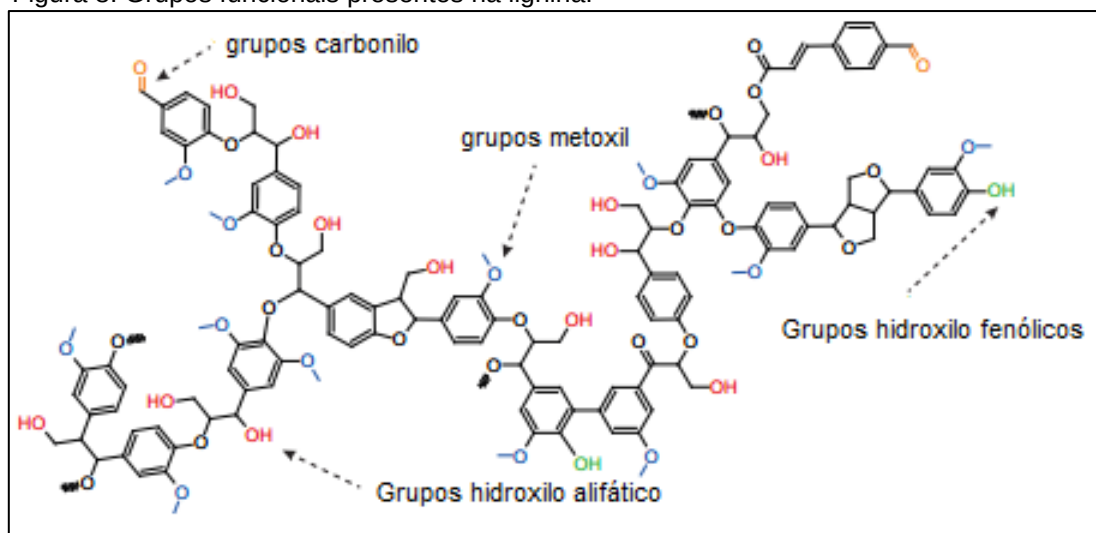
2.7 Blendas Termoplásticas de Lignina

A lignina foi analisada em vários estudos na formação de compósitos termoplásticos biodegradáveis (GORDOBIL *et al.*, 2015). É importante ressaltar que a qualidade requerida de qualquer aditivo de polímero, incluindo lignina, para compatibilizar em qualquer matriz ou resina é a sua capacidade de interagir ao nível molecular.

A lignina apresenta grande variedade de grupos funcionais – incluindo metoxilo, hidroxilo alifático e fenólico, álcool benzílico, éter benzílico não cíclico e grupos carbonilo

(Figura 8) – influenciando significativamente a reatividade dos seus compostos (PANDEY *et al.*, 2000).

Figura 8. Grupos funcionais presentes na lignina.



Fonte: Werhan, 2013.

Uma das aplicações possíveis para a lignina é a sua utilização como material de carga na formulação de blendas poliméricas, formando materiais ambientalmente amigáveis. Certos compósitos podem resultar em materiais parcialmente ou completamente biodegradáveis (SAHOO *et al.*, 2011).

Sabe-se que as moléculas de lignina presentes formam ramificações extensas e fortes interações intermoleculares, que dificultam a sua incorporação em sistemas poliméricos. Por conseguinte, misturas miscíveis de tal biopolímero são difíceis. No entanto, em blendas poliméricas, essas interações podem ser satisfeitas. Nos últimos anos, têm sido feitos alguns esforços para incorporar lignina em resinas poliméricas como poli (tereftalato de etileno), polipropileno, policloreto de vinila, polietileno, poliestireno e borracha natural (STIUBIANU *et al.*, 2009).

Recentemente, uma extensa revisão sobre a utilização de lignina em materiais poliméricos foi realizada por Thakur *et al.* (2014). Segundo os autores, a lignina é um material amorfo polifenólico, que contém um grande número de funcionalidades químicas na sua estrutura molecular, tornando-a um componente adequado para as aplicações em polímeros (SAHOO *et al.*, 2011).

A lignina é muitas vezes incompatível com as poliolefinas não polares, e a sua incorporação em resinas poliméricas, de maneira geral, reduz a resistência mecânica. No entanto, a adição de agentes compatibilizantes melhora significativamente as propriedades dos compósitos (SAHOO *et al.*, 2011). Os agentes compatibilizantes, tais como anidrido maleico enxertado, silanos, titanatos e isocianatos, são muitas vezes utilizados para melhorar as propriedades dos compósitos (SAHOO *et al.*, 2011). Nesse contexto, Sailaja *et al.* (2010) avaliaram as características mecânicas e morfológicas de compósitos de lignina e polietileno de baixa densidade (LDPE) e a influência de agente compatibilizante, tendo observado que o aumento na fração de lignina no compósito causou a diminuição na resistência de impacto do material.

Em similar abordagem, Lisperguer *et al.* (2013) utilizaram a lignina em pó para verificar as características morfológicas e estruturais de blendas com poliestireno reciclado e agente compatibilizante. Segundo os autores, a lignina é um composto promissor e pode ser usado em resinas poliméricas, pois apresenta grupos fenólicos e tem potencial para melhorar a característica mecânica, a estabilidade térmica e a resistência fotodegradativa do compósito.

Utilizando um polímero de origem fóssil e biodegradável, Sahoo *et al.* (2011) estudaram e produziram blendas de polibutileno succinato (PBS) e lignina. As características mecânicas, como flexão e tração, e análises térmicas, como calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram avaliadas por eles. Os autores afirmaram que a incorporação de lignina em PP diminuiu gradualmente a resistência à tração dos compósitos. Por outro lado, a lignina é uma partícula com módulo elevado de dureza e espera-se que isso confira rigidez ao material composto (TORIZ *et al.*, 2002).

Da mesma maneira, como relatado por Thakur *et al.* (2014), o carregamento de lignina nos compósitos afeta significativamente as propriedades mecânicas globais do sistema compósito. O módulo de flexão e a torção aumentaram com o acréscimo da fração de lignina, enquanto as propriedades de tração diminuíram. Ainda segundo os autores, as diferenças na tendência das propriedades de tração e de flexão ainda não são bem compreendidas.

Em pesquisa envolvendo fibras lignocelulósicas, Morandim-Giannetti *et al.* (2012) investigaram a utilização de MAPP em compósito de PP, fibras naturais e lignina, e

afirmaram que a introdução de lignina se tornou importante devido à presença de grupos alifáticos e polares, aumentando a afinidade entre polímeros não polares e fibras lignocelulósicas.

Nesse estudo, o polipropileno (Figura 9-a) foi utilizado como matriz polimérica, reagindo com os sítios ativos da lignina (Figura 9-b) de forma a produzir uma rede polimérica condensada (Figura 9-d) com o auxílio de agente compatibilizante (Figura 9-c), tendo este o papel de aumentar a compatibilidade entre a fase polar de lignina e a fase apolar de polipropileno. A Figura 10 mostra a reação de esterificação esperada entre a lignina e o polipropileno.

Figura 9. a) Polipropileno, b) MAPP, c) Representação de hidroxilas presentes na lignina e d) Compósito formado.

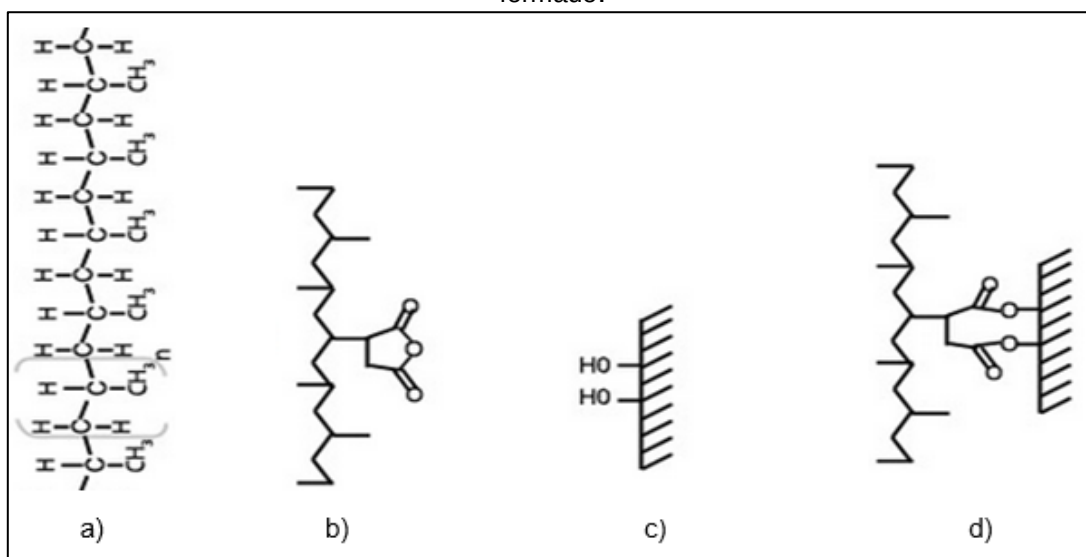
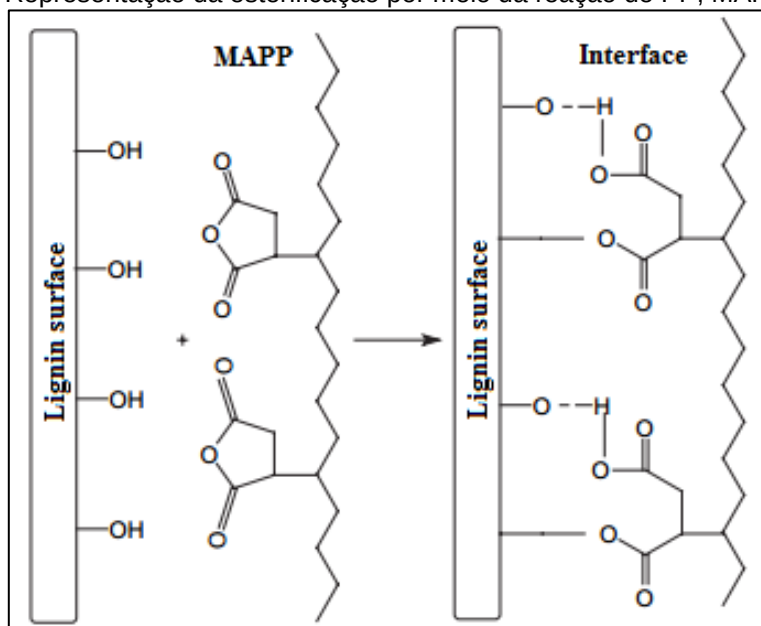


Figura 10. Representação da esterificação por meio da reação de PP, MAPP e lignina.



Fonte: Reproduzido e adaptado de Araújo *et al.* (2008) com permissão da Elsevier.

2.8 Aplicações da Lignina

Muitos pesquisadores, ao longo das últimas décadas, têm buscado desenvolver usos para a lignina em uma tentativa de tirar proveito de seus muitos atributos positivos. Entre esses importantes fatores positivos atribuídos a ela, que promovem a sua utilização, vale destacar a ampla disponibilidade da lignina na natureza (THAKUR *et al.*, 2014) e seu uso para fins de baixo valor agregado, como na queima para geração de energia, especialmente em indústrias de papel e celulose. É importante mencionar que o licor negro pode representar um sério problema de poluição ambiental pelo elevado teor de impurezas e carga orgânicas que possui.

A lignina apresenta alta densidade energética, devido aos anéis aromáticos, e um grande número de grupos funcionais reativos, sendo capaz de ser utilizada em uma elevada variedade de aplicações por possuir capacidade de realizar reações de substituição e adição, ter boa compatibilidade com vários produtos químicos, ter excelentes propriedades reológicas, boas propriedades adsorventes e de troca iônica e adesivas, além de ser uma fonte direta de vários tipos de compostos fenólicos e aromáticos (LINDBERG *et al.*, 2009).

No entanto, apesar dos esforços dos pesquisadores, poucos estudos com lignina foram realizados em escala industrial. Isso ocorre, em grande parte, devido à heterogeneidade da lignina resultante da variabilidade natural, bem como de métodos de separação usados pela indústria. Atualmente, a grande maioria da lignina extraída por processos industriais é queimada como combustível para recuperar a energia. Somente cerca de 1 a 2% da lignina produzida comercialmente é utilizada em outras aplicações (LORA e GLASSER, 2002).

Muitas estratégias foram desenvolvidas para o avanço de pesquisas com lignina. Uma delas é compreender as propriedades de cada tipo de lignina industrial e combiná-las para aplicações específicas (XU *et al.*, 2014). Outra diz respeito a fragmentar a lignina e produzir compostos químicos que possam ser úteis. Um terceiro método consiste em tirar proveito dos numerosos possíveis locais de reação sobre a estrutura da lignina e melhorar suas propriedades por modificação química (FOX *et al.*, 2010). Cada uma dessas estratégias tem produzido resultados promissores em laboratórios e, em alguns casos, o sucesso tem sido realizado em escala industrial (FOX *et al.*, 2010).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

No processo de produção do compósito foram utilizados polipropileno (PP), pó de lignina de conífera e de bagaço de cana – ambos obtidos pelo processo *kraft* –, além de agente compatibilizante. O PP utilizado (Figura 11-c) foi o copolímero heterofásico, marca ES540S, produzido por Braskem SA, Brasil¹. A lignina de *kraft* de bagaço de cana (LBC) foi gentilmente cedida pela CNPEM/CTBE² (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais), assim como a lignina de pinus (Figura 11-a), cedida pela MWV (MeadWestvaco Corporation)³, conhecida comercialmente como Indulin AT (LKI). Além disso, foi utilizado polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP) (Figura 11-b) como agente compatibilizante, sob nome comercial de Bondyram 1001.

¹ BRASKEM – Líder em produção de resinas termoplásticas nas Américas. Responsável pelo fornecimento de Polipropileno para este estudo.

² CNPEM/CTBE – Setor que desenvolve pesquisas e inovações, em nível internacional, na área de biomassa voltada à produção de energia, em especial do etanol de cana-de-açúcar. Responsável pela doação de lignina *kraft* de bagaço de cana (LKBC) para este estudo.

³ MeadWestvaco Corporation – Produtora global, líder em embalagens, papéis revestidos e especiais, materiais de escritório e produtos químicos especiais. Responsável pela doação de lignina *kraft* de pinus (LKI), sob nome comercial de Indulin AT.

Figura 11. a) MAPP, b) Lignina *kraft* Indulin, c) Polipropileno e d) Material extrusado e picotado.



3.2 Ligninas e Forma de Obtenção

A lignina em pó de bagaço de cana do processo *kraft* foi cedida pelo CTBE de Campinas. O bagaço de cana foi pré-tratado por explosão a vapor a 190 °C por 15 minutos e deslignificado com NaOH 1% a 100 °C por uma hora. A lignina foi então precipitada com HCl até atingir pH 3. A lignina AT é uma forma purificada da lignina *kraft* de pinus. Ela é derivada por hidrólise ácida, a qual remove tanto a lignina quanto a hemicelulose (BEIS *et al.*, 2010).

3.3. Produção e Análise dos Compósitos

Com a finalidade de avaliar as propriedades de compósitos de lignina, esta foi usada como agente de reforço em compósitos de matriz de polipropileno em diferentes frações, sendo estas 10%, 30% e 50%. Além disso, utilizou-se 3% de agente compatibilizante. Os compósitos estudados foram representados pela porcentagem e pelo tipo de lignina presente no material, além da presença ou não de agente compatibilizante. Por exemplo, um compósito com 70% de polipropileno, 30% de lignina *kraft* de bagaço de cana (LBC) na presença de agente compatibilizante está representado como 30LBC/MAPP.

Para produção do compósito, a lignina primeiramente foi seca a 105 °C durante a noite, para remover a umidade. O conteúdo de umidade das ligninas foi medido utilizando analisador de umidade de laboratório Shimadzu, modelo MOC63u. A lignina foi, então, adicionada manualmente à mistura de PP e MAPP. A temperatura de processamento na extrusora foi de 170 °C, a fim de evitar a degradação do polipropileno e proporcionar a fusão dos materiais. O material foi processado em extrusora de dupla rosca, marca Coperion, modelo ZSK-25 (Figura 12-a), produzindo filamentos poliméricos, e então o material foi picotado no equipamento SAGEC, modelo GS 70 (Figura 12-b). O passo seguinte foi injetar o material picotado, para obter o corpo de prova, no equipamento Sandretto, modelo 650/247 (Figura 12-c).

Figura 12. a) Extrusora utilizada para fundir o material e produzir filamentos, b) Picotador e c) Injetora para produção dos corpos de prova.



3.3.1 Propriedades Químicas por Análises Espectrofotométricas

As características químicas foram reveladas a partir das amostras de lignina *kraft*, utilizando instrumentos de analisador elementar.

As análises de sódio (Na), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) foram realizadas no Espectrofotômetro de Absorção Atômica (marca Perkin Elmer, modelo 2380). Já a análise de enxofre (S) deu-se pelo método da turbidimetria do sulfato de bário em espectrofotômetro (Femto, modelo 600 plus). A análise elementar para carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), por sua vez, foi realizada em equipamento Perkin Elmer, modelo PE 2400, série II.

O teor de cinzas foi determinado num cadinho aberto. Inicialmente, 3,0 g de lignina foi pesada em cada cadinho; em seguida, eles foram colocados em forno de mufla e aquecidos a 900 °C por cinco horas, de acordo com método TAPPI T-413 (LUO *et al.*, 2011). Finalmente, os cadinhos foram pesados, e a massa remanescente foi considerada o teor de cinza do material.

Utilizando o espectrofotômetro na região do infravermelho (FTIR), foi realizada a caracterização química dos compósitos. Os espectros foram obtidos com comprimento de onda de 4000 a 600cm⁻¹. A espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho é uma ferramenta poderosa para a determinação de grupos funcionais nas macromoléculas (BARTH, 2007). Por meio da interação da radiação eletromagnética com a matéria, é possível a obtenção dos espectros vibracionais característicos de cada grupo funcional (PIZZI e MITTAL, 2003).

As amostras foram moídas e então submetidas à radiação de infravermelho, que incidiu nos materiais, tendo essas amostras absorvido energia em comprimentos de onda característicos, que corresponderam a determinados grupos químicos. Neste trabalho, a técnica foi utilizada principalmente para a determinação dos grupos hidroxilas, metoxílicos, ésteres, fenólicos e carbonilas (Figura 4). Análises por meio do FTIR já demonstraram ser um meio altamente eficaz de investigar interações específicas entre polímeros. Esse método pode ser utilizado de forma qualitativa e quantitativa a fim de estudar a interação polimérica por meio das ligações de hidrogênio (BODÎRLĂU *et al.*, 2009).

3.3.2 Propriedades Mecânicas

A resistência ao impacto IZOD com entalhe foi medida em equipamento Tinius Olsen (modelo No. 43-02-01), utilizando um pêndulo de 5 pés-lb. As amostras foram testadas com entalhe em temperatura ambiente, seguindo a norma ASTM D 256-97. As propriedades mecânicas de tração e flexão dos compósitos foram medidas em equipamento de ensaio Emic (Modelo DL3000) (Figura 11-a), de acordo com as normas

ASTM D 638 e ASTM D 790, respectivamente. Os resultados médios do módulo de flexão e tração foram obtidos a partir das curvas de tensão-deformação dos corpos de prova.

3.3.2.1 Resistência ao Impacto

O comportamento dúctil-frágil dos materiais pode ser caracterizado pelo ensaio de impacto. A carga, nesse ensaio, é aplicada num corpo de prova por métodos dinâmicos, sendo a resistência ao impacto obtida pela queda de um pêndulo, a uma altura determinada. Então, calcula-se a energia dissipada para fraturar o corpo de prova. A resistência ao impacto Izod com entalhe foi medida com o equipamento Tinius Olsen (modelo No. 43-02-01) (Figura 13), utilizando um pêndulo de 5 pés-lb. As amostras foram testadas com entalhe em temperatura ambiente, seguindo a norma ASTM D 256-97.

Figura 13. Equipamento para ensaio de impacto.



3.3.2.2 Resistência à Tração

O ensaio de tração é o mais utilizado por permitir a avaliação de diversas propriedades dos materiais (Figura 14). A amostra sob tração é deformada até sua ruptura. Essa tração é aplicada de forma crescente ao longo do eixo do corpo de prova (Figura 14) (PRAMANIK *et al.*, 2014).

Figura 14. a) Equipamento Emic para teste de flexão e tração, b) Ensaio de tração sendo realizado e c) Corpo de prova de tração.

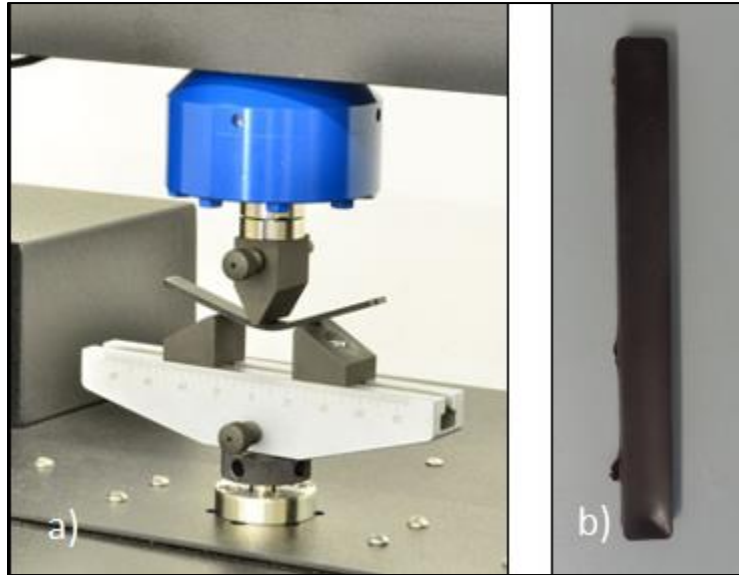


3.3.2.3 Resistência à Flexão

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga crescente em um determinado ponto de uma barra geometricamente padronizada (Figura 15-b). A carga aplicada parte de um valor inicial igual a zero e aumenta lentamente até a ruptura do corpo de prova. Como demonstrado na Figura 15-a, o material sofre deformação por uma força crescente e submete-se a forças compressivas na parte superior e de tração na parte inferior.

É um ensaio bastante aplicado e que pode ser utilizado em diversos materiais, como cerâmicas, ferro fundido, aço, plásticos e compósitos em geral, pois fornece dados quantitativos da sua deformação.

Figura 15. a) Ensaio de flexão sendo realizado e b) Corpo de prova de flexão.



3.3.2.4. Módulo de Tração

O módulo de tração, ou módulo de *Young*, é um importante parâmetro para avaliar as características mecânicas dos materiais, pois mede a razão entre a força necessária para rompê-los sobre sua deformação, a partir de seu estado inicial. Neste trabalho, foi calculado por meio do gráfico produzido durante o teste de tração (Figura 17), traçando a tangente da fase elástica da curva do ensaio.

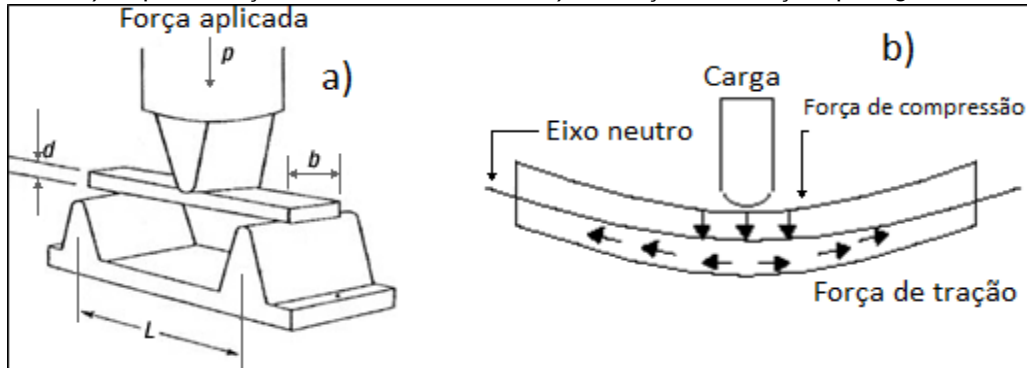
3.3.2.5. Módulo de Flexão

De forma análoga ao módulo de tração, o módulo de flexão avalia as mesmas características de deformação, porém é necessário utilizar a Equação 1, destacada abaixo, em que L é a extensão de apoio, b é a largura e d é a profundidade do corpo de prova (Figura 16). A variável m representa a tangente da fase elástica do teste de flexão (Figura 17).

Equação 1. Cálculo para o módulo de flexão dos materiais

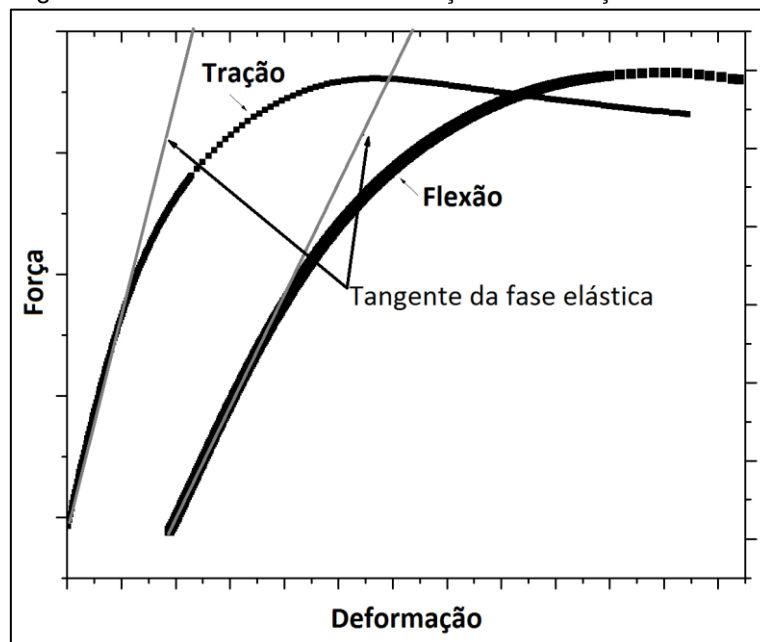
$$Eb = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3}$$

Figura 16. a) Representação do ensaio de flexão, b) Ilustração das forças que agem sobre o compósito.



Fonte: Imagem extraída e adaptada de <http://www.strucalc.com/engineering-resources/normal-stress-bending-stress-shear-stress>.

Figura 17. Tangente da fase elástica da curva força x deformação do ensaio de tração e de flexão.



3.3.3 Propriedades Térmicas

3.3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em equipamento Q10 DSC (instrumento TA) no polipropileno puro e nos compósitos. A amostra foi analisada entre 25 e 250 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O grau de cristalinidade foi calculado dividindo-se a entalpia de fusão do material estudado pela entalpia de fusão de 100% de PP cristalino (207 J / g), além da fração de PP no compósito X_p (SAHOO *et al.*, 2011 e SCHEIRS *et al.*, 2011), de acordo com a Equação 2.

Equação 2. Cálculo da cristalinidade do compósito

$$X_c \% = \frac{\Delta H_m}{X_p \cdot \Delta H_{m100\%}} \cdot 100$$

3.3.3.2 Análise Termogravimétrica

Os testes foram realizados utilizando o equipamento TG-DTA, Modelo SDT 2960, TA *Instruments*, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. e intervalo de temperatura de 25 a 800 °C em atmosfera de nitrogênio. Uma curva de perda de massa em função da temperatura foi construída a partir dos dados obtidos pelo instrumento. Além disso, a derivada da curva de perda de massa (DTG) foi produzida para indicar as temperaturas em que a taxa máxima de perda de massa ocorreu.

3.3.3.3. Temperatura de Deflexão Térmica

A temperatura de deflexão térmica (HDT) é a temperatura na qual um polímero ou compósito polimérico deforma-se sob uma determinada carga. O teste de HDT foi

conduzido utilizando amostras de dimensões 127x12.7x5 mm em equipamento de HDT (*Custom Scientific Instruments, CSI*), de acordo com a norma ASTM D648. Além disso, a taxa de aquecimento utilizada foi de 2 °C/ min., e a carga aplicada, de 1,82 MPa.

3.3.4 Propriedades Morfológicas

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar interações das blendas de PP e lignina. Os materiais utilizados para esse ensaio foram os corpos de prova fraturados de ensaios mecânicos, sendo a superfície da fratura recoberta com ouro, por meio de um metalizador.

3.3.5 Propriedades Reológicas

A reologia é o estudo da deformação e fluidez dos materiais (CARRAHER, 2011), sendo que o índice de fluidez (IF) determina a viscosidade do compósito e mensura indiretamente o quanto o polímero pode fluir no estado fundido.

A análise de fluidez define-se como a massa de polímero, em gramas, que flui durante 10 minutos através de um orifício, quando é aplicada uma pressão predefinida, a uma dada temperatura (JESUS *et al.* 2015). A unidade mais usual do IF é g/10 min. A análise foi realizada em equipamento JJH Electra, modelo FL0482C (Figura 18), de acordo com a norma ASTM D1238 (2002), na qual as amostras foram submetidas a 230 °C e sob pressão de um disco com massa de 1,5 kg. O índice de fluidez foi calculado por meio da Equação 3, na qual tempo (T) e tempo de corte (TC) são dados em s, massa (M) em g e o número de corte (NC) adimensional.

Equação 3: Cálculo para o índice de fluidez

$$IF = \frac{T \cdot M}{NC \cdot TC}$$

Figura 18. Equipamento de fluidez.



3.3.6 Propriedades Físicas de Dureza

Os testes de dureza do tipo *Shore D* foram realizados em um durômetro *Zwick*. A faixa de ensaio está compreendida entre 0 - 100 *Shore*. O ensaio contou com seis corpos de provas para testes de dureza, com procedimentos e dimensões especificados pela ASTM D2240.

3.3.7 Análise Estatística dos Resultados

Os resultados e os respectivos desvios padrões dos testes de tração, flexão, impacto, dureza, fluidez e HDT foram expressos por meio de médias e desvios padrões com o objetivo de comparação entre os grupos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Química

4.1.1. Análise Elementar

A análise de CHN foi realizada para determinar os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas ligninas. Os resultados da análise elementar CHN de lignina estão resumidos na Tabela 1. De acordo com os resultados obtidos, a quantidade de carbono da LKI foi maior do que a LBC. A quantificação de metais foi realizada por análise elementar. De acordo com a análise, a LKI possui mais metais do que a LBC. Por outro lado, a quantidade de enxofre em LKI é menor (Tabela 1).

A remoção de enxofre e impurezas, como metais, na lignina tem sido estudada atualmente com o objetivo de melhorar a performance de compósitos que usam lignina como material de enchimento (LUO *et al.*, 2011). Segundo Luo *et al.* (2011), a presença

de enxofre e impurezas da lignina pode influenciar as características mecânicas e físicas dos compósitos, como fibra de carbono, prejudicando a capacidade de fiação e carbonização dos materiais que têm a lignina como precursora (COMPERE *et al.*, 2005).

Tabela 1. Análise de orgânicos, metais e enxofre.

Lignina	C (%)	H (%)	N (%)	Na (g.kg⁻¹)	Ca (mg.kg⁻¹)	Mg (mg.kg⁻¹)	S (g.kg⁻¹)	Teor de Cinzas (%)
Indulin AT	61,37	5,62	0,52	8,50	54,2	41,5	2,37	2,84
Bagaço de cana	58,37	5,54	0,12	14,80	12,7	3,80	5,46	2,59

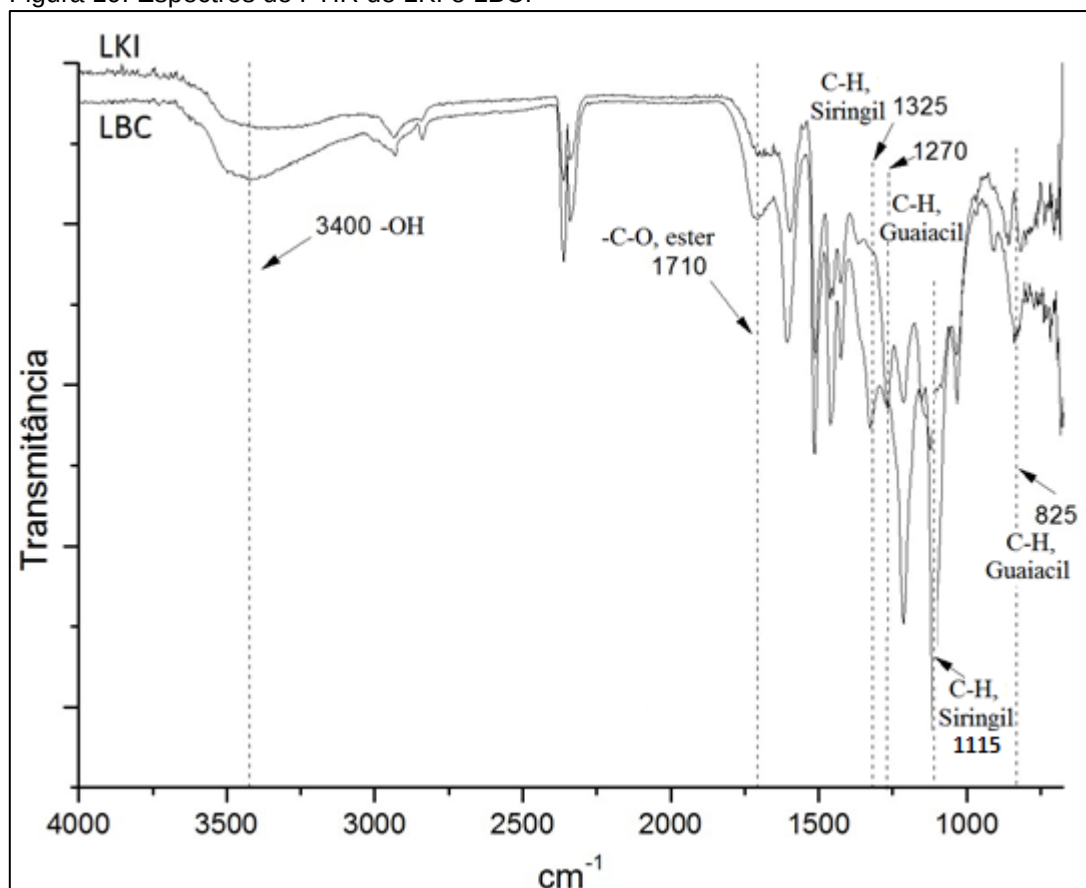
Conforme a Tabela 1, o resultado do teor de cinzas mostrou que a LKI possui mais material inorgânico do que a LBC, como era esperado, de acordo com a quantidade de metais presentes.

4.1.2 Análise de FTIR

A transformada de Fourier de Infravermelhos (FTIR) é um tratamento matemático versátil e rápido para identificação e determinação dos grupos funcionais de compostos, como materiais que envolvem lignina e poliolefinas. Neste estudo, bandas de absorção em número de onda em 3400 cm⁻¹ foram observadas em todos os espectros de FTIR de lignina (Figuras 19, 20 e 21). Essas bandas de vibração de alongamento são principalmente atribuídas a estiramentos das ligações O-H intermoleculares e livres da lignina (KUO *et al.*, 1988). De acordo com a Figura 19, observa-se que o espectro da LBC apresenta um pico mais intenso do que a LKI no comprimento de onda relacionado a ligações hidroxilas. Esse fato pode ser interessante para aplicações em compósitos quando o objetivo é modificar os grupos funcionais presentes na lignina, de modo a haver maiores sítios de interação entre a matriz hidrofóbica e a lignina (LUO *et al.*, 2009). Além disso, o espectro de LKI apresenta principalmente bandas de absorção de Guaiacil (1270

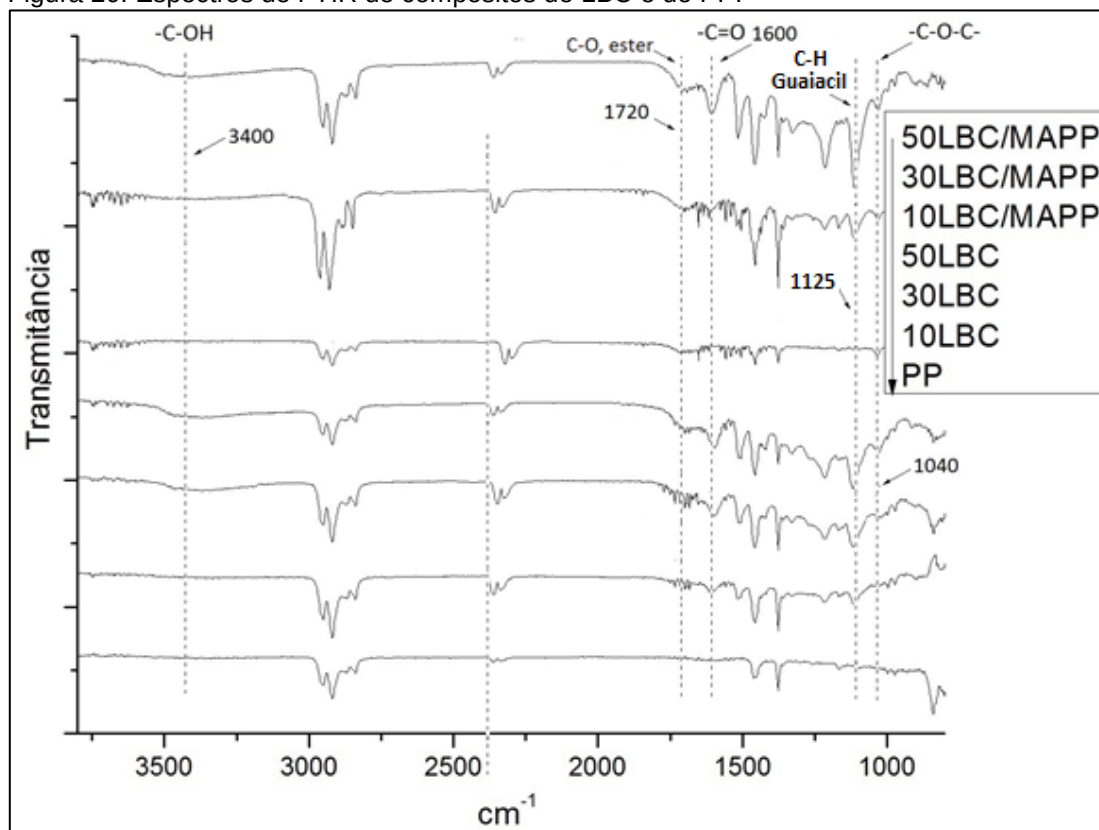
e 1125 cm^{-1}), enquanto a LBC apresenta mistura de dois tipos de unidades, com o grupo Siringil mais intenso (1325 , 1115 e 825 cm^{-1}), como era esperado (Figura 19).

Figura 19. Espectros de FTIR de LKI e LBC.



Segundo Esteves *et al.* (2013), bandas em 1600 cm^{-1} de LKI e LBC, demonstradas na Figura 19, podem ser atribuídas ao estiramento do grupo carbonilo de aromáticos não conjugados. Ainda, pode-se observar que houve diminuição dos referidos grupos em compósitos, devido à interação entre as cadeias de lignina e polipropileno (BODÎRLĂU *et al.*, 2009), estando também ligada à reação de grupos hidroxilas das partículas de enchimento (Figuras 20 e 21).

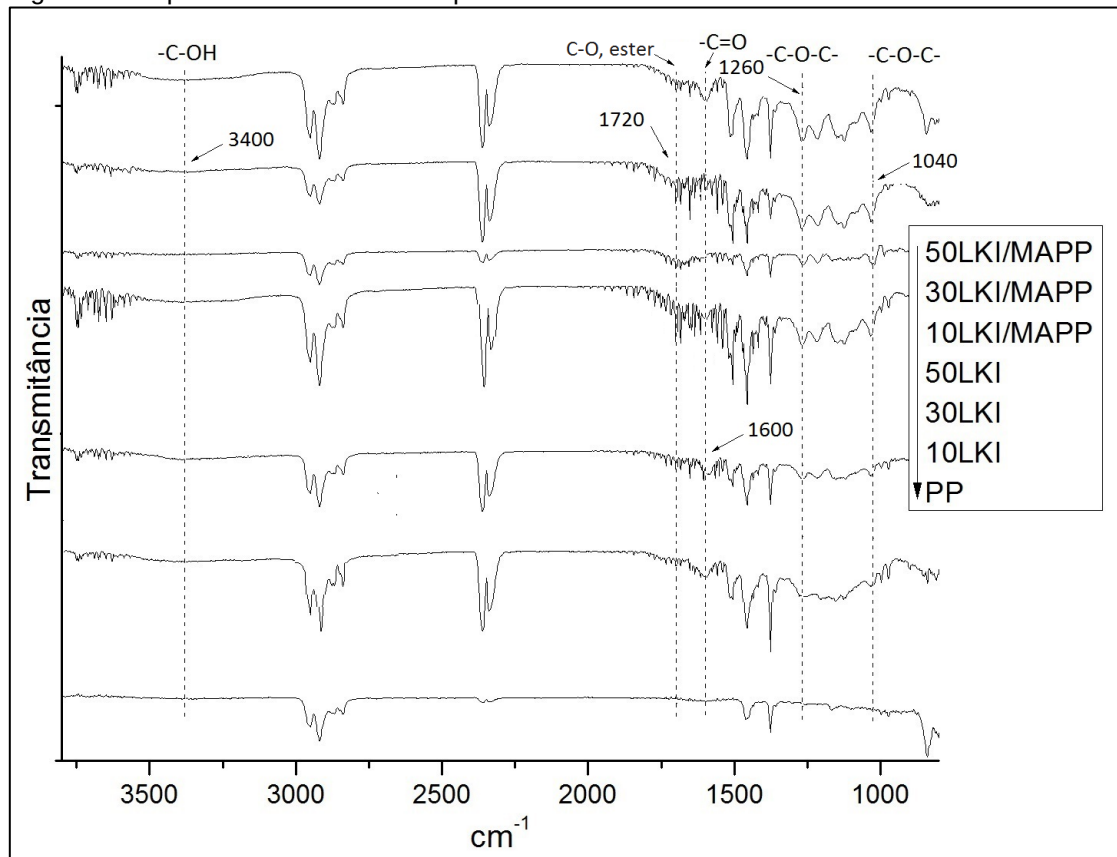
Figura 20. Espectros de FTIR de compósitos de LBC e do PP.



Quando comparados compósitos com diferentes conteúdos de lignina, observando a banda em 3400 cm^{-1} nas blendas, nota-se que a presença de grupo hidroxila livre é mais intensa conforme o aumento do conteúdo de lignina, mostrando que não houve interação entre os grupos O-H da lignina com a matriz polimérica apolar. Adicionalmente, observando as Figuras 20 e 21, é possível verificar que esse comprimento de onda, correspondente às hidroxilas, é mais intenso para compósitos sem agente compatibilizante. Desse modo, é possível afirmar que a adição de MAPP no compósito diminuiu a presença de grupos hidroxilas, devido à reação de esterificação com o agente compatibilizante, minimizando quantitativamente o referido grupo funcional. Segundo Luo *et al.* (2009), em blendas de lignina sem agente compatibilizante os compósitos apresentaram maior quantidade de grupos hidroxila, que os fazem mais hidrofóbicos, fato que, conseqüentemente, diminui a interação entre a matriz de poliolefina e lignina (LUO *et al.*, 2009). De acordo com Lisperguer *et al.* (2013), a modificação química pelo MAPP é principalmente identificada na banda em 1700-1715

cm^{-1} . De fato, compósitos com agente compatibilizante apresentaram maior intensidade nesse pico específico (Figuras 20 e 21).

Figura 21. Espectros de FTIR de compósitos de LKI.



Além disso, os espectros de FTIR dos compósitos de lignina (Figuras 20 e 21) mostram uma banda intensa em 1040 e 1260 cm^{-1} , demonstrando que houve modificação da lignina por meio do aumento do grupamento C-O-C de éter (SAHOO *et al.*, 2011). De acordo com Sahoo *et al.* (2011), essa característica pode estar diretamente relacionada ao aumento da interação entre a matriz polimérica e a lignina, impactando, dessa forma, as propriedades finais dos compósitos de lignina.

4.2 Caracterização Físico-Mecânica

Os resultados dos testes mecânicos estão descritos nas Figuras 22 a 24, de acordo com as normas ASTM de cada ensaio.

4.2.1 Teste de Tração

O ensaio de tração mede a tensão máxima que um material pode resistir ao ser estendido até sofrer sua ruptura. O módulo de elasticidade e a resistência à tração dos diferentes materiais estão representados nas Figuras 22 e 23, respectivamente. De maneira geral, a resistência à tração diminuiu com a adição de lignina. De acordo com Sahoo *et al.* (2011), a incorporação de lignina ao PP gradualmente diminui a resistência à tração dos compósitos. Porém, pode ser observado que o agente compatibilizante teve um importante papel no aumento da resistência à tração.

Figura 22. Resistência à flexão e resistência à tração e seus respectivos desvios padrões.

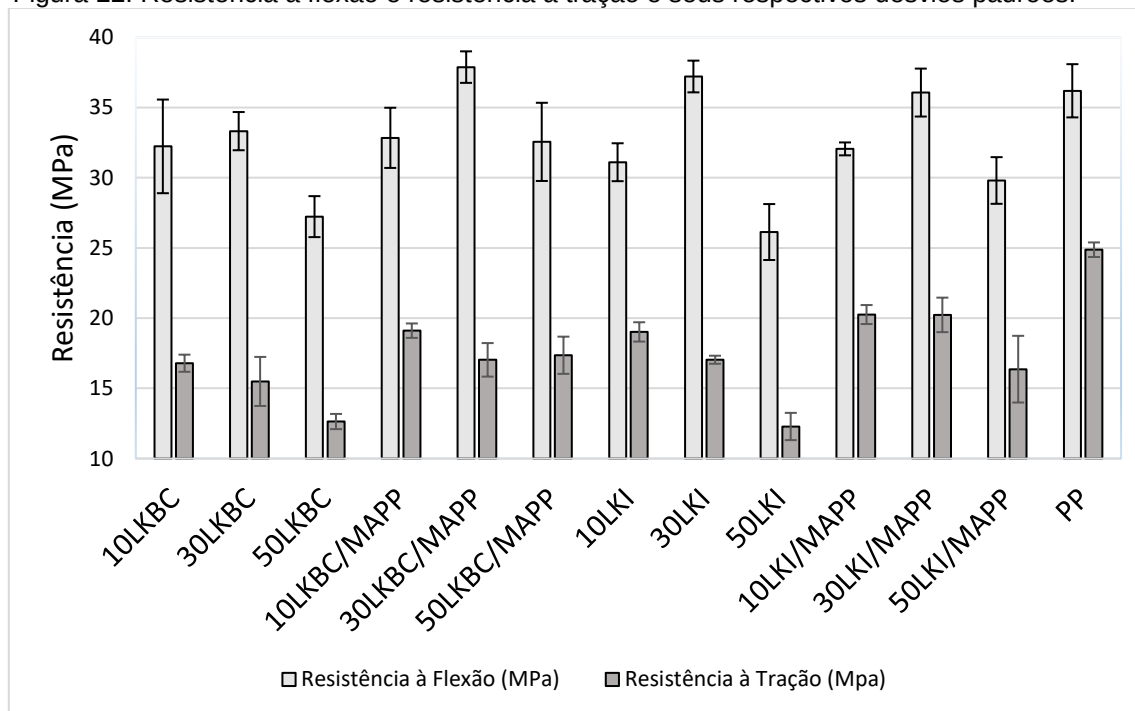
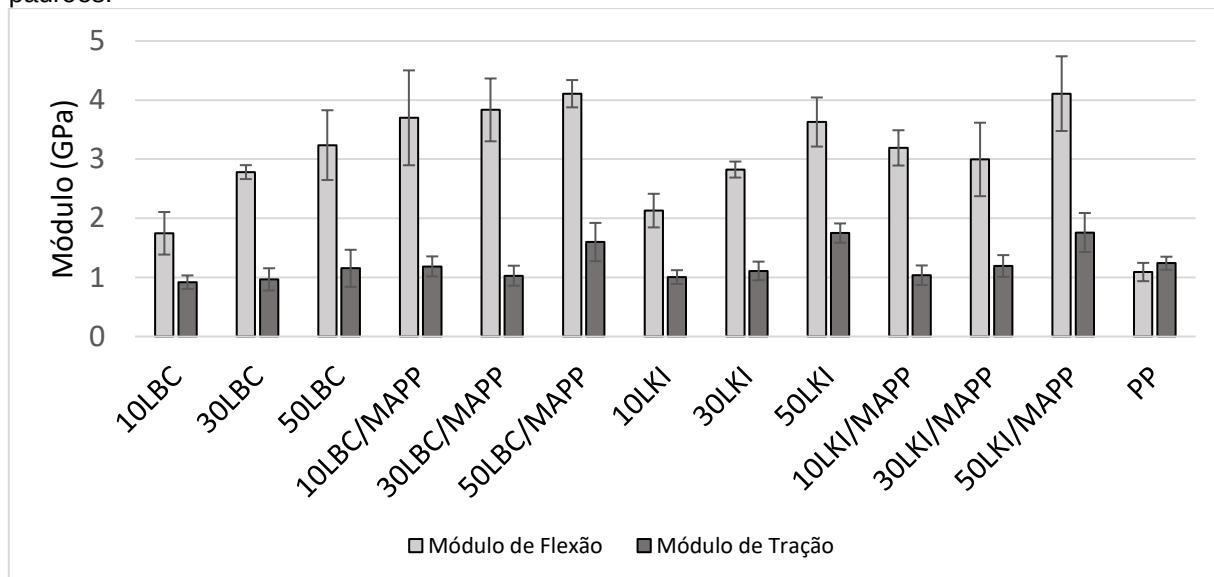


Figura 23. Resultados do módulo de Young e do módulo de flexão com seus respectivos desvios padrões.



Não houve mudanças significativas no módulo de tração (ou módulo de *Young*) em todas as amostras. Portanto, a adição de lignina no compósito não o tornou mais frágil frente à distensão axial quando comparado com o polipropileno.

De acordo com a Figura 22, a adição de 10% de lignina decresceu em cerca de 30% a resistência à tração e o tornou três vezes menos resistente com a adição de 50% de lignina sem a presença de MAPP.

Rusu *et al.* (1999) produziram compósitos de polietileno de baixa densidade (LDPE) e lignina, e quando adicionaram 30% em massa de lignina foi observada uma diminuição de 42% na resistência à tração e uma diminuição de 96% no alongamento na ruptura, quando comparado com o polipropileno virgem.

Segundo Iyer *et al.* (2015), a incapacidade de fundir os materiais pode proporcionar falha na dispersão do material de carga, resultando na aglomeração de lignina e, conseqüentemente, na má distribuição de tensões entre o material de enchimento e a resina polimérica. Os investigadores usaram o processamento por fusão para incorporar lignina em poliolefinas e sugeriram que uma solução para esse problema consiste em melhorar as interações interfaciais lignina-polímero por tratamento de superfície da lignina, ou adição de agente compatibilizante (Iyer *et al.*, 2015).

Observando a Figura 22, a adição de MAPP aumentou, de maneira geral, cerca de 20% a resistência à tração nos compósitos. Segundo BARZEGARI *et al.* (2012), uma observação importante é que a adição de pequenas quantidades – entre 1 e 2% – de agente compatibilizante pode melhorar as propriedades de tração das misturas. Esse efeito pode ser interpretado como um aumento da adesão interfacial e da solubilidade das partículas de lignina em matriz de poliestireno, conduzindo a uma melhor distribuição de tensão nas interfaces (BERZAGARI *et al.*, 2012).

Segundo Hu *et al.* (2014), isso possivelmente está relacionado com a melhor interação entre resinas poliméricas e lignina *kraft* modificada, frente a compósitos plásticos com lignina não modificada. De acordo com Gordobil *et al.* (2015), o módulo de *Young* mostra um ligeiro aumento, especialmente em materiais com alto conteúdo de lignina. Para os autores, a lignina é uma partícula com elevado módulo de rigidez, e este confere solidez ao material compósito. O mesmo ocorreu neste estudo, pois, em concentrações elevadas, o módulo de *Young* aumentou de maneira significativa em compósitos com lignina *kraft* (Figura 23).

É importante salientar que o módulo de *Young* se manteve praticamente constante com o acréscimo de lignina abaixo de 50%. No entanto, de acordo com Sahoo *et al.* (2011), o módulo de tração dos compósitos gradualmente aumenta com o teor de lignina e diminui com a adição de agente compatibilizante. A redução do módulo de elasticidade pode ser atribuída a um possível aumento da plasticidade dos materiais compósitos, devido à adição de agente compatibilizante. Sailaja *et al.* (2010) acrescentaram que os valores do módulo de elasticidade aumentaram à medida que a adição de lignina aumenta de 20% para 40% em compósitos polietileno. Observação semelhante foi feita por Rusu e Tudorachi (1999) para a lignina não tratada.

4.2.2 Teste de Flexão

A resistência à flexão é uma propriedade mecânica do material, definida como a capacidade do material de resistir à deformação sob carga (WANG *et al.*, 2003).

Neste estudo, não houve diferenças nos resultados entre os compósitos envolvendo LBC e LKI, quando comparados a quantidades específicas de lignina. O

agente compatibilizante, porém, teve papel importante na melhoria da resistência à flexão dos compósitos.

Como observado na Figura 22, houve diminuição da resistência à flexão com a adição de 10% de lignina no compósito. No entanto, o material com 30% de lignina aumentou a resistência à flexão, tendo resistência comparável ao PP virgem. De acordo com Sahoo *et al.* (2011), o aumento da resistência à flexão em maior conteúdo de lignina indica o efeito de reforço de polímero de lignina em PBS, que pode ser atribuído à semelhança do parâmetro de solubilidade da lignina e PBS, capacidade de reticulação e da natureza adesiva da lignina (SAHOO *et al.*, 2011). Ainda segundo Sahoo *et al.* (2011), acredita-se que a transferência de estresse a partir da matriz para o material de enchimento, através da interface do compatibilizante modificado, possa ser a causa para a melhoria significativa na resistência à flexão do compósito. Assim, como no estudo produzido por Sahoo *et al.* (2011), o módulo de flexão aumentou em todas as amostras quando comparadas com o polipropileno puro. De acordo com Thielemans *et al.* (2005), a resistência à flexão também aumentou com a introdução de lignina e fibra de linho em compósitos reforçados.

Como relatado por Thakur *et al.* (2014), o carregamento de lignina nos compósitos afeta significativamente as propriedades mecânicas globais do sistema estudado. Segundo os autores, o módulo de flexão aumenta com o acréscimo de lignina, enquanto que as propriedades de tração diminuem. Ainda de acordo com esses autores, a diferença na tendência entre as propriedades de tração e de flexão não é bem compreendida. Provavelmente, a causa pode ser atribuída ao comportamento distinto do material no sentido das forças de alongamento e flexão (SAHOO *et al.*, 2011).

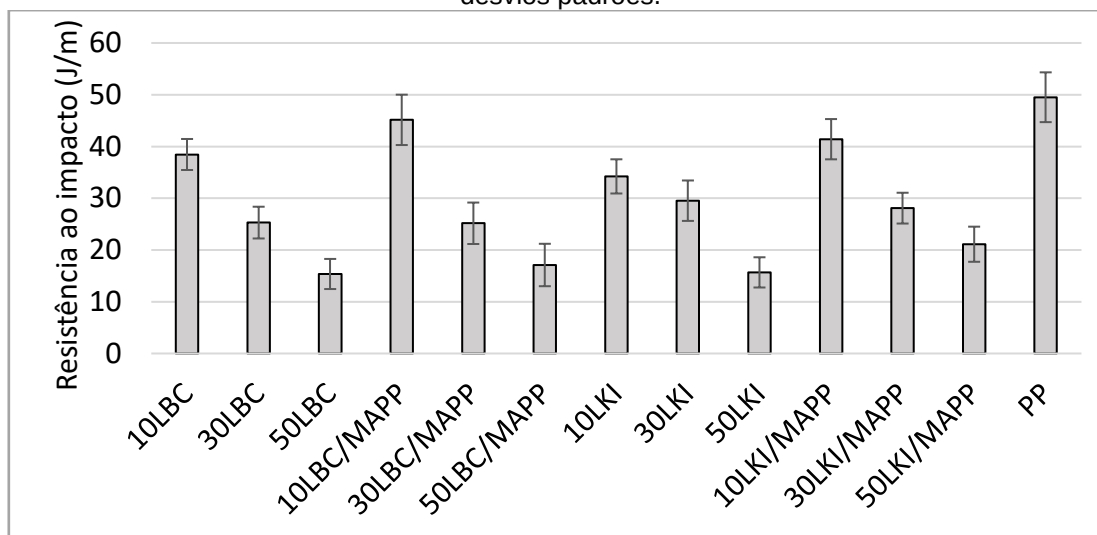
4.2.3 Teste de Impacto

As medições de resistência de impacto visam avaliar a capacidade de um material de resistir à ruptura sob aplicação de força à alta velocidade. Nesta pesquisa, observou-se que a resistência ao impacto de compósitos, de maneira geral, diminuiu com a incorporação de enchimento (Figura 24). Sahoo *et al.* (2013) obtiveram uma tendência semelhante, referente à resistência ao impacto IZOD sem entalhe de compósitos lignina-

PP. De acordo com Sailaja *et al.* (2010), o aumento na fração de lignina em compósitos de polietileno de baixa densidade (PEAD) causou uma diminuição na resistência de impacto do material. Ainda segundo os autores, as morfologias de superfícies da fratura do corpo de prova de compósitos de PEBD (Polietileno de baixa densidade) e lignina sem agente compatibilizante apresentaram características típicas de materiais frágeis, exibindo grandes *voids* de partículas de lignina e aglomerados na área de fratura, diminuindo, desse modo, a resistência ao impacto. Observando a Figura 33, é possível notar a mesma característica. Segundo Sailaja *et al.* (2010), blendas com agente compatibilizante mostraram valores de resistência ao impacto maiores, devido à aderência melhorada entre a matriz e a lignina.

A introdução de agente compatibilizante melhorou a resistência ao impacto em compósitos com fração de 10% de LBC e LKI, resultando numa resistência semelhante à do PP virgem. Toriz *et al.* (2002) atribuíram a melhoria a uma possível formação de ligações éster entre a lignina e o agente compatibilizante. Uma possível explicação para esse fenômeno pode ser a maior interação entre as fases, devido à presença de mais sítios de ramificação, como demonstrado na análise de FTIR (Figura 19), proporcionando assim maior interação dos grupos reativos de hidroxila com os agentes compatibilizantes e o polipropileno (LUO *et al.*, 2009). Em estudo realizado por Jiang *et al.* (2015), a incorporação de 1% de PMDI (difenílmetano diisocianato) como agente compatibilizante em compósitos de lignina melhorou a resistência ao impacto em 92%, em comparação com aqueles sem agente compatibilizante (JIANG *et al.*, 2010). Essa melhoria se deve possivelmente ao aumento da propriedade plástica do material (PLĂVĂNESCU, 2014).

Figura 24. Resultados do teste de resistência ao impacto dos corpos de prova com seus respectivos desvios padrões.



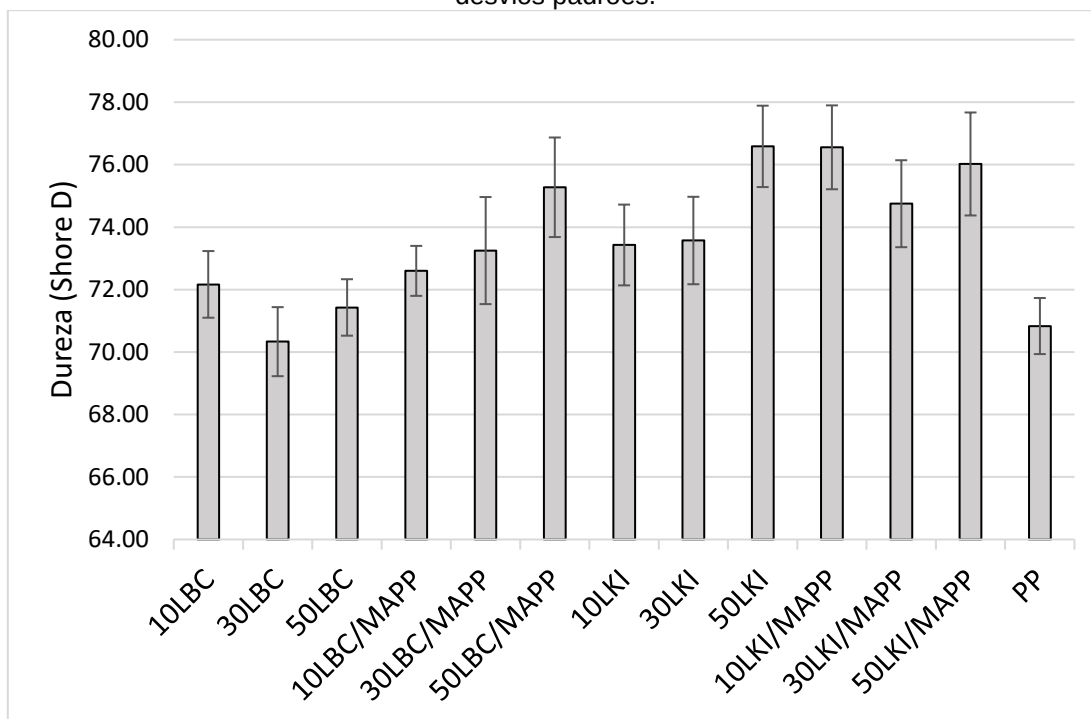
4.2.4 Teste de Dureza

O teste de dureza Shore D foi realizado nos corpos de prova de polipropileno e nos compósitos produzidos.

De maneira geral, as durezas dos compósitos foram maiores do que o polipropileno virgem. Os resultados (Figura 25) mostraram que os compósitos de LKI possuíam mais dureza quando comparados com os de LBC, possivelmente devido à natureza ramificada das ligninas de coníferas quando comparadas às ligninas de não lenhosas (CUI *et al.*, 2013).

Iyer *et al.* (2015) concluíram que a adição de cerca de 5% em peso de lignina em compósitos de PEAD e PP conduz a um aumento significativo na dureza da superfície, e com 30% em peso de lignina os compósitos têm valores de dureza ainda mais elevados do que aqueles com PEAD e PP puros. No caso dos compósitos de PP/lignina, o estudo mostrou que a dispersão de 30% de lignina elevou a dureza de superfície, sendo competitivos com os mais custosos termoplásticos de engenharia, tais como policarbonato (CARRIÓN *et al.*, 2007).

Figura 25. Resultados de dureza Shore D do polipropileno e dos compósitos com seus respectivos desvios padrões.



De acordo com a Figura 25, a adição de agente compatibilizante aumentou a dureza do compósito, devido, provavelmente, à melhor interação entre o PP e as partículas de lignina. Em contraste com o aumento da dureza mostrado neste estudo em compósitos de lignina, Hu *et al.* (2015) relataram nenhum aumento de dureza (*Shore D*) em compósitos de polietileno de alta densidade e lignina de conífera.

4.3 Caracterização Térmica

4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Tabela 2 mostra os valores de temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g) e grau de cristalinidade dos materiais compósitos de lignina e polipropileno. As Figuras 26 e 27 mostram as curvas térmicas de DSC dos compósitos.

Tabela 2. Propriedades térmicas dos compósitos por meio de DSC.

Compósitos	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de Cristalização (°C)	Temperatura de Transição Vítrea (°C)	Cristalinidade (%)
10LBC	168,1	113,5	-10,78	35
30LBC	165,4	114,6	-7,31	42
50LBC	165,0	117,3	-7,94	41
10LBC/MAPP	166,4	115,8	-11,87	34
30LBC/MAPP	164,6	115,9	-7,80	44
50LBC/MAPP	166,6	112,4	-8,74	36
10LKI	168,4	113,5	-10,0	36
30LKI	166,3	113,5	-6,80	39
50LKI	166,4	110,8	-8,67	48
10LKI/MAPP	166,2	116,5	-14,2	33
30LKI/MAPP	165,5	117,3	-6,50	36
50LKI/MAPP	164,9	116,5	-10,7	36
PP	166,4	125,0	-16,8	33

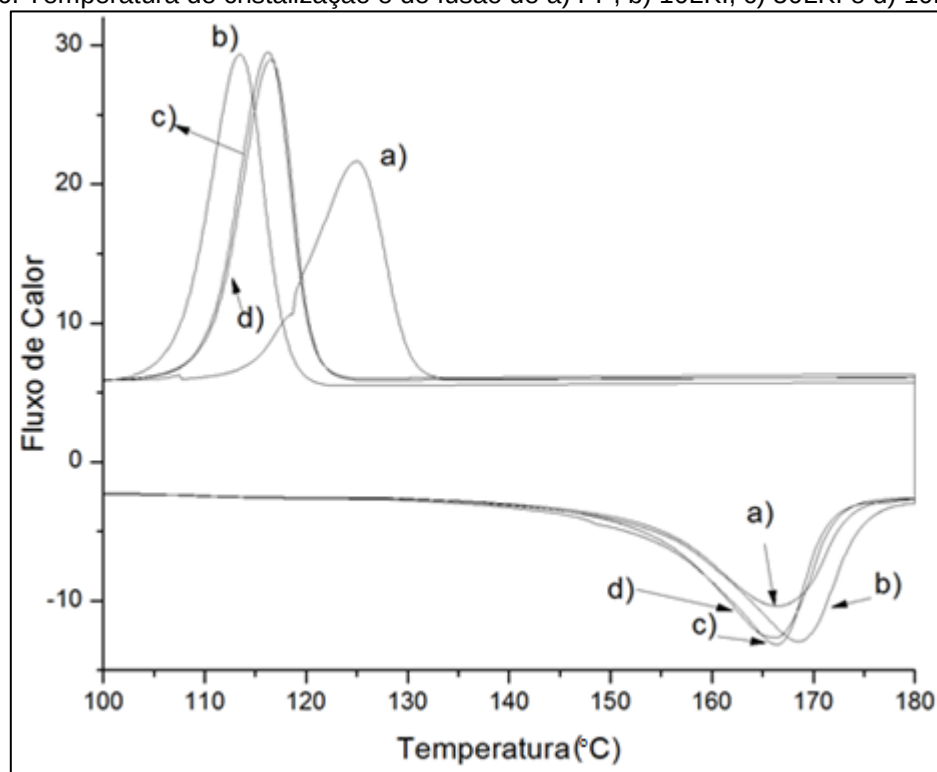
Na Tabela 2, observa-se que as temperaturas de fusão (Tf) e de cristalização (Tc) dos compósitos encontram-se muito próximas. De maneira geral, os compósitos de LBC e LKI obtiveram propriedades térmicas similares. No entanto, pode-se observar que houve uma ligeira diminuição da temperatura de fusão com o acréscimo de lignina. A adição de lignina teve pouco efeito sobre o comportamento de fusão do polímero, conforme estudo realizado por Sahoo *et al.* (2011). Da mesma forma, em investigação de blendas de PEAD (Polietileno de alta densidade) e lignina, o ponto de fusão do PEAD foi ligeiramente reduzido pela adição de lignina *kraft* (SAILAJA *et al.*, 2010). Além disso, é possível afirmar que houve ligeira alteração na temperatura de fusão com a adição de MAPP, assim como observado por Sahoo *et al.* (2011).

Ainda segundo a Tabela 2, as cristalinidades dos compósitos aumentaram com a adição de lignina, algo que aconteceu de forma muito similar em estudo realizado por Sailaja *et al.* (2010). Já Weihua *et al.* (2004) afirmam que a lignina atuou como um agente de nucleação em compósitos de PHB (Polihidroxibutirato), o que facilita o processo de cristalização. Acredita-se que a quantidade de teor de lignina pode ter tido algum papel na atividade de nucleação do polímero. Sailaja *et al.* (2010) e Chen (2012) obtiveram

semelhantes resultados e também atribuíram o fenômeno à capacidade de nucleação (SAILAJA *et al.*, 2010).

De acordo com a Tabela 2 e com a Figura 26, as temperaturas de cristalização dos compósitos se mostraram menores do que a do PP puro, e a adição de agente compatibilizante aumentou ligeiramente a temperatura de cristalinidade no compósito (Figura 26). De acordo com Sailaja *et al.* (2010), compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) e lignina *kraft* maleatada mostraram inferior ponto de fusão em compósitos de lignina *kraft*, resultado similar apresentado na Tabela 2, o que confirma a modificação de PEAD por radicais livres (HU *et al.*, 2014).

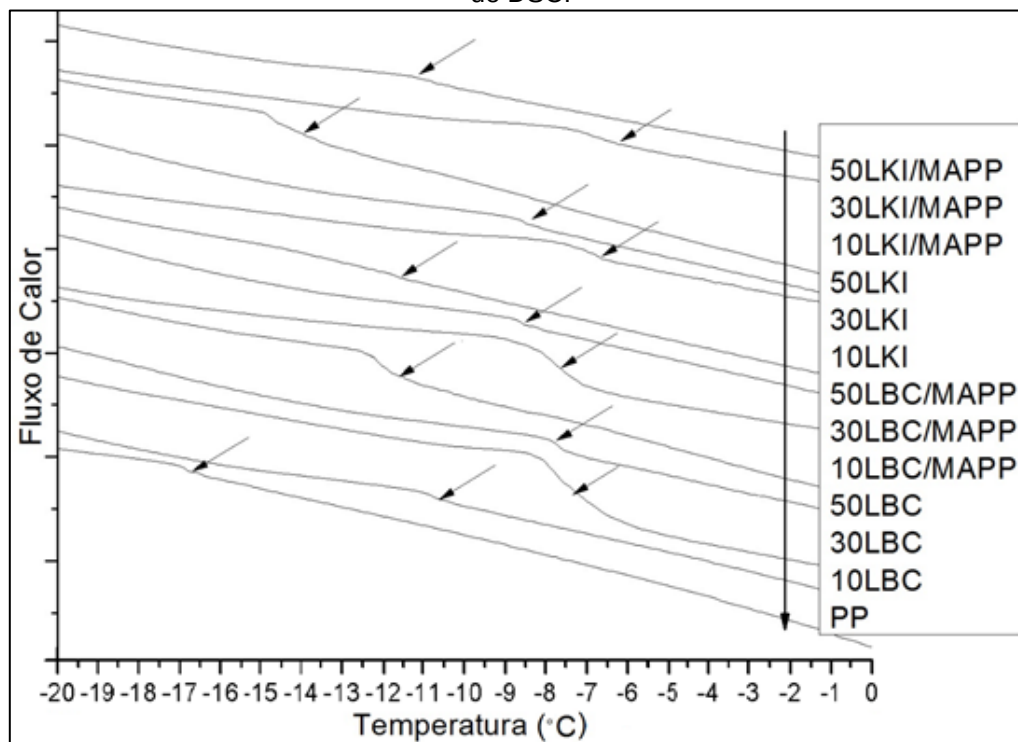
Figura 26. Temperatura de cristalização e de fusão de a) PP, b) 10LKI, c) 50LKI e d) 10LKI/MAPP.



Neste estudo, as temperaturas de transição vítrea aumentaram com a adição de lignina em todos os compósitos (Figura 27). Em estudo realizado por Sahoo *et al.* (2011), a temperatura de transição vítrea (T_g) aumentou drasticamente com o aumento do teor de lignina em polímeros de PBS. Segundo eles, isso indica boa interação entre o polímero

de matriz e a lignina. Ainda de acordo com tal estudo, dois efeitos são considerados causas do aumento da Tg dos compósitos de lignina: a introdução de um componente amorfo na estrutura do compósito, em que tanto o polímero quanto o material de carga estão em um estado intimamente associado, reduzindo o volume livre nos compósitos e, portanto, aumentando a Tg; e a possibilidade de ligações secundárias que atuam como ligações cruzadas, o que restringiu o movimento browniano de moléculas de cadeias longas (SAHOO *et al.*, 2011).

Figura 27. Temperaturas de transição vítrea (Tg) dos biocompósitos e polipropileno obtidas por análise de DSC.



Curiosamente, compósitos com 30% de lignina apresentaram temperatura de transição vítrea superior a 10% de lignina e 50% para ambas as ligninas. Além disso, compósitos contendo MAPP apresentaram decréscimo da Tg. Em estudo realizado por Sahoo *et al.* (2011), a Tg dos compósitos diminuiu consideravelmente com a adição de 2% de PMDI (Metileno difenil-diisocianato). Segundo os autores, a interação de polímero-agente de carga e plasticidade aumentou com adição de agente compatibilizante, sendo

considerado causa possível para as melhorias mecânicas nos compósitos e diretamente relacionada à diminuição da Tg.

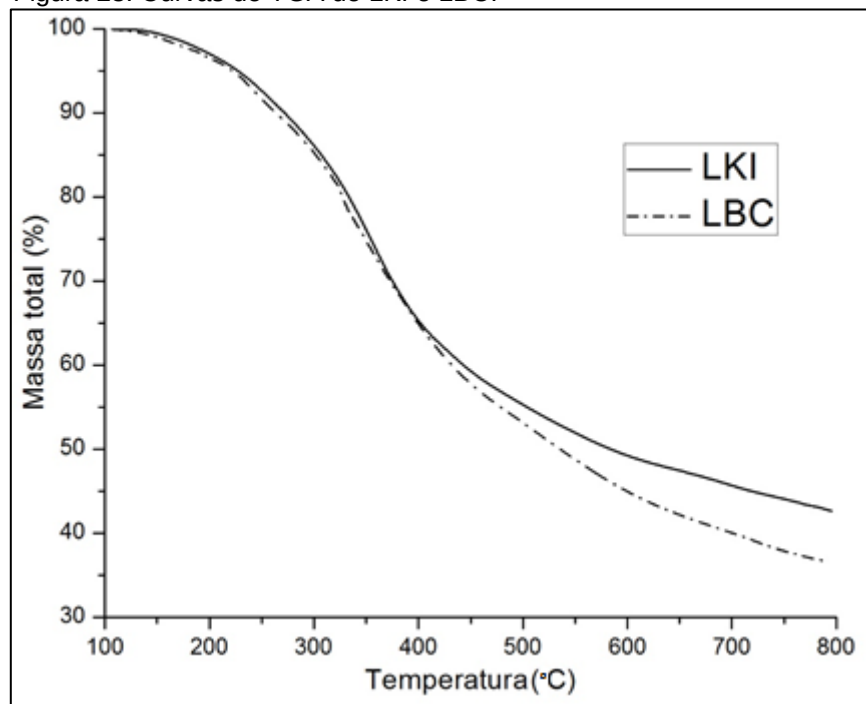
4.3.2 Análise Termogravimétrica

A degradação térmica e a estabilidade das amostras foram determinadas por curvas TGA e DTG. Essa análise é geralmente utilizada para avaliar o nível de estabilidade térmica das amostras. As curvas TGA revelam a perda de massa dos materiais em relação à elevação da temperatura, enquanto que a primeira derivada dessa curva mostra a correspondente taxa de perda de massa. O pico da curva da primeira derivada pode ser expresso como uma única temperatura de decomposição térmica e pode ser utilizado para comparar as características de estabilidade térmica de diferentes materiais (TEJADO *et al.*, 2006). Conforme a Figura 28, o resultado da degradação de lignina está de acordo com os resultados obtidos por Tejado *et al.* (2006) e Sun *et al.* (2000), em que a lignina com maior razão guaiacil/siringil possui características de maior reticulação, devido à formação de ramificação entre as cadeias poliméricas, porém sofre decomposição em temperaturas menores. Neste estudo, quando compósitos de LBC e LKI foram comparados, observou-se maior estabilidade térmica dos materiais que continham LKI (Tabela 3, Figura 28).

Tabela 3. Resultados da análise de TGA do PP e dos compósitos de PP e lignina.

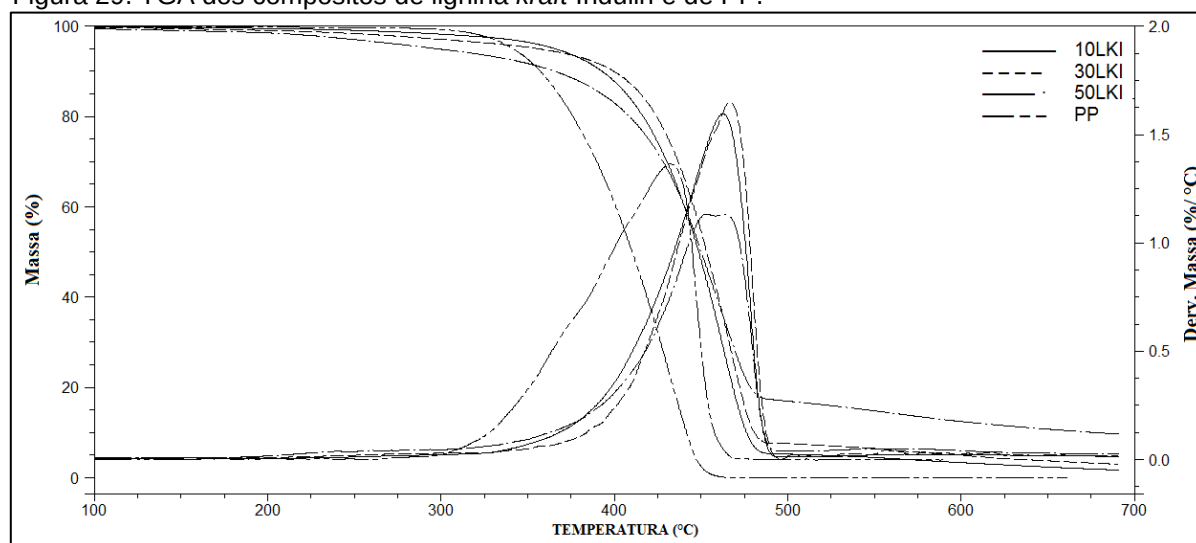
	Temperatura de Degradação Inicial (5% em Perda de Massa)	Temperatura de Degradação Máxima (°C)	Resíduo Carbonizado Final (%)
10LBC	368,0	449,3	1,31
30LBC	304,8	454,4	9,69
50LBC	285,3	446,5	12,2
10LBC/MAPP	376,8	461,2	0,36
30LBC/MAPP	329,1	460,5	3,82
50LBC/MAPP	270,6	452,5	13,5
10LKI	365,6	463,1	1,61
30LKI	355,0	467,1	2,95
50LKI	297,9	457,8	9,64
10LKI/MAPP	378,7	468,0	1,04
30LKI/MAPP	339,0	470,4	7,60
50LKI/MAPP	268,7	467,1	12,9
PP	341,8	432,8	0
LBC	221,3	353,3	36,59
LKI	231,1	355,6	42,39

Figura 28. Curvas de TGA de LKI e LBC.



Em estudo realizado por Hu *et al.* (2016), os resultados mostraram, assim como o presente estudo, que compósitos de lignina têm menor temperatura inicial de degradação térmica se comparados com PP, porém a estrutura química aromática de compósitos de lignina produz compósitos com maior estabilidade térmica e quantidade de resíduo carbonizado a elevadas temperaturas. Como mostrado a seguir na Figura 29, a decomposição térmica de PP puro ocorre em uma etapa única, entre 290 e 462 °C, e não produz resíduos carbonizados, como foi observado nas curvas termogravimétricas da LBC, LKI e dos compósitos. Por outro lado, as curvas de TGA de lignina e de compósitos baseados em lignina mostram diferentes etapas de decomposição.

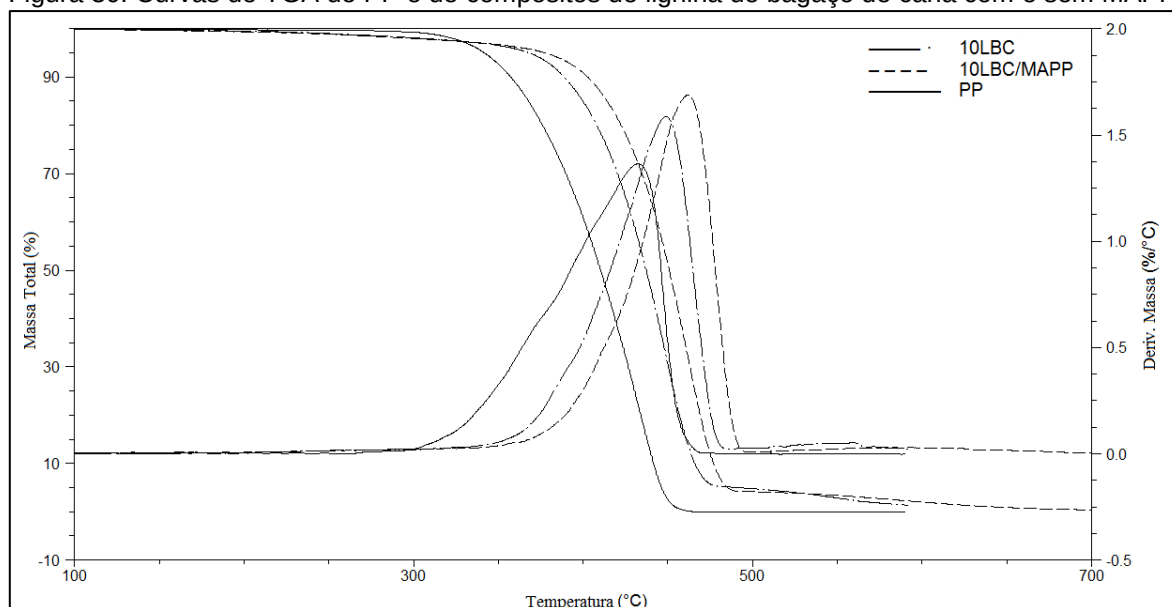
Figura 29. TGA dos compósitos de lignina *kraft* Indulin e de PP.



A decomposição térmica da lignina dá origem à liberação de produtos voláteis de baixas massas molares, devido a sua estrutura química complexa e heterogênea, assim como a presença de resíduos inorgânicos (BREBU *et al.*, 2013). De maneira geral, a temperatura de decomposição máxima dos compósitos aumentou quando o conteúdo de lignina aumentou. A partir desses resultados, é possível concluir que a lignina melhorou a estabilidade térmica dos compósitos (Figura 29, Tabela 3). Isso ocorre, possivelmente, devido às características estruturais de lignina, que possuem uma elevada densidade de anéis aromáticos, o que confere uma maior resistência a altas temperaturas (BULA *et al.*, 2015).

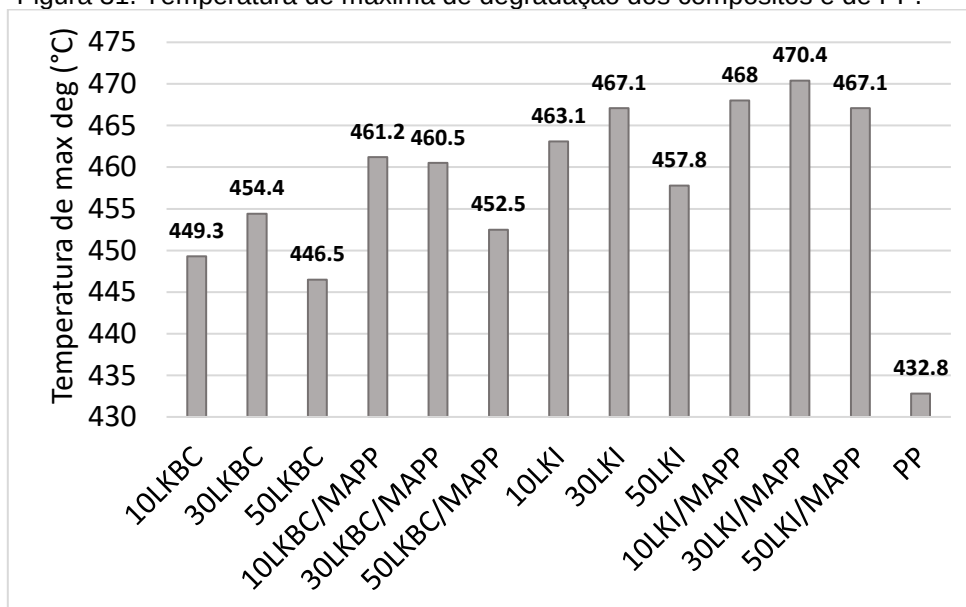
Além disso, a adição de agente compatibilizante nos compósitos diminuiu, de maneira geral, a porcentagem de resíduos carbonizados, devido à melhor interação entre a matriz e a lignina (Figura 30) (SAILAJA *et al.*, 2010), e contribuiu para aumentar a estabilidade térmica dos compósitos, refletida também na micrografia de MEV, conforme se pode notar na Figura 30. Diferentemente deste estudo, Sahoo *et al.* (2011) observaram, em compósitos de PBS e lignina, baixa influência do agente compatibilizante na estabilidade térmica. Essa estabilidade térmica aumentada permite uma maior faixa de temperatura de aplicação em blendas poliméricas baseadas em lignina (TEJADO *et al.*, 2006).

Figura 30. Curvas de TGA de PP e de compósitos de lignina de bagaço de cana com e sem MAPP.



Observando a Figura 31, nota-se que a adição de 50% de lignina levou a uma menor estabilidade térmica, devido à menor temperatura de degradação máxima quando comparado com compósitos de 10% e 30% de conteúdo de lignina. Isso se deve possivelmente à menor habilidade de adesão entre a matriz polimérica e a lignina e, conseqüentemente, à menor capacidade de reticulação entre as cadeias poliméricas, aliadas à alta resistência térmica da lignina (Figura 31).

Figura 31. Temperatura de máxima de degradação dos compósitos e de PP.



4.3.3. Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

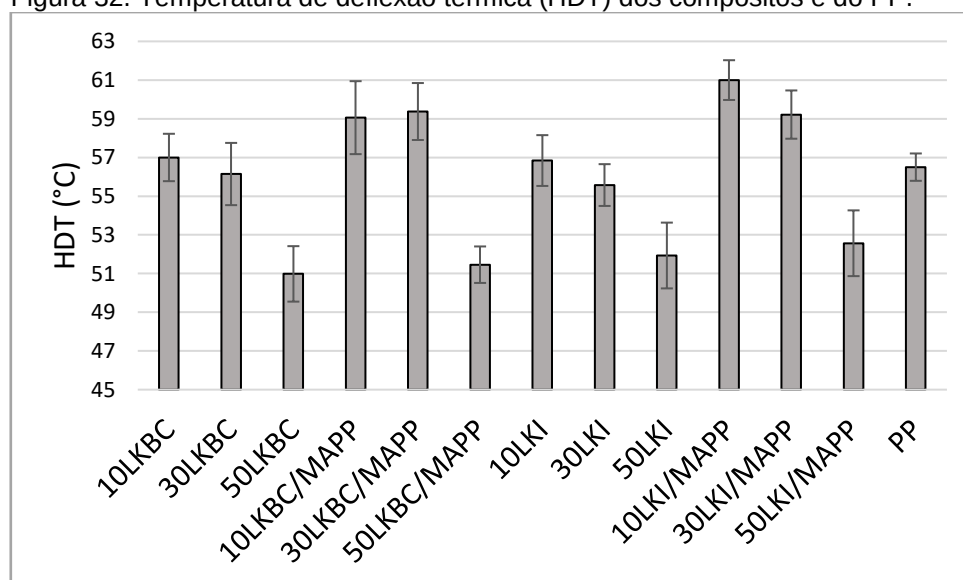
A HDT representa a temperatura máxima em que um material é submetido a uma determinada carga sem sofrer deformação (WONG *et al.*, 2007), sendo considerada requisito essencial em materiais comerciais em uma vasta variedade de aplicações. De acordo com Yamada e Thumsorn (2013), em relação à resistência termomecânica, a incorporação de agentes de carga na matriz polimérica resulta em um aumento progressivo no valor da temperatura de deflexão térmica. Uma vez que as partículas restringem a movimentação dos segmentos de cadeias da matriz polimérica, esse efeito, somado à resistência mecânica inerente da lignina, facilita o aumento da resistência final do compósito a altas temperaturas (THAKUR *et al.*, 2014).

Observando a Figura 32, é possível afirmar que adição de lignina aumentou a HDT do material. Ao alcançar 56 °C, o polipropileno deforma-se axialmente, sendo que os compósitos com 10% e 30% se tornaram mais resistentes ou com características semelhantes ao PP ao se elevar a temperatura sob a carga. No entanto, compósitos com 50% cederam em temperaturas menores à carga aplicada, mesmo a lignina tendo maior resistência à temperatura, como observado nas análises de TGA (Figura 28).

Em estudo realizado por Sahoo *et al.* (2011), os valores de HDT se elevaram com o aumento do teor de lignina até 50% e mantiveram-se praticamente inalterados com o aumento do conteúdo de lignina a 65%. A melhoria nos valores de HDT foi também observada em compósitos de reforço com fibras naturais (SINGH *et al.*, 2008). De acordo com Lee *et al.*, (2009), isso pode ser atribuído à maior cristalinidade dos biocompósitos em comparação com os polímeros puros.

Adicionalmente, é possível afirmar que não houve diferenças significativas em compósitos de LBC e LKI. Ambos apresentaram resultados semelhantes em todas as porcentagens de lignina. A adição de agente compatibilizante teve papel importante, conforme se observa na Figura 32. Possivelmente, a formação de ligações ésteres, confirmada pelas análises de FTIR (Figuras 20 e 21), entre a matriz polimérica e a lignina pode ter sido responsável por esse comportamento. Segundo Sahoo *et al.* (2011), a incorporação de agente compatibilizante ao compósito de lignina aumenta o HDT, devido a uma melhor adesão interfacial.

Figura 32. Temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos e do PP.



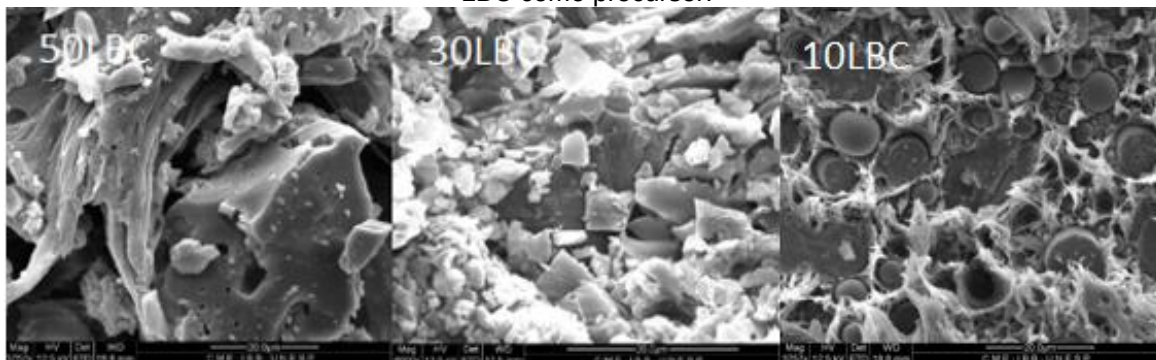
4.4 Caracterização Morfológica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada a fim de identificar as interações das blendas de PP e lignina, por meio da análise morfológica dos corpos de provas submetidos aos testes mecânicos.

As análises morfológicas são importantes para sustentar os resultados mecânicos obtidos. A dispersão de partículas de carga na matriz é um dos parâmetros mais importantes na fabricação de compósitos (BODÎRLĂU *et al*, 2009). Assim, de modo a produzir adequadamente compósitos reforçados, é importante avaliar a relação entre a morfologia das fases e as propriedades dos sistemas, incluindo as características interfaciais e mecânicas (ORÉFICE *et al.*, 2001).

Na Figura 33, observa-se que, conforme aumenta-se o conteúdo de lignina, o material torna-se aparentemente mais frágil, com superfície menos homogênea. A fragilidade do material está diretamente relacionada com o aumento de aglomerados e da heterogeneidade do compósito. Ainda de acordo com a Figura 33, observa-se o aumento da interação entre as fases e da plasticidade do material quando sua fração de lignina é de 10%. Sahoo *et al.* (2011) mostraram que houve a separação de fases em compósitos de PBS com fração de 50% de lignina. De acordo com os autores, isso pode ter acontecido devido a uma menor capacidade de ramificação presente no material de enchimento nos compósitos.

Figura 33. Micrografias de MEV de compósito de matriz de polipropileno na ausência de MAPP tendo LBC como precursor.

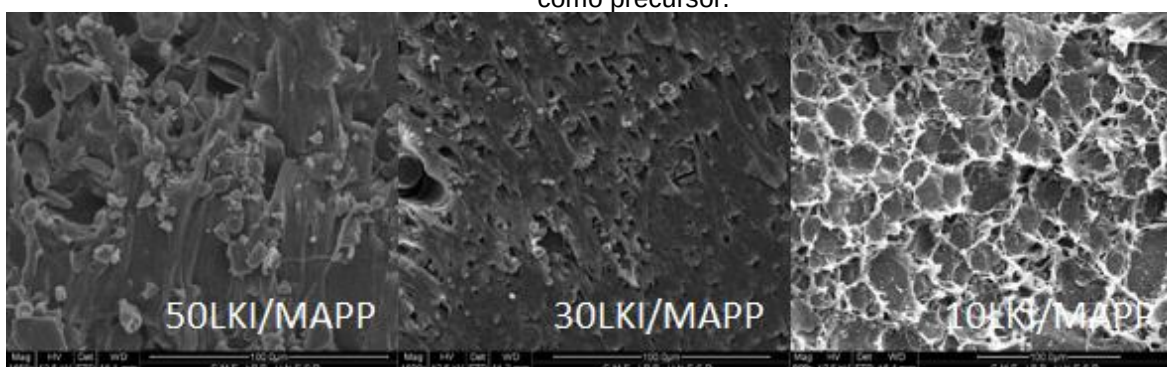


Camargo *et al.* (2012) estudaram compósitos de lignina e Polihidroxibutirato-co-hidroxicvalerato (PHBV), e as imagens obtidas por eles revelaram que a introdução de lignina resultou em superfícies irregulares e quebradiças. Segundo os autores, o compósito com fração 20/80 de lignina/PHBV apresentou uma superfície mais lisa e homogênea, enquanto que a fração de 80/20 de lignina/PHBV exibiu uma superfície irregular, com fraca adesão. Em análise da fratura de corpo de prova de 50/50 de lignina/PHBV, foi verificado pouco contato físico entre o material de carga e matriz polimérica. Isso afetou a transferência de estresse entre enchimento e matriz, levando a baixas propriedades mecânicas (CAMARGO *et al.*, 2012).

Barzegari *et al.* (2012) acrescentaram que superfícies mais rugosas indicam pobre interação entre as partículas de lignina e a matriz de poliestireno (PS), causando pobre transferência de estresse na interface dos compósitos. Eles apontam ainda que a adição de agente compatibilizante melhora a dispersão da lignina como superfície homogênea na fraturada, e observaram melhor adesão interfacial entre as partículas e a matriz de lignina (BARZEGARI *et al.*, 2012).

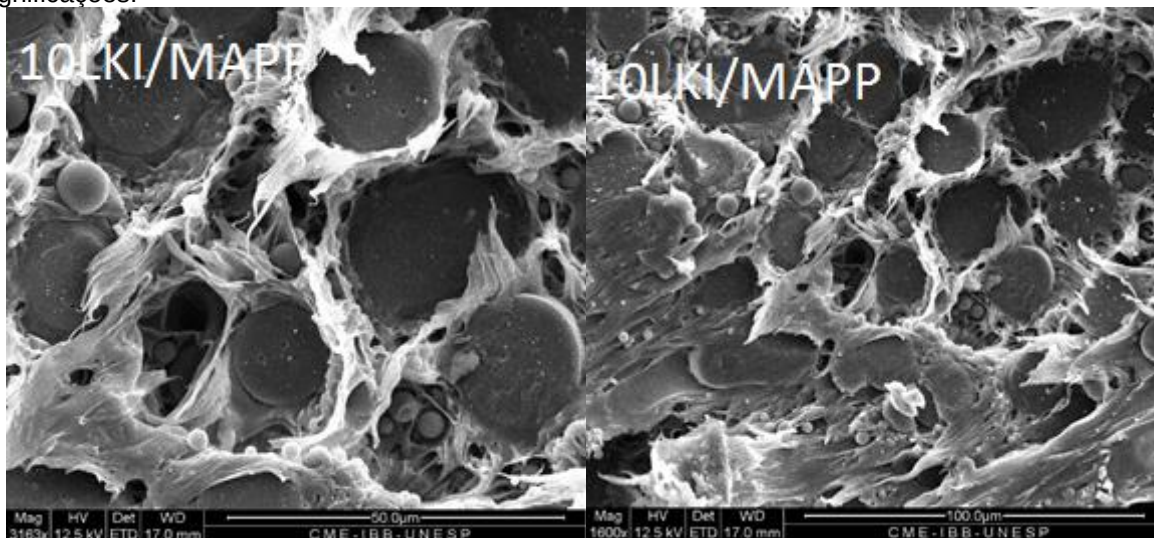
Neste estudo, de acordo com as imagens obtidas, houve melhor interação entre as fases quando se adicionou agente compatibilizante. Nas Figuras 34 e 35, mostra-se claramente que o MAPP foi efetivo em tornar o material mais homogêneo.

Figura 34. Micrografias de MEV de compósito de matriz de polipropileno na presença de MAPP tendo LKI como precursor.



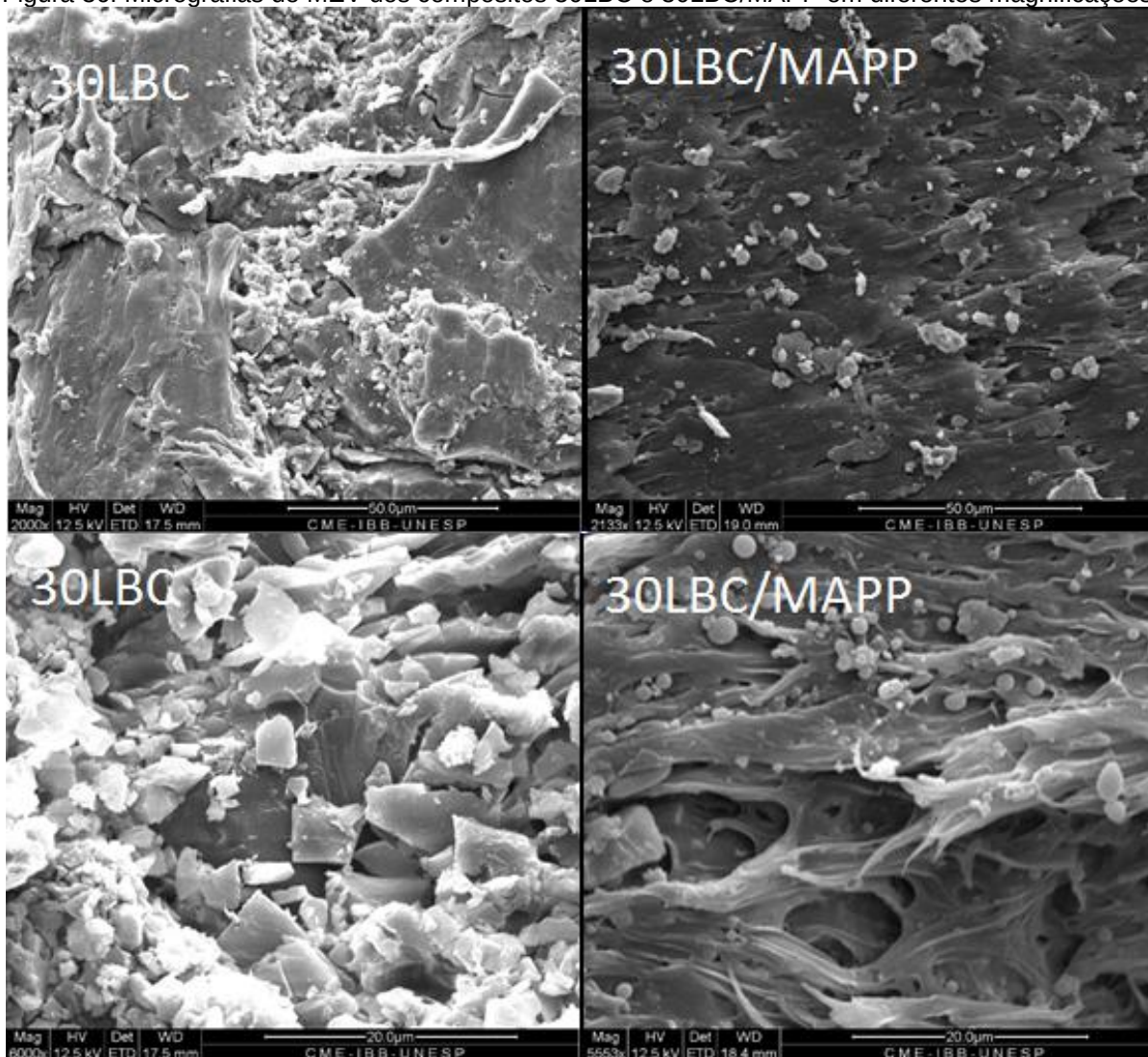
Observando a Figura 35 é possível notar que a resina polimérica envolveu a lignina. Isso é uma característica de aumento da molhabilidade do compósito devido à adição de agente compatibilizante.

Figura 35. Micrografias de MEV da superfície de fratura do compósito 10LKI/MAPP em diferentes magnificações.



Nas imagens de compósitos sem agente compatibilizante (Figuras 36, 37 e 38), foram observadas a distribuição das partículas e a formação de aglomerado, sendo que as partículas de lignina eram praticamente esféricas com fronteiras irregulares em algumas imagens. Em boa parte dos compósitos, pode-se observar partículas de enchimento incorporado na matriz polimérica. Curiosamente, observando-se a Figura 36, pode-se notar que, mesmo com boas respostas aos testes mecânicos, vazios são encontrados no compósito 30LBC na ausência de agente compatibilizante. Por outro lado, compósitos com agente compatibilizante aparentam maior plasticidade quando comparados com os sem compatibilizantes, que parecem ser mais frágeis (Figura 36).

Figura 36. Micrografias de MEV dos compósitos 30LBC e 30LBC/MAPP em diferentes magnificações.



Nas Figuras 37 e 38, de compósito de LKI, em misturas não compatibilizadas, as superfícies de fratura revelaram-se regiões com presença de pequenas partículas e de baixa deformação plástica. Isso sugere fraca adesão entre as partículas de lignina e de PP, e a lignina é pouco deformada juntamente com a matriz. Isso pode ser uma explicação para a baixa resistência ao impacto para compósitos com alto conteúdo de lignina.

Figura 37. Micrografias de MEV dos compósitos 30LKI e 30LKI/MAPP em diferentes magnificações.

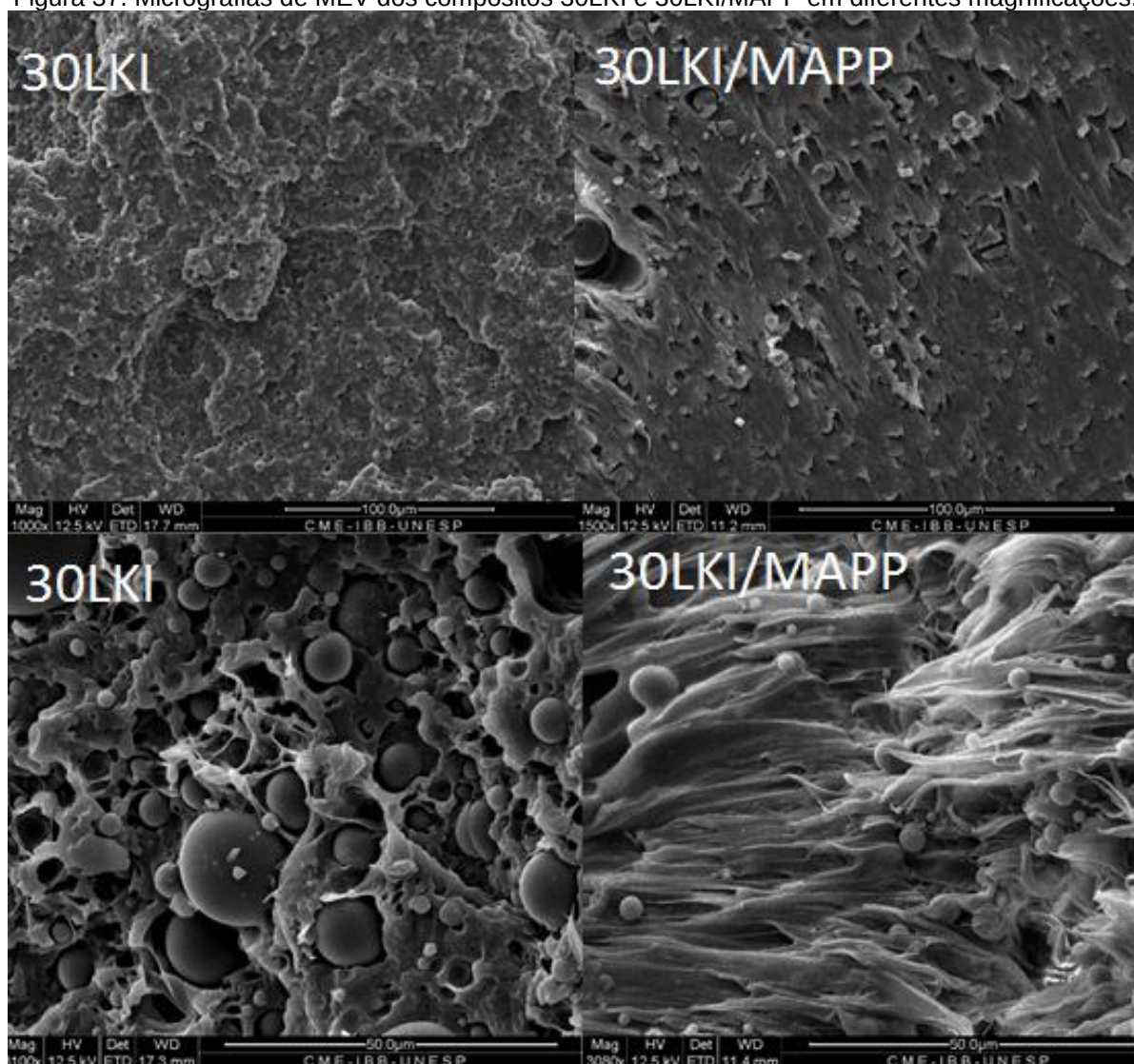
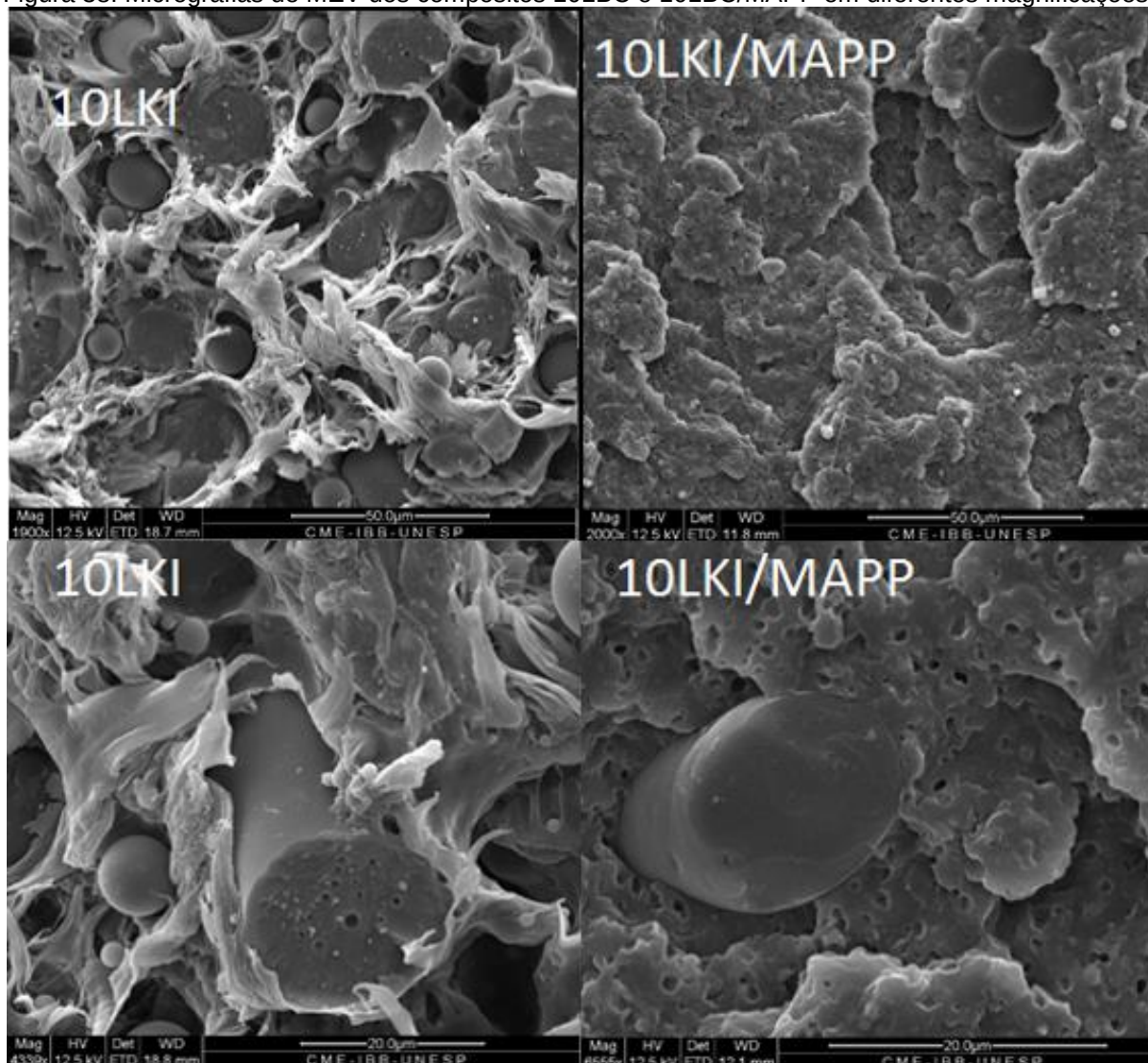


Figura 38. Micrografias de MEV dos compósitos 10LBC e 10LBC/MAPP em diferentes magnificações.



Conforme apresentado na Figura 38, existe uma forte adesão interfacial entre as partículas e a matriz de lignina quando adicionado MAPP. Isso sugere que o MAPP pode melhorar a adesão e, assim, promover a transferência de esforço a partir da matriz para o material de enchimento (LUO *et al.*, 2009).

De acordo com Sailaja *et al.* (2010), as blendas que continham 20% de lignina, sem agente compatibilizante, mostraram grandes vazios deixados pelas partículas de lignina e aglomerados, devido à falta de aderência entre a lignina e o Polietileno. A adição de agente compatibilizante no sistema provocou melhor dispersão das partículas de lignina, além de buracos menores, devido a uma melhor adesão entre a matriz e o

material de enchimento. No mesmo estudo, a mistura compatibilizada com 40% de lignina mostrou uma superfície altamente interligada, juntamente com as partículas de lignina, devido à aderência melhorada em comparação com a mistura não compatibilizada (SAILAJA *et al.*, 2010).

4.5 Caracterização Reológica

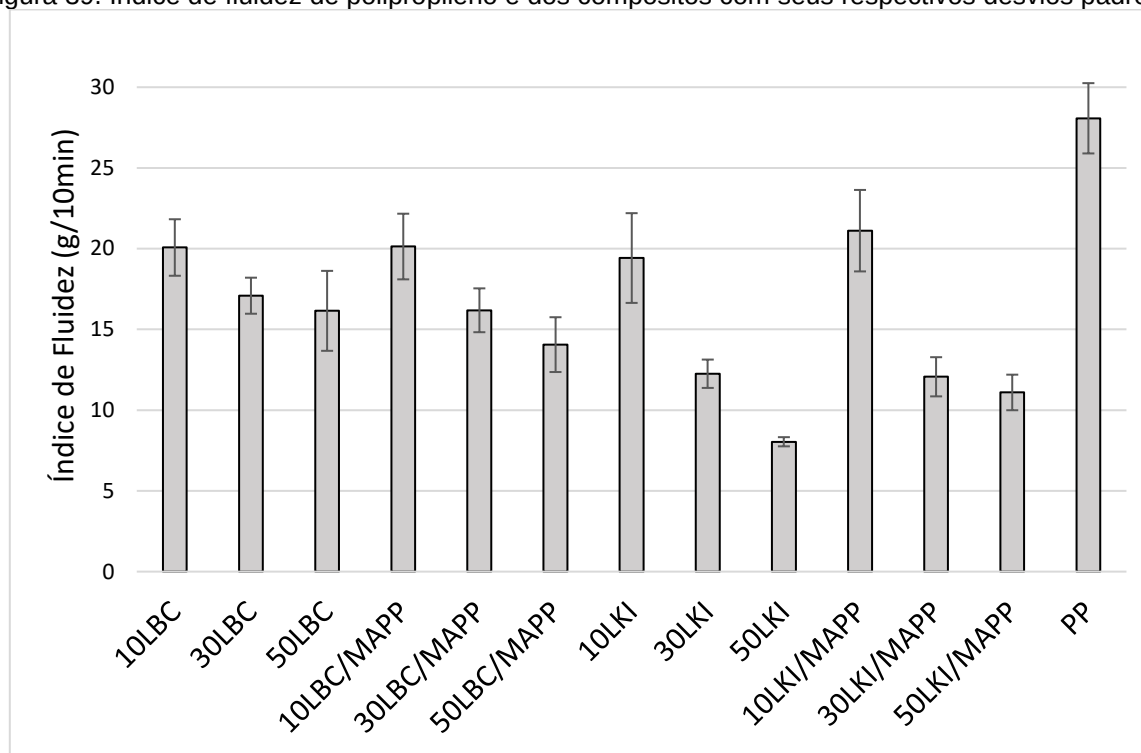
O índice de fluidez (IF) dos materiais é importante para otimizar as condições de processamento, incluindo extrusão, fiação e fusão (AWAL e SAIN, 2011). As propriedades reológicas do compósito oferecem um conjunto de dados importantes sobre a viscosidade, que é útil na determinação de uma condição ideal de processamento durante a extrusão da lignina (AWAL e SAIN, 2013). Diferenças drásticas no IF denotam que houve grandes mudanças na matéria-prima utilizada, o que poderá causar alterações em parâmetros dos processos de produção (JESUS *et al.*, 2015).

Os resultados do índice de fluidez dos materiais (Figura 39) mostraram que o material se tornou mais viscoso com a adição de lignina, assim como relatado por ALEXY *et al.* (2000).

Neste estudo, a presença de lignina afetou significativamente as dinâmicas de viscoelasticidade durante a fusão dos compósitos, reduzindo a mobilidade das cadeias moleculares. Quanto menor o índice de fluidez, mais difícil a obtenção de uma mistura homogênea, contribuindo para a formação de agregados (HILLIG *et al.*, 2008). Por meio das imagens de MEV, foi possível fazer essa correlação.

No estudo realizado por Sahoo *et al.* (2011), um aspecto altamente viscoso do material compósito fundido foi observado em tratamento de 65% de lignina de compósito de PBS. No entanto, o compósito fundido em 30% e 50% de teor de lignina foi comparativamente menos viscoso e menos resistente à flexão e à tração. Esse resultado pode ser atribuído à capacidade de reticulação e ramificação da lignina, que aumentou com o teor de lignina nos compósitos (SAHOO *et al.*, 2011). No entanto, neste estudo, apesar de os compósitos com maior teor de lignina terem sido mais viscosos (Figura 39), isso não se converteu em compósitos com maior resistência mecânica.

Figura 39. Índice de fluidez de polipropileno e dos compósitos com seus respectivos desvios padrões.



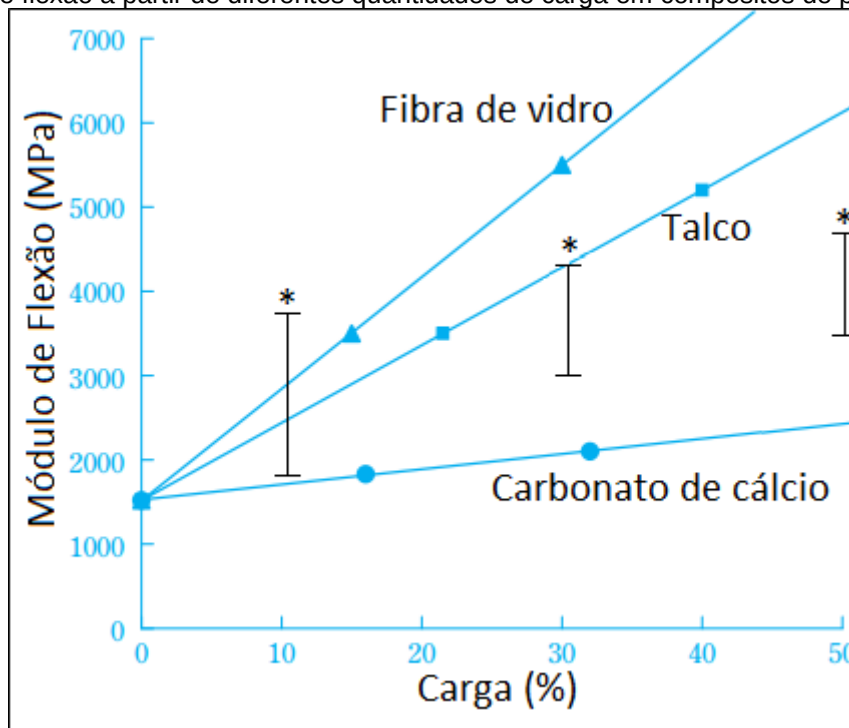
5. COMPÓSITOS DE PP/LIGNINA PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL

O polipropileno tornou-se um candidato atraente para muitas aplicações de engenharia (KARGER-KOCSIS, 1995). No entanto, baixa resistência à temperatura e baixa rigidez estão entre as principais deficiências que inviabilizam a utilização de PP puro. Nesse contexto, foram adicionados a ele agentes de carga, produzindo materiais de custo relativamente baixo, excelente resistência química e boa processabilidade, contribuindo para a expansão maciça de sua aplicação em automóveis e transportes em geral, eletrodomésticos e outras indústrias. A adição de partículas de origem renovável e natural tem se tornado alvo de vários estudos.

Em resposta a essa demanda, vários compósitos de PP para aplicações automotivas foram melhorados. Graças à introdução de agentes de carga, uma ampla variedade de requisitos é obtida em peças automotivas ao invés da utilização de plásticos de engenharia, que convencionalmente são empregados (MORITOMI *et al.*, 2010). A Figura 40 mostra os efeitos de reforço de carbonato de cálcio, talco e fibras de vidro, extraído do estudo realizado por Moritomi *et al.* (2010). Desses agentes de carga, a fibra

de vidro mostra maior rigidez, tendo mais destaque como agente de reforço, seguindo-se do talco e do carbonato de cálcio.

Figura 40. Módulo de flexão a partir de diferentes quantidades de carga em compósitos de polipropileno. ⁴



Fonte: Imagem extraída e adaptada de Moritomi, 2010.

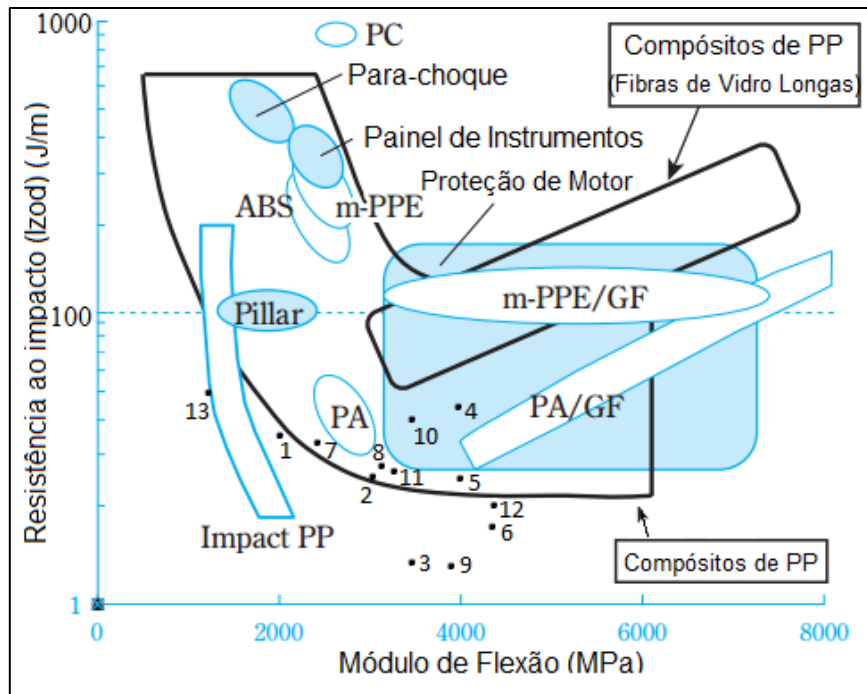
De acordo com Moritomi *et al.* (2010), levando-se em conta custo, desempenho e capacidade de processamento, talco e fibra de vidro são usados, principalmente, incorporados ao PP para aplicações automotivas, transmitindo rigidez ao material. Interessantemente, a adição de lignina no presente estudo proporcionou maior rigidez ao compósito. De maneira geral, o módulo de flexão se tornou consideravelmente maior quando comparado ao polipropileno virgem. A adição de 10% e 30% de lignina transmitiu características semelhantes ao polipropileno incorporado com fibra de vidro e talco, nessa ordem, nos respectivos conteúdos de agentes de carga. Por outro lado, a adição

⁴ O asterisco na Figura 40 representa o range de módulo de flexão a partir de uma quantidade específica de lignina (10%, 30% e 50%).

de 50% de lignina alcançou propriedades de rigidez intermediária entre carbonato de cálcio e talco em polipropileno com 50% de agente de carga.

Conforme a Figura 41, a introdução de lignina à matriz de polipropileno pode ser um interessante aditivo em alguns plásticos e compósitos automotivos, levando em conta a resistência ao impacto e a rigidez. Como sabido, o polipropileno geralmente não é comercializado sem adição de agentes de cargas. Observando a Figura 41, é possível notar que o PP puro não atinge os requisitos para aplicação no setor automotivo. No entanto, compósitos de 10LBC/MAPP e 10LKI/MAPP têm características de rigidez e resistência ao impacto semelhantes a especificações requeridas para materiais de poliamida/fibra de vidro e compósitos de polipropileno para proteção de motores utilizados na indústria automobilística. Mas vale lembrar que compósitos contendo 50% de lignina não se enquadram em qualquer tipo de aplicação comercial no setor automotivo devido à baixa resistência ao impacto.

Figura 41. Especificação de compósitos de matriz de polipropileno em diferentes aplicações automotivas.⁵

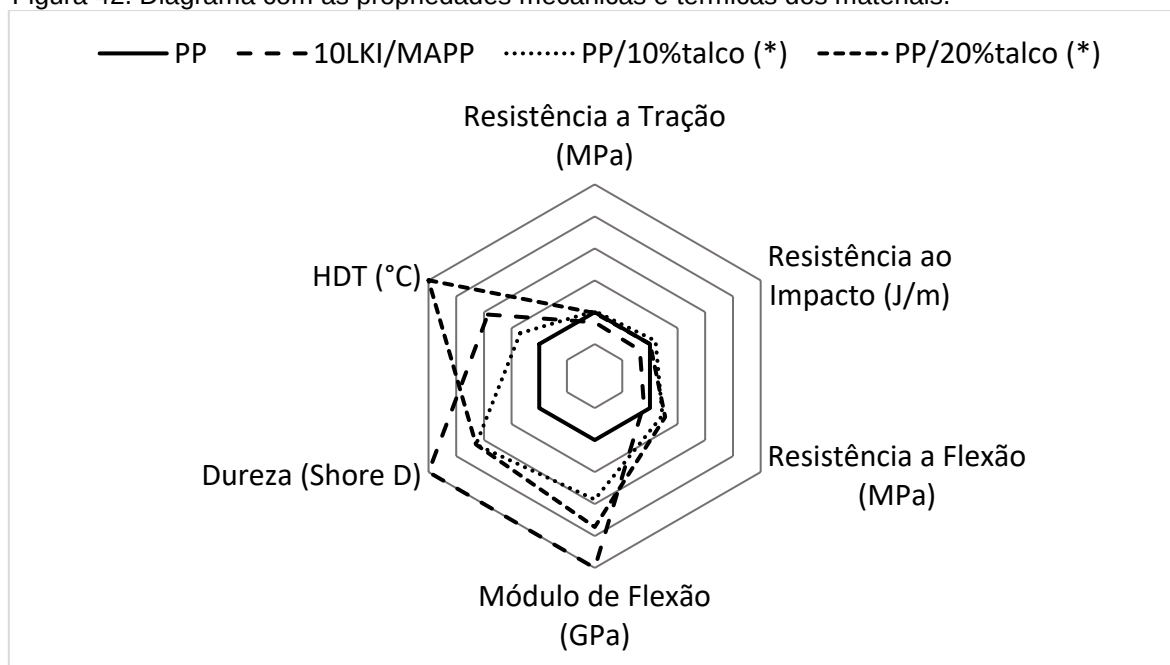


Fonte: Imagem extraída e modificada de Moritomi, 2010.

⁵ Nesta imagem estão representados, por pontos, diferentes compósitos de polipropileno, baseados em lignina: 1) 10LBC 2) 30LBC 3) 50LBC 4) 10LBC/MAPP 5) 30LBC/MAPP 6) 50 LBC/MAPP 7) 10LKI 8) 30LKI 9) 50LKI 10) 10LKI/MAPP 11) 30LKI/MAPP 12) 50LKI/MAPP 13) PP.

Nesse contexto, talco como agente de carga também é amplamente utilizado em compósitos de PP. Observando a Figura 42, é possível notar que a adição de lignina produziu compósitos de alta rigidez e características mecânicas semelhantes a compósitos de matriz de polipropileno e talco como agente de carga. Em relação à resistência à flexão, no entanto, apresentou resultados ligeiramente inferiores aos compósitos de silicatos.

Figura 42. Diagrama com as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais.⁶



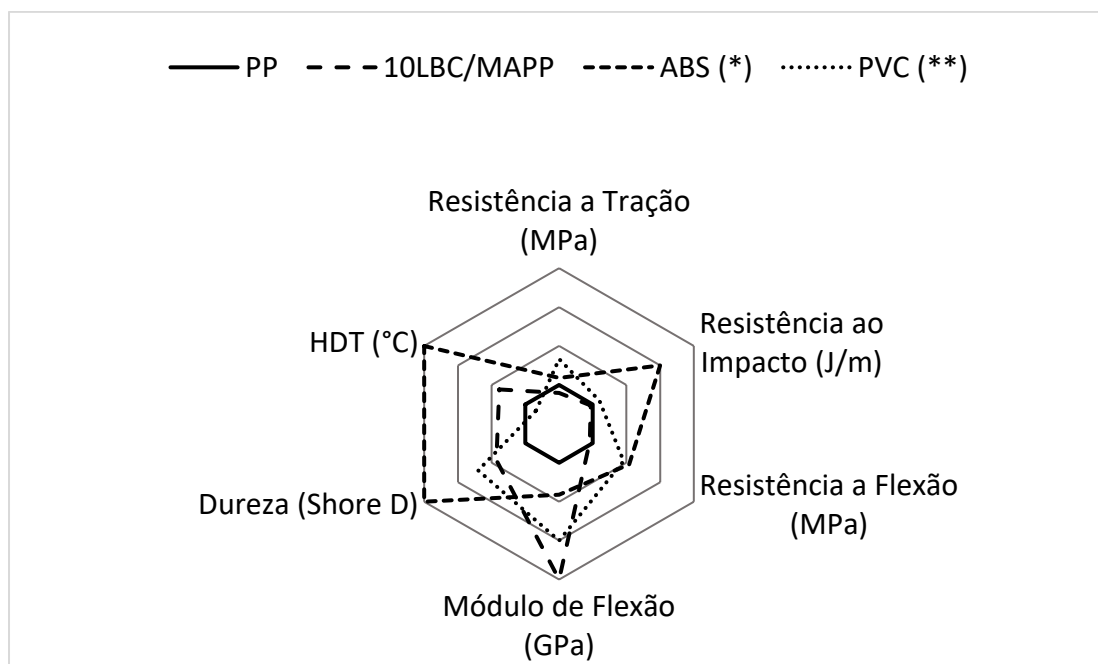
Outra interessante abordagem é a comparação de materiais termoplásticos amorfos com termoplásticos semicristalinos incorporados por agentes de carga. Geralmente, materiais termoplásticos amorfos, como PVC (Policloreto de vinila) e ABS (Acrilonitrila butadieno estireno), são altamente resistentes à flexão e à tração, porém possuem fraca resistência química e à fadiga, além de serem susceptíveis à propagação

⁶ Todas as propriedades estão representadas de forma adimensional, pela razão das propriedades dos materiais pelo polipropileno puro. Exceto o HDT (60°C a 80°C) e a Dureza (70 a 80 Shore D), que possuem unidade de medida, pois representam o range das respectivas unidades.

* <http://www.rtpcompany.com>

de fissuras (WHELAN e CRAFT, 1986). Por outro lado, materiais termoplásticos semicristalinos, como polipropileno, possuem características opostas, pois são menos resistentes. Observando a Figura 43, a adição de lignina confere alta rigidez ao material, porém ainda se mantém distante do desejado quanto à resistência à flexão e, em menor intensidade, à resistência ao impacto e à tração, quando comparados aos termoplásticos amorfos.

Figura 43. Diagrama com as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais.⁷



A rigidez proporcionada pela lignina pode fazer dela um interessante agente de carga, com o objetivo de substituir alguns compostos ambientalmente não amigáveis, como a fibra de vidro (MOHANTY *et al.*, 2002). De acordo com a Figura 44, ficou claro que adição de lignina no compósito tem considerável influência na resistência ao impacto,

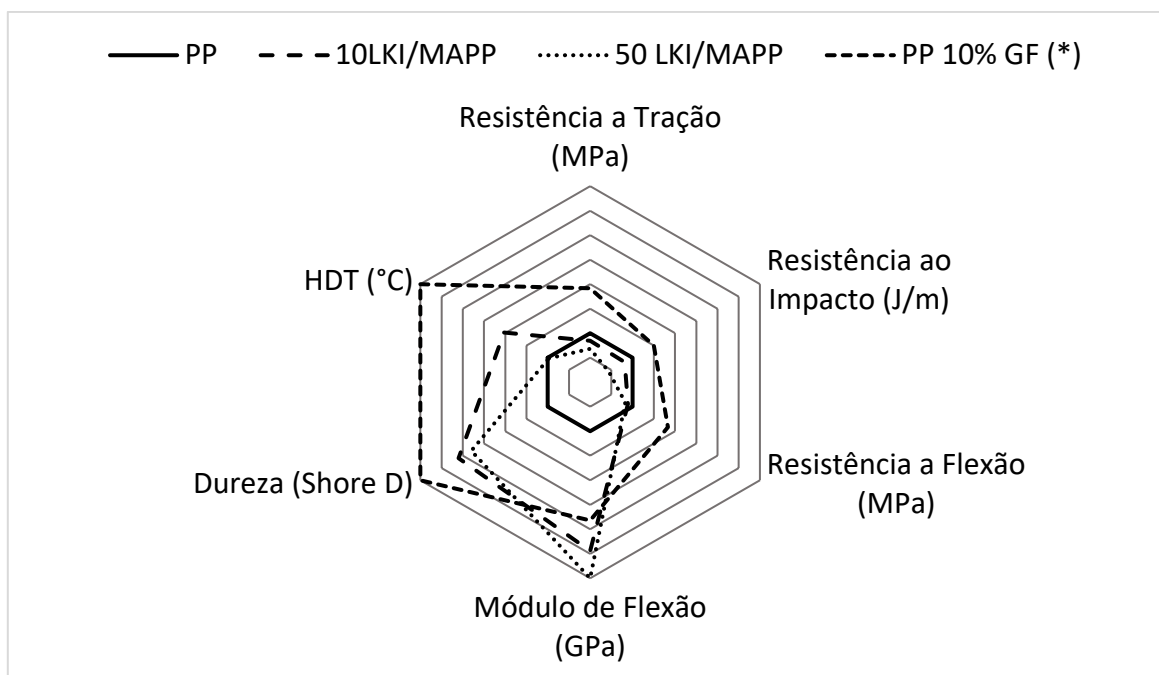
⁷ Todas as propriedades estão representadas de forma adimensional, pela razão das propriedades dos materiais pelo polipropileno puro. Exceto o HDT (60°C a 80°C) e a Dureza (70 a 80 Shore D), que possuem unidade de medida.

* <http://www.rtpcompany.com>

** <https://www.plasticsintl.com>

decrecendo de forma considerável o compósito de 50LKI/MAPP. No entanto, partículas de lignina causaram um aumento significativo na rigidez. O compósito 10LKI/MAPP mostrou rigidez à flexão semelhante ao polipropileno com 10% fibra de vidro (PP 10% GF).

Figura 44. Diagrama com as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais.⁸



⁸ Todos os dados estão representados de forma adimensional, pela razão das propriedades dos materiais pelo polipropileno puro. Exceto HDT (60 °C a 130 °C) e a Dureza (70 a 80 *Shore D*), que possuem unidade de medida.

* <http://www.rtpcompany.com>

CONCLUSÕES

As propriedades de compósitos de polipropileno à base de lignina dependem da concentração desta, bem como da adição de agente compatibilizante para assegurar uma melhor interação entre a lignina e a matriz polimérica. Neste estudo, não houve diferenças significativas entre compósitos de LKI e LBC quanto às características globais dos materiais. De maneira geral, a adição de lignina produz um material ambientalmente amigável, sem perda significativa das características físicas e mecânicas desejadas do PP virgem.

De acordo com os resultados obtidos, os compósitos de polipropileno/lignina e agente compatibilizante apresentaram características similares a compósitos de polipropileno PP carregado com talco, amplamente utilizado em diversos segmentos comerciais. Sendo assim, fica claro que a lignina tem um grande potencial como agente de carga e de reforço em compósitos de PP.

Destacam-se, ainda, o aumento da estabilidade térmica, o aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT), a alta rigidez na flexão e a manutenção da

resistência à flexão em menores concentrações de lignina. Os resultados mostraram que a incorporação de lignina em matriz de polipropileno originou, de maneira geral, compósitos com propriedades adequadas para vários segmentos industriais, especialmente aqueles em que características mecânicas e térmicas são cruciais, tais como a substituição de plásticos de engenharia e polipropileno com cargas minerais.

REFERÊNCIAS

- ACCARDI, D. S. et al. Environmental and safety aspects of integrated biorefineries (IBR) in Italy. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 169–174. 2013.
- ACHYUTHAN, K. E. et al. Supramolecular self-assembled chaos: polyphenolic lignin's barrier to cost-effective lignocellulosic biofuels. **Molecules**, v. 15, n. 12, p. 8641-8688, 2010.
- ADAPA, P.K. et al. Potential Applications of Infrared and Raman Spectromicroscopy for Agricultural Biomass. **Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal**, v. 1, p. 1-25, fev. 2009.
- ADLER, E. Lignin chemistry – past, present and future. **Wood Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 169–218, 1977.
- AGNIHOTRI, S.; DUTT, D.; TYAGI, C. H. Complete characterization of bagasse of early species of *Saccharum officinerum*-Co. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 1197-1214, 2010.
- ALBERSHEIM, P. et al. Plant cell walls. **Garland Publishing**, p. 170-171, 2011.
- ALEXY, P.; KOSIKOVA, B.; PODSTRANSKA, G. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. **Polymer**, v. 41, n. 13, p. 4901-4908, 2000.
- AMIDON, T.E. et al. Commercializing biorefinery technology: A case for the multi-product pathway to a viable biorefinery. **Forests**, v. 2, n. 4, p. 929-947, 2011.
- AMIN, S.; AMIN, M. Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation. **Rev. Adv. Mater. Sci**, v. 29, p. 15-30, 2011.
- ANTES, R.; JOUTSIMO, O. P. Effect of modified cooking on chemical composition of pulps from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 210-226, 2015.

ARAUJO, J. R. et al. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1770-1775, 2008.

AWAL, A.; SAIN, M. Characterization of Soda Hardwood Lignin and the Formation of Lignin Fibers by Melt Spinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, p. 2765-2771, 2013.

AWAL, A.; SAIN, M. Spectroscopic studies and evaluation of thermorheological properties of softwood and hardwood lignin. **J Appl Polym Sci**, v. 63, p. 122-956, 2011.

BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Bba-Bioenergetics**. v. 1767, p. 1073-1101, 2007.

BARZEGARI, M. R. et al. Mechanical and rheological behavior of highly filled polystyrene with lignin. **Polymer Composites**, v. 33, p. 353-361, 2012.

BEIS, S., et al. Fast pyrolysis of lignins. **BioResources**, v. 5, n. 3, p. 1408-1424, 2010.

BIERMANN, C.J. Handbook of pulp and papermaking. **Academic Press**, v. 2, p. 754, 1996.

BODIRLAU, R.; TEACA, C. A.; SPIRIDON, I. Preparation and characterization of composites comprising modified hardwood and wood polymers/poly(vinyl chloride). **Bioresources**, v. 4, p. 1285-1304, 2009.

BOULOC, P.; ALLEGRET, S.; ARNAUD, L. **Hemp: Industrial Production and Uses**. 1. ed. Wallingford: CAB International, 2013. 320 p.

BREBU, M.; TAMMINEN, T.; SPIRIDON, I. Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 104, p. 531–539, 2013.

BRODIN, I. et al. Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production. **Holzforschung**, v. 66, p. 141–147, 2012.

BULA, K. *et al.* A novel functional silica/lignin hybrid material as a potential bio-based polypropylene filler. **Polymer Composites**, v. 36, n. 5, p. 913-922, 2015.

CAMARGO, F. A.; *et al.* Processing and characterization of composites of poly (3hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and lignin from sugar cane bagasse. **J. Compos. Mater**, v. 46, p. 417-425, 2012.

CARRAHER, C. E. **Carraher's polymer chemistry**. 8. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

CARRAHER, C. H.; SPERLING, L. H. **Polymer Applications of Renewable-Resource Materials**. 1. ed. New York: Polymer Science and Technology Series, 1983. 463 p.

CARRION, F. J.; SANES, J.; BERMÚDEZ M. D. Influence of ZnO nanoparticle filler on the properties and wear resistance of polycarbonate. **Wear**, v. 262, n. 11, p. 1504-1510, 2007.

CHANDA, M.; ROY, S. K. **Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications**. 1. ed., CRC Press, 2008. 432 p.

CHEN, R. **New Engineered Materials from Biobased Plastics and Lignin**. 2013. 94 f. Dissertação (Masters of Applied Science in Engineering) – Applied Science in Engineering, The University of Guelph, Guelph. 2013.

CHENG, H.; WANG, L. **Biomass Now - Sustainable Growth and Use: Lignocelluloses Feedstock Biorefinery as Petrorefinery Substitutes**. 2013.

COMPERE, A.L. *et al.* **Evaluation of lignin from Alkaline-pulped Hardwood black liquor**. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, 2005.

CUI, C. *et al.* Toward thermoplastic lignin polymers; Part II: Thermal & polymer characteristics of kraft lignin & derivatives. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 864-886, jan. 2013.

DOGAN, F. **Polypropylene**. 1 ed. InTech, 2012. 512 p.

DOROZHUKIN S.V. Biocomposites and hybrid biomaterials based on calcium orthophosphates. **Biomatter**, v. 1, p. 3-56, 2011.

DUONG, L. D. *et al.* Chemical and rheological characteristics of thermally stable kraft lignin polycondensates analyzed by dielectric properties. **BioResources**, v. 8, p. 4518-4532, 2013.

EPA. Office of Compliance Sector Notebook Project. **Profile of the Pulp and Paper Industry**. 2. ed. Washington, 2002.

ESTEVEZ, B. *et al.* Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR **Maderas, Cienc. Tecnol, Concepción**, v.15, n. 2, ago. 2013.

FARUK, O.; SAIN, M. **Lignin in Polymer Composites**. Toronto, ON: William Andrew, 2015. 350 p.

FOX S. C.; MCDONALD A.G. Chemical and thermal characterization of three industrial 41 lignins and their corresponding lignin esters. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 990-1009, 2010.

GORDOBIL, O. *et al.* Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 46-53, 2015.

GOSSELINK, R.J. *et al.* Co-ordination network for lignin – standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). **Ind. Crop. Prod**, v. 20, p. 121–129, 2004.

GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.J. Chemical pulping–papermaking science and technology. **Fapet Oy**, v. 6, n. 2, p. 38-101, 1999.

HAMAGUCHI, M.; CARDOSO, M.; VAKKILAINEN, E. Alternative Technologies for biofuels production in kraft pulp mills – potential and prospects. **Energies**, v. 5, n. 7, p. 2288-2309, 2012

HIGUCHI, T. **Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components**: Biosynthesis of lignin. 1. ed. New York: Academic Press, 1985. 160 p.

HILLIG, É. *et al.* Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira. **Revista Árvore**, v. 32, n. 2, p. 299-310, 2008.

HOLTMAN, K. M. HOLTMAN, K. M. **An investigation of the milled wood lignin isolation procedure by solution and solid-state NMR spectroscopy**. 2003. f. 193. Tese (Ph.D. Wood and Paper Science) – Faculty of North Carolina State University, North Carolina State University, Raleigh, 2003.

HU, L.; STEVANOVIC, T.; RODRIGUE, D. Compatibilization of kraft lignin-polyethylene composites using unreactive compatibilizers. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 131, 2014.

HU, L.; STEVANOVIC, T.; RODRIGUE, D. Unmodified and esterified Kraft lignin-filled polyethylene composites: Compatibilization by freeradical grafting. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 132, 2015.

JESUS, L.C.C. *et al.* Propriedades mecânicas de compósitos de poliestireno reforçado com celulose de bagaço de cana. **Revista Interdisciplinar de Pesquisa em Engenharia**, v. 1, n. 1, p.1-14, 2015.

JIANG, L., F. *et al.* Reinforcing and toughening effects of bamboo pulp fiber on poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fiber composites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 2. p. 572-577, 2010.

JOHN, M.J.; ANANDJIWALA, R.D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fibre-reinforced composites. **Polym. Campos**, v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008.

Karger-Kocsis, J. Polypropylene structure, blends and composites. **Springer Science & Business Media**, v. 3, 2012.

KIM, M.; DAY, D. F. Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 38, n. 7, p. 803–807, 2011.

KRETCHMANN, D.E. Velcro mechanics in wood. **Nature Materials**, v. 2, p. 775-6, 2003.

KUMAR, M. N. S. *et al.* Lignin and its applications with polymers. **J Biobased Mater Bioenergy**, v. 3, n. 1, p. 1-24, 2009.

KUMAR, J.; REETU, S.; TEWARI, L. Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. **Biotech**, v. 3, p. 1–17, 2014

KUO, M. L. *et al.* Applications of infrared photoacoustic spectroscopy for wood samples. **Wood and Fiber Science**, v. 20, n. 1, p. 132-145, 1988.

LANGE, H., DECINA, S., CRESTINI C. Oxidative upgrade of lignin - recent routes reviewed. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1151-1173, 2013.

LEÃO, A.L., CARVALHO, F.X., FROLLINI, E. Lignocellulose-Plastics Composites, plastic composite. **Periódico, USP & UNESP**, p. 118 - 132, 1997.

LEE, B., *et al.* Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 15, p. 2573-2579, 2009.

LINDBERG, J. J.; KUUSELA, T. A.; LEVON, K. Specialty Polymers from Lignin. **ACS Symposium Series**, v. 397, p. 190-204, 1989.

LISPERGUER, J.; NÚÑEZ, C. P.; PÉREZ-GUERRERO. Structure and thermal properties of maleated lignin-recycled polystyrene composites. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 3, p. 1842-1845, 2013.

LIU, Q. *et al.* Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 1, p. 170-177, 2008.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial application of lignin: A Sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 39-48, 2002.

LUO, F. *et al.* Effects of compatibilizers on the mechanical properties of low density polyethylene/lignin blends. **Chin. J. Polym**, v. 27, p. 833, 2009.

LUO, J. *et al.* Lignin recovered from the near-neutral hemicellulose extraction process as a precursor for carbon fiber, **Biosources**, v. 6, p. 4566-4593, 2011.

MIKKOLA, J. P., *et al.* The biorefinery and green chemistry. **Ionic Liquids in the Biorefinery Concept: Challenges and Perspectives**. p. 1-37, 2015.

MOHANTY, A. K. *et al.* Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 19-26, 2002.

MOHANTY, A. K. *et al.* Natural fibers, biopolymers, and biocomposites: an introduction. **CRC Press-Taylor & Francis Group**, 2005.

MORANDIM-GIANNETTI, A. *et al.* Lignin as additive in polypropylene/coir composites: thermal, mechanical and morphological properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 4, p. 2563–2568, 2012.

MORITOMI, S. Polypropylene compounds for automotive applications. **R&D report**. p. 1-16, 2010.

MYBURG, A. A; SEDEROFF, R. R. Xylem Structure and Function. **Encyclopedia of Life Sciences**. p. 1-9. 2001.

ORÉFICE, R. L.; HENCH, L. L.; BRENNAN, A. B. Effect of particle morphology on the mechanical and thermo-mechanical behavior of polymer composites. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 23, n. 1, p. 1-8, 2001.

PANDEY, C; SOCCOL R; MITCHELL, D. New developments in solid state fermentation. **Process Biochem**, v. 35, p. 1153-1169, 2000.

PINTO, P.C.; EVTUGUIN, D.V.; NETO; C. P. Chemical composition and structural features of the macromolecular components of plantation *Acacia mangium* wood. **J. Agric. Food Chem**, v. 53, p. 7856- 7862, 2005.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded**. 2. ed. New York: CRC Press, 2003. 1036 p.

PLĂVĂNESCU, S. Biodegradable composite materials – arboform: a review. **International Journal of Modern Manufacturing Technologies**, v. 6, n. 2, p. 2014.

PRAMANIK, B. *et al.* Indirect tensile characterization of graphite platelet reinforced vinyl ester nanocomposites at high-strain rate. **Open Journal of Composite Materials (OJCM)**, v. 4, p. 201-214, 2014.

QUIRINO, R. L.; GARRISON, T. F.; KESSLER M. R. Matrices from vegetable oils, cashew nut shell liquid, and other relevant systems for biocomposite applications. **Green Chemistry**, 2014.

RAGAUSKAS, A. J. *et al.* Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, n. 6185, May. 2014.

REYES-RIVERA, J. *et al.* Wood chemical composition in species of cactaceae: the relationship between lignification and stem morphology. **PLoS ONE**, v. 10, n. 4, 2015.

RONG, M. Z. *et al.* The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 10, p. 1437-1447, 2001.

ROSAS, J. M. *et al.* Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin. **Front. Mater**, v. 1, n. 29, p. 1-17, 2014.

RUSU, M.; TUDORACHI, N. Biodegradable composite materials based on polyethylene and natural polymers. I. Mechanical and thermal properties. **J. Polym. Eng.**, v. 19, n. 5, p. 355–369, 1999.

SABA, N.; TAHIR, P. M.; JAWAID, M. A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composites. **Polymers**, v. 6, n. 8, p. 2247–2273, 2014.

SAHOO, S.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Effect of compatibilizer and fillers on the properties of injection molded lignin-based hybrid green composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p 4110-4121, 2013.

SAHOO, S.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 11, p.1710-1718, 2011.

SAILAJA, R. R. N.; DEEPTHI, M. V. Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin. **Materials and Design**, v. 31, n. 9, p. 4369-4379, 2010.

SAMENI, J. *et al.* Thermal characteristics of lignin residue from industrial processes. **Bioresources**, v. 9, p. 725-737, 2014.

SCHEIRS, J. **A Guide to Polymeric Geomembranes: A Practical Approach**. West Sussex, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2009. 596 p.

SCHELL, D. J. *et al.* A bioethanol process development unit: initial operating experiences and results with a corn fiber feedstock. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 2, p. 179-188, 2004.

SCOTT, G. **Degradable Polymers – Principles and Applications**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.

SENA-MARTINS, G.; ALMEIDA-VARA, E.; DUARTE, J.C. Eco-friendly new products from enzymatically modified industrial lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 27, n. 2, p. 189–195, 2008.

SETUA, D. K. *et al.* Lignin reinforced rubber composites. **Polym Compos**, v. 21, p. 988–95, 2000.

SHANKS R. A.; KONG I. General Purpose Elastomers: Structure, Chemistry, Physics and Performance. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, v. 11, p.11-45, 2013.

SINGH, S., *et al.* Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 5, p.875-886, 2008.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp: Chemical pulping**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v. 1, p. 1348.

SJÖDAHL, R. **Some aspects on the effects of dissolved wood components in kraft pulping**. 2006. 65 f. Tese (Doctor) – Department of Fiber and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2006.

SOMESHWAR, A. V.; PINKERFON, J. E. Air Pollution Engineering Manual. **Van Norstand Reinhold**, p. 835-851, 1992.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**, v. 27, n. 2, p. 202–207, 2008.

STIUBIANU, G. *et al.* Polysiloxane-lignin composites. **Journal of Applied Polymer science**, v. 113, n. 4, p. 2313-2321, 2009.

SUN, R. C.; TOMKINSON, J.; GRIFFITHS, S. Fractional and physical-chemical analysis of soda-AQ lignin by successive extraction with organic solvents from oil palm EFB fiber. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 5, p. 531-547, 2000.

TEJADO, A. *et al.* Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655-1663, 2007.

THAKUR, V. K. *et al.* Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review. **ACS Sustain Chem Eng**, v. 2, p. 1072–1092, 2014.

THIELEMANS, W.; WOOL, R. P. Kraft Lignin as fiber treatment for natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v. 26, n. 5, p. 695-705, 2005.

TORIZ, G.; DENES, F.; R. A. YOUNG. Lignin-polypropylene composites. Part 1: composites from unmodified lignin and polypropylene. **Polymer Composites**, v. 23, n. 5, p. 806-811, 2002.

VIRMOND, E. *et al.* Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 197-229, 2013.

WAGNER, A. *et al.* Syringyl lignin production in conifers: proof of concept in a Pine tracheary element system. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 112, n. 19, p. 6218–6223, 2015.

WANG, L. *et al.* Mechanical properties of dental restorative materials: relative contribution of laboratory tests. **Journal of Applied Oral Science**, v. 11, n. 3, p. 1678-7757, 2003.

WEIHUA, K. *et al.* Effect of lignin particles as a nucleating agent on crystallization of poly (3-hydroxybutyrate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 6, p. 2466-2474, 2004.

WERHAN, H. **A Process for the Complete Valorization of Lignin into Aromatic Chemicals Based on Acidic Oxidation**. 2013. 215 f. Tese (Doctor of Sciences) – ETH Zurich, Zurich, 2013

WHELAN, A.; CRAFT, J. L. Developments in plastics technology, v. 3, 1986.

WONG, P. M. H.; WANG, Y. C. An experimental study of pultruded glass fibre reinforced plastics channel columns at elevated temperatures. **Composite Structures**, v. 81, n. 1, p. 84-95, 2007.

XANTHOS, M. Polymers and polymer composites. In: Xanthos, M. (ed), Functional fillers for plastics. Second. **WILEY VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, n. 1, p. 9-14, 2010.

XU, C. *et al.* Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. **Chem. Soc. Rev**, v. 43, n. 22, 2014.

YAMADA, K.; THUMSORN, S. Effectiveness of Talc Filler on Thermal Resistance of Recycled PET Blends. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, 2013.

Iyer, K. A.; Torkelson, J. M. Sustainable green hybrids of polyolefins and lignin yield major improvements in mechanical properties when prepared via solid-state shear pulverization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 3, n. 5, p. 959-968. 2015.

ZEMEK, J. *et al.* Antibiotic properties of lignin components. **Folia Microbiol**, Praga, v. 24, n. 6, p. 483-486, 1979.

ZHOUA, Y. *et al.* Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites. **Materials Science and Technology**, v. 402, n. 1-2, p. 109-117, abr. 2005.