

INFLUÊNCIA DO TIPO DE LIGNINA NA CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM FIBRA NATURAL

| ID 18851 |

**1Ana Miyuki Sasamori, 2Pamela Galera Prestes Pires, 3Alessandra Luiza de Lemos,
4Ruth Marlene Campomanes Santana**

1Universidade Federal do Rio Grande do Sul / Artecola Química, e-mail: amsasamori@gmail.com;

2Artecola Química, e-mail: pamela.prestes@artecola.com.br; 3Artecola Química, e-mail:

alessandra.lemos@artecola.com.br; 4Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e-mail:

ruth.santana@ufrgs.br

Palavras-chave: lignina; fibras naturais; embalagens pós-consumo.

Resumo

O uso de matérias-primas recicladas e de fontes renováveis faz-se necessário tanto para o desenvolvimento econômico, social, ambiental quanto tecnológico. Nesse sentido, esse trabalho consiste no estudo da influência de 2 tipos de ligninas (uma derivada de pinus e denominada como Lig I e outra de eucalipto, denominada Lig II) na caracterização de compósitos poliméricos com polietileno de baixa densidade reciclado (r-PEBD-Al) e farinha de madeira (FM), na proporção 70% e 30% em massa de matriz/reforço, respectivamente. O r-PEBD-Al é oriundo das embalagens pós-consumo Tetra Pak. Os compósitos foram processados em extrusora de laboratório dupla rosca co-rotante. Os resultados de MFI indicaram que ambas as ligninas apresentaram potencial uso como agente de fluxo para os compósitos de r-PEBD-Al/FM, com 41% e 13% de aumento para Lig I e Lig II, respectivamente, em relação ao compósito 0 sem lignina (referência). As propriedades mecânicas evidenciaram que a origem da lignina influencia no desempenho dos compósitos, sendo que a Lig I, que é derivada de pinus, mesma fonte que a farinha de madeira apresentou uso potencial como agente de acoplamento. Os resultados se mostraram favoráveis para um reaproveitamento mais nobre para as embalagens pós-consumo e o subproduto lignina.

Introdução

O desenvolvimento acelerado das indústrias e a integração das economias em todo o planeta permitiu um aumento expressivo da circulação de pessoas, de mercadorias, promovendo o uso intensivo e não sustentável dos recursos naturais. A pandemia do Covid-19 surge como uma crise sanitária e humanitária, trazendo à tona diversos problemas, principalmente os de cunho ambiental, social e econômico (LIMA, *et al.*; 2020; LEE, TRIMI, 2021). Diante desse cenário global de instabilidade econômica, as empresas têm concentrado seus esforços na contenção de despesas, redução de custos e geração de novos negócios. As mudanças estão ocorrendo em escalas e velocidades antes não vistas. Assim, o desenvolvimento sustentável e a inovação têm um papel fundamental na superação dessas dificuldades, uma vez que muitos recursos naturais serão limitados no futuro (ANUGWON, *et al.*, 2019; LEE, TRIMI, 2021). Integrar a economia circular de modo a promover o uso inteligente dos recursos e a eliminação de resíduos são um dos desafios da atualidade e uma das exigências da sustentabilidade. A otimização de sistemas ambientais para que se possa reduzir a desigualdade é primordial para o desenvolvimento sustentável (MA, 2018; PLATNIEKS, *et al.*, 2020; POZO, 2020).

O uso de fibras vegetais como material de reforço em compósitos poliméricos vem crescendo devido ao seu baixo custo, baixa densidade e peso, baixo impacto ambiental, além de envolver aspectos socioambientais importantes quando comparados às fibras sintéticas. A possibilidade de substituição, mesmo que parcial, de derivados fósseis por materiais de fontes renováveis representa uma nova abordagem no desenvolvimento de materiais, sendo hoje uma alternativa viável devido ao crescente interesse por produtos com menor impacto ambiental. No entanto, as fibras naturais de origem vegetal apresentam algumas desvantagens como baixa estabilidade dimensional, baixa interação química entre as interfaces reforço/matriz, sendo essa um dos grandes desafios em compósitos reforçados com fibras vegetais e consequentemente resultando em menores propriedades mecânicas e térmicas quando comparadas com as fibras sintéticas (CESARIANO, *et al.*, 2019; GUILHEN, *et al.*; 2017; KORDKHEILI, PIZZI, 2020; LEMOS, *et al.*; 2017).

As embalagens Tetra Pak são amplamente utilizadas em todo o mundo devido à conveniência na conservação de alimentos frescos, com estabilidade de prateleira e sem perdas de propriedades. Entretanto, reciclar esse tipo de embalagem é um pouco complexo e requer plantas de processamento especiais, em função de sua composição: papelão (75%), polietileno de baixa densidade (20%) e alumínio (5%). O papelão é separado do polietileno e do alumínio e cada material pode ser reaproveitado em diferentes aplicações (PLATNIEKS, *et al.*, 2020; ROBERTSON, 2021). De acordo com a empresa Tetra Pak, em 2019, mais de 190 bilhões de embalagens Tetra Pak foram

fornecidas para mais de 160 países, sendo que desse montante apenas aproximadamente 26% das embalagens foram recicladas pela Tetra Pak (GEORGIPOULOU, *et al.*, 2021). O restante das embalagens têm como destino final o lixo, resultando em sérios problemas de desperdícios de recursos e poluição ambiental. Desse modo, a integração destes resíduos na cadeia circular de matérias-primas é de suma importância para a economia das cidades como também do meio ambiente (MA, 2018; PLATNIEKS, *et al.*, 2020).

De acordo com Kordkheili e Pizzi (2020), a indústria de papel e celulose gera anualmente mais de 50 milhões de toneladas de lignina. A lignina é um recurso renovável, considerado o segundo polímero natural mais abundante, mas grande parte ainda é descartada como resíduo ou como fonte de energia produzida pela indústria papeleira (ANUGWON, *et al.*, 2019; KORDKHEILI, PIZZI, 2020; SAKAI, *et al.*; 2018; YAN, *et al.*, 2021). Devido à sua estrutura complexa, que contém grupos polares e apolares, diversos estudos têm investigado aplicações mais nobres para a lignina, tais como uso em biomateriais, adesivos e agente de acoplamento em compósitos poliméricos com fibra de madeira ou agente de fluxo em blendas poliméricas de polipropileno ou polietileno com lignina (ALEXY, *et al.*, 2000; KORDKHEILI, PIZZI, 2020).

Deste modo, visando o reaproveitamento dos recursos disponíveis de forma mais eficaz através da economia circular, do desenvolvimento sustentável e da inovação, o objetivo principal do presente estudo foi avaliar a influência de dois tipos de ligninas na caracterização de compósitos de polietileno de baixa densidade reciclado com farinha de madeira.

Materiais

Os materiais utilizados na confecção dos compósitos avaliados nesse estudo foram:

- farinha de madeira (FM): da espécie *Pinus Elliotti* com granulometria de 35 a 325 mesh, com maior concentração granulométrica na faixa de 35 e 60 mesh e 7% de umidade, utilizada como reforço;
- polietileno de baixa densidade reciclado (r-PEBD-Al): oriundo das embalagens cartonadas pós-consumo da Tetra Pak e que contém aproximadamente 80% de polietileno e 20% de alumínio, de acordo com dados da literatura, utilizado como matriz;
- 2 tipos de ligninas: ambas obtidas pelo processo kraft, sendo uma derivada de pinus, denominada aqui como lignina do tipo I (Lig I) e a outra derivada de eucalipto, denominada como lignina do tipo II (Lig II). Ambas as ligninas utilizadas nesse trabalho são subprodutos da indústria de papel e celulose.

Processamento

Os compósitos r-PEBD-Al/FM foram processados em uma extrusora dupla rosca co-rotante de laboratório (modelo CDR 22 e L/D = 40) da Extrusão Brasil. Os compósitos foram preparados com 30% em massa de FM em relação à matriz. Os compósitos foram denominados de acordo com a adição de lignina: 0 (referencial sem lignina), Lig I (5% em massa da lignina do tipo I) e Lig II (5% em massa da lignina do tipo II). Na Tabela 3, pode-se verificar a identificação dos compósitos e as composições utilizadas. O perfil de temperatura utilizado no processo de extrusão foi de 70°C, 100°C, 120°C, 140°C, 150°C e 160°C (da alimentação ao cabeçote de saída), com velocidade de rotação entre 55 a 65 RPM. Os compósitos foram processados no formato de lâminas e, após, foram moldados por compressão térmica em prensa da marca Hidraumak, utilizando um molde metálico de 20 x 20 cm de dimensão, sendo pré-aquecidos por 1 min a 160°C seguidos de 20 s de prensagem com pressão de 50 kgf/cm². Posteriormente, foram resfriados em prensa com temperatura ambiente (Eletrovale) e pressão de 5 kgf/cm² durante 20 s.

Tabela 3: Compósitos r-PEBD-Al/FM e suas composições.

Compósitos	Componentes			
	FM (%)	r-PEBD-Al (%)	Lig I (%)	Lig II (%)
0	30,0	70,0	-	-
Lig I	28,5	66,5	5,0	-
Lig II	28,5	66,5	-	5,0

Caracterização

Os compósitos foram caracterizados conforme os seguintes ensaios:

- índice de fluidez do fundido (MFI): realizados no equipamento Ceast Melt Flow Junior, de acordo com a norma ASTM D1238:2020. As condições de 190°C/2,16 kg foram utilizadas, com pré-aquecimento e tempo de corte de 300 s e 15 s, respectivamente;
- tração: executados conforme recomendações da ISO 527-1:2019, utilizando uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 500 BF com célula de carga de 500 kgf e velocidade de 50 mm/min;
- resistência ao impacto Charpy: realizado com base na norma ISO 179:2010, utilizando equipamento Ceast Resil 5.5, com martelo de 0,5 J e velocidade de 3,60 m/s.
- densidade: determinada pelo princípio de Arquimedes utilizando uma balança de precisão com água destilada, como recomendado pela ASTM D 792:2020;

- temperatura de deflexão térmica (HDT): realizado em equipamento Ceast Vicat/HDT Junior modelo 6910, baseado na norma ISO 75:2020;
- análise estatística de variância (ANOVA): todos os resultados obtidos foram analisados estatisticamente por ANOVA e complementados pelo teste de Tukey, utilizando o software livre PAST, versão 4.06b.

Resultados e Discussão

Índice de fluidez

Na Figura 4 são mostrados os resultados do índice de fluidez (MFI) do r-PEBD-Al e dos compósitos obtidos. A amostra r-PEBD-Al apresentou MFI maior quando comparado aos compósitos 0, Lig I e Lig II, o que já era esperado, uma vez que a presença de FM altera a reologia do material, dificultando o movimento das cadeias poliméricas e reduzindo a capacidade de fluxo dos compósitos (CARVALHO, *et al.*, 2020; CERQUEIRA, 2006). Ainda, de acordo com a Figura 4, verifica-se que a Lig I foi a que apresentou maior resultado de MFI (41% em relação ao compósito 0) seguida da Lig II (13% em relação ao compósito 0), confirmando que a presença da lignina influencia no comportamento reológico do compósito e pode estar atuando como agente de fluxo, conforme Alexy *et al.* (2000).

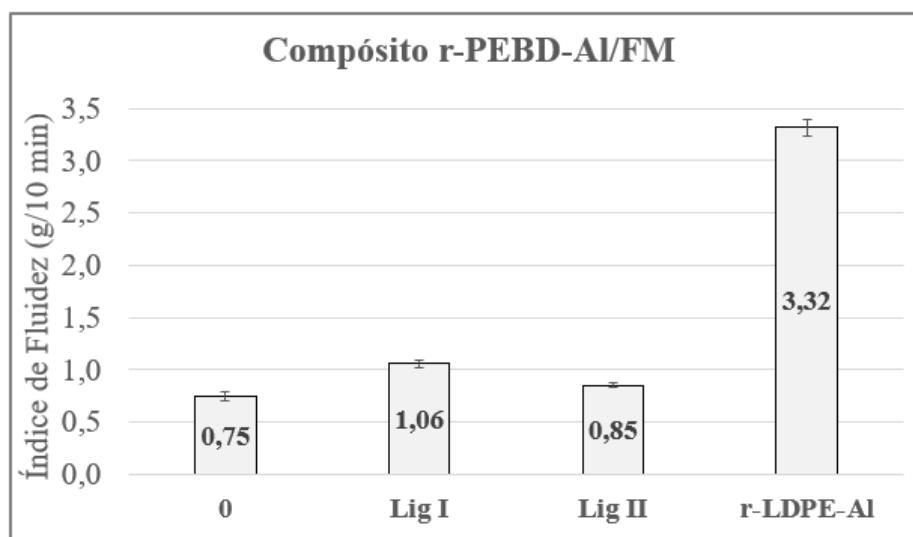


Figura 4: MFI do r-LDPE-Al e dos compósitos.

A Figura 5 apresenta imagens fotográficas das lâminas de compósitos na saída da matriz da extrusora e, como pode-se observar, os compósitos Lig I e Lig II aparentam maior fluência pela presença de “rugos” nas lâminas quando comparadas ao compósito 0, resultados que corroboram

com os valores de MFI encontrados, além de um sutil amarelamento quando comparado ao compósito sem lignina. A análise estatística mostrou que os valores de MFI de todos os compósitos apresentaram diferenças significativas entre si.

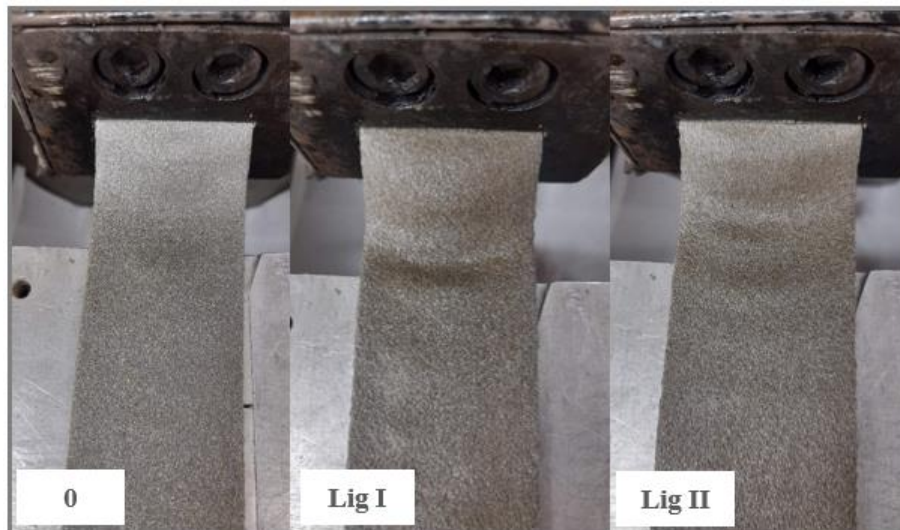


Figura 5: Lâminas dos compósitos na saída da matriz da extrusora.

Propriedades de Tração

Na Figura 6 é apresentado o módulo elástico dos compósitos, onde é possível observar que os compósitos 0 e Lig I não apresentaram diferenças significativas entre si enquanto verifica-se um decréscimo de 27,02% no módulo elástico para o Lig II em relação ao compósito 0.

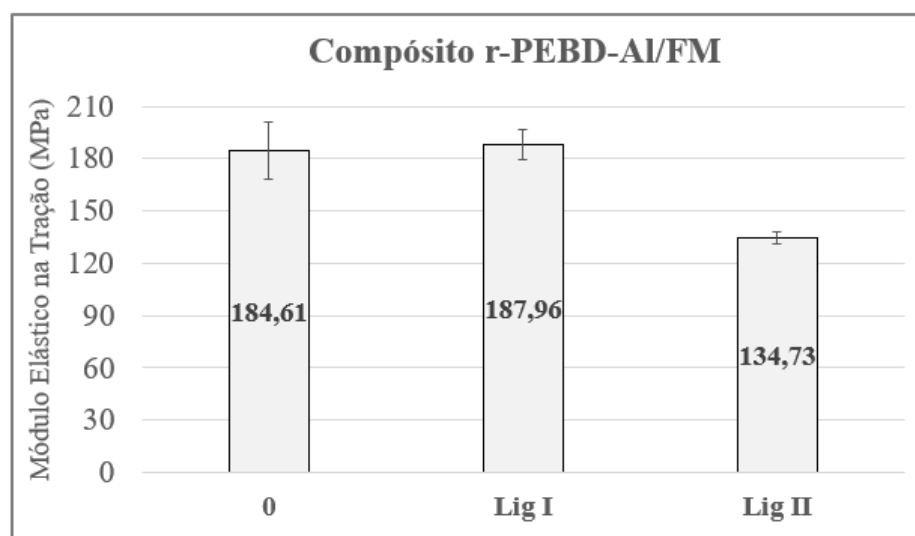


Figura 6: Módulo elástico dos compósitos avaliados.

A Figura 7 mostra a resistência à tração na ruptura dos compósitos avaliados. O compósito Lig I apresentou diferença significativa em relação ao compósito 0. Já o compósito Lig II não apresentou diferença significativa em relação à 0. De acordo com Miléo (2015), a resistência à tração é fortemente dependente da compatibilidade entre a fibra e a matriz, enquanto que o módulo de elasticidade é mais influenciado pela impregnação das fibras na matriz. Assim, a lignina I pode ter auxiliado na interação fibra/matriz do compósito Lig I, conforme observado por Anugwom *et al.* (2019), onde a presença de lignina mostrou-se promissora na substituição do agente compatibilizante apresentando valores superiores de resistência à tração. O mesmo não ocorreu com a lignina II, que apresentou valor de resistência à tração estatisticamente igual ao compósito sem lignina (compósito 0) e módulo de elasticidade inferior aos demais compósitos. Acredita-se que esses resultados tenham sido influenciados pelas fontes das ligninas, uma vez que a lignina I é derivada de pinus assim como a FM, apresentando uma melhor interação do que a lignina II que é derivada de eucalipto.

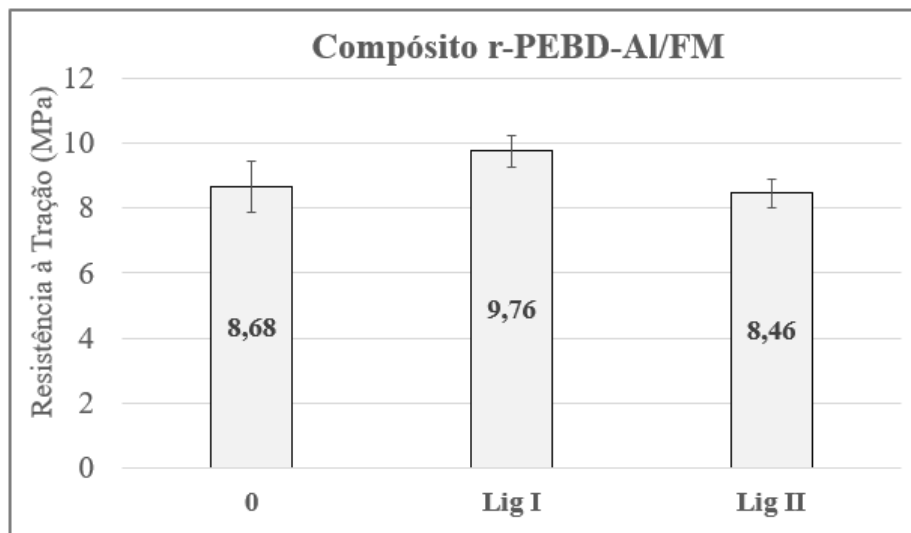


Figura 7: Resistência à tração na ruptura dos compósitos avaliados.

A Figura 8 apresenta o alongamento na ruptura dos compósitos avaliados. Os compósitos 0, Lig I e Lig II apresentaram valores distintos entre si. Os resultados encontrados para alongamento dos compósitos estão condizentes com os dados encontrados na literatura, onde compósitos com maiores módulos de elasticidade apresentam menores valores de alongamento na ruptura (JESUS, *et al.*, 2015; PETROUDY, 2017). Assim, o compósito Lig II foi o que apresentou maior valor de alongamento, como previsto, uma vez que foi o que apresentou menor módulo elástico.

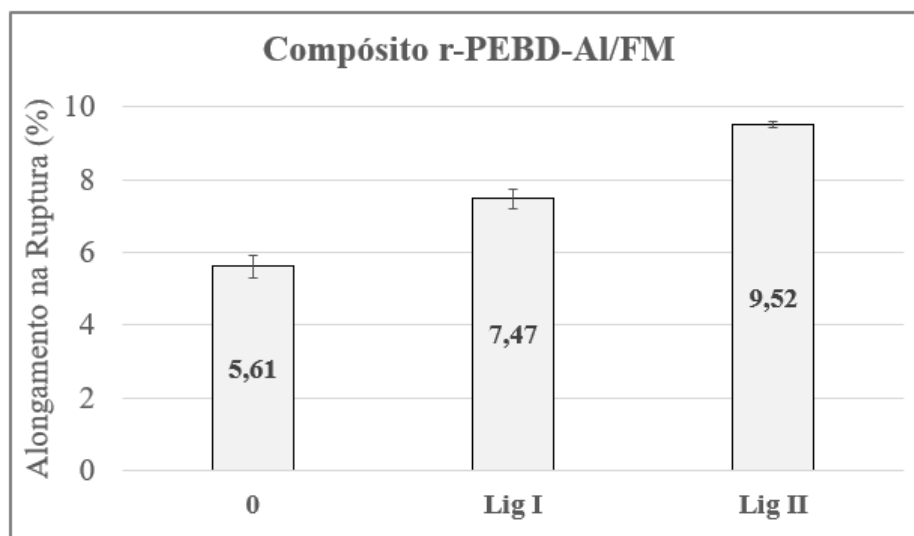


Figura 8: Alongamento na ruptura dos compósitos avaliados.

Na Figura 9 pode-se verificar os resultados de tenacidade dos compósitos estudados. O compósito 0 apresentou diferença significativa em relação à Lig I e Lig II. Os compósitos Lig I e Lig II não apresentaram diferenças significativas entre si e mostraram valores superiores ao compósito 0. Segundo Cândido *et al.* (2012) a capacidade de absorção de energia e tenacidade do compósito são otimizadas pelos mecanismos de molhabilidade e adesão fibra/matriz. Assim, o aumento de aproximadamente 38% e 27% na tenacidade para a Lig I e Lig II, respectivamente, em relação à 0 poderia indicar uma melhoria na adesão fibra/matriz nesses compósitos causada pelas ligninas que poderiam estar atuando como agente de acoplamento.

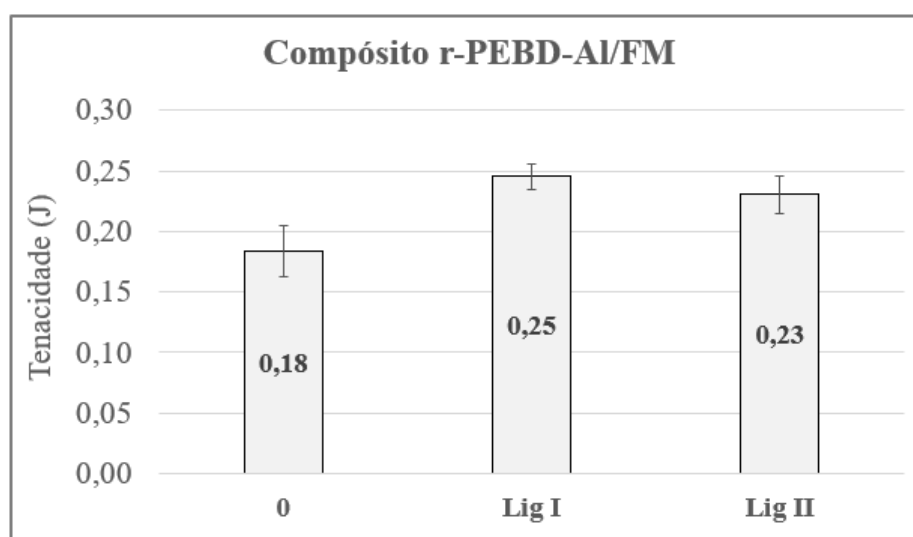


Figura 9: Tenacidade dos compósitos avaliados.

Resistência ao Impacto

Na Figura 10, verifica-se que, em relação ao resultado de resistência ao Impacto Charpy, o compósito 0 não apresentou diferença estatisticamente significativa em relação à Lig I e Lig II, porém entre as Lig I e Lig II verificou-se que a Lig II foi inferior em relação à Lig I. Segundo Carvalho *et al.* (2020), a pobre distribuição da fase reforço na matriz pode ocasionar aglomerados que atuam como concentradores de tensão, formando fissuras que reduzem a energia absorvida no ensaio de impacto. As letras em itálico de cada coluna do gráfico representam o teste de Tukey.

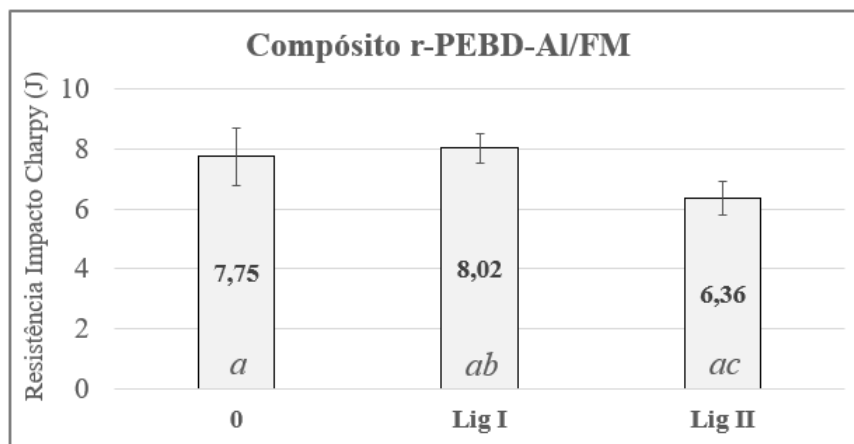


Figura 10: Resistência ao impacto Charpy dos compósitos avaliados.

Densidade

Na Figura 8 são apresentados os resultados de densidade dos compósitos avaliados. Com base no valor encontrado de densidade para os compósitos, verifica-se que a Lig II foi a que apresentou maior densidade, o que poderia justificar a ocorrência de aglomerados e seu menor valor para a resistência ao impacto. Ainda, conforme a Figura 11 os compósitos 0 e Lig I não apresentaram valores estatisticamente distintos entre si.

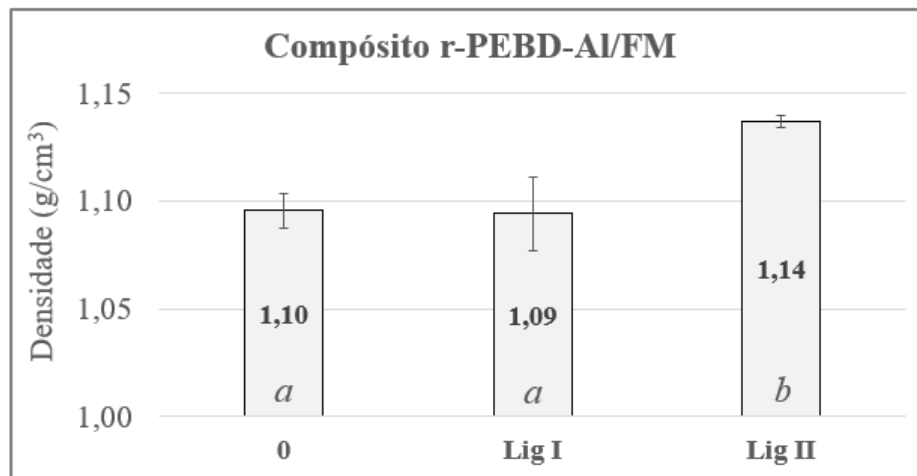


Figura 11: Densidade dos compósitos avaliados.

Temperatura de Deflexão Térmica

Na Figura 12 é apresentado os resultados de temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos. Conforme Jesus *et al.* (2019), a HDT representa a temperatura máxima que um material submetido a um determinado esforço permanece sem sofrer deformação, sendo portanto um importante ensaio em compósitos, pois a partir dele determina-se a temperatura máxima de trabalho. Assim, conforme resultados da Figura 12 e pelas análises estatísticas, verificou-se que os compósitos Lig I e Lig II não apresentaram diferenças estatisticamente significativas quando comparadas entre si e ao compósito referencial 0. Desse modo, a substituição de 5% em massa de polímero de fonte petroquímica por um polímero natural não afeta as propriedades térmicas do compósito final.

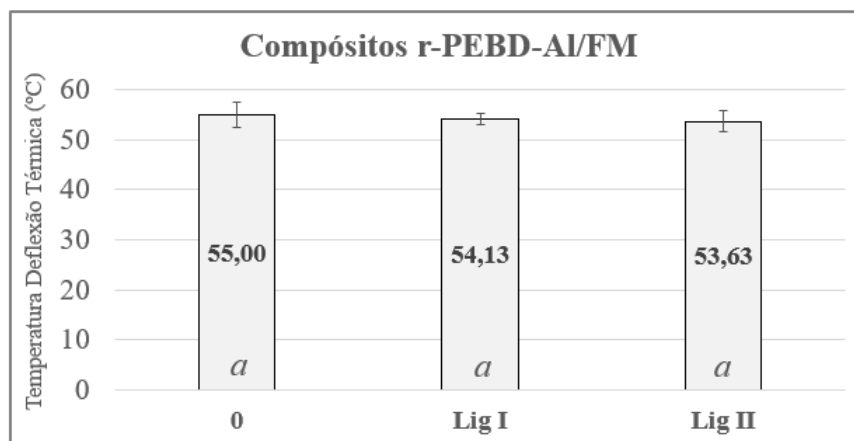


Figura 12: Temperatura de deflexão térmica dos compósitos avaliados.

Considerações finais

As amostras de ligninas I e II mostraram-se promissoras como modificadores reológicos em compósitos r-PEBD-Al/FM (70/30 fração mássica), como verificado nos ensaios de MFI. A lignina I pode ter atuado como agente compatibilizante, possibilitando uma melhora na adesão fibra/matriz justificadas pelos resultados superiores para os ensaios mecânicos no compósito Lig I quando comparados aos compósitos Lig II e 0. Isso muito provavelmente deve-se devido sua origem ser a mesma da FM – pinus.

Considerando o viés da sustentabilidade, foi possível substituir uma parcela de material de fonte petroquímica, mesma que de origem reciclada, por um resíduo de fonte vegetal e sem perdas significativas de propriedades. Além disso, as embalagens pós-consumo r-PEBD-Al têm sua aplicação restringida devido a presença de alumínio que atua como carga, dificultando o processo. O uso da lignina como agente de fluxo poderia tornar-se uma alternativa econômica e sustentável para um reaproveitamento mais eficiente dessas embalagens pós-consumo, além de oportunizar um uso mais nobre para o subproduto lignina.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Arteccla Química e ao Lapol (UFRGS) pelas matérias-primas, ensaios realizados, estruturas de laboratórios e equipamentos disponibilizados.

Referências Bibliográficas

- Alexy, P.; Kosíková, B.; Podstránska, G.; 2000. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. *Polymer*, 41, 4901-4908.
- Anugwon, I.; Lahtela, V.; Kallioinen, M.; Kärki, T.; 2019. Lignin as a functional additive in a biocomposite: Influence on mechanical properties of polylactic acid composites. *Industrial Crops & Products*, 140, 111704.
- Cândido, G.M.; Rezende, M.C.; Donadon, M.V.; Almeida, S.F.M. de; 2012. Fractography of Aeronautical Composite Structures Submitted to Mode I Interlaminar Fracture Toughness Characterization. *Polímeros*, v22,n1, 41-53.
- Carvalho, M.S. de; Azevedo, J.B.; Barbosa, J.D.V.; 2020. Effect of the melt flow index of an HDPE matrix on the properties of composites with wood particles. *Polymer Testing*, 106678.
- Cerqueira, M.H. de; 2006. Processamento do compósito LDPE/Al proveniente da reciclagem de embalagens cartonadas e desenvolvimento de suas modificações com fibras de madeira. Dissertação de mestrado, Universidade de São Carlos, 96p.
- Cesariano, I.; Dias, O.A.T.; Negrão, D.R.; Rocha, L.L.N.; Leão, A.L.; 2019. High-density green polyethylene biocomposite reinforced with cellulose fibers and using lignin as antioxidant. *Journal of Composite Science*, 3, 24.

- Georgiopoulou, I.; Pappa, G.D.; Vouyiouka, S.N.; Magoulas, K.; 2021. Recycling of post-consumer multilayer Tetra Pak® packaging with the selective dissolution-precipitation process. *Resources, Conservation & Recycling*; 165, 105268.
- Guilhen, A.; Gadioli, R.; Fernandes, F.C.; Waldman, W.R.; De Paoli, M.A.; 2017. High-density green polyethylene biocomposite reinforced with cellulose fibers and using lignin as antioxidant. *Journal of Applied Polymer*, 134, 45219.
- Jesus, L.C.; Luz, S.M.; Leão, R.M.; Zattera, A.J.; Amico, S.C.; 2015. Propriedades mecânicas de compósitos de poliestireno reforçado com celulose de bagaço de cana. *Revista Interdisciplinar de Pesquisa em Engenharia*, v1,n1.
- Jesus, L.C.; Luz, S.M.; Leão, R.M.; Zattera, A.J.; Amico, S.C.; 2019. Comportamento térmico de compósitos de poliestireno reforçado com celulose de bagaço de cana. *Revista Matéria*, v23, n03.
- Kordkheili, H.Y.; Pizzi, A.; 2020. Ionic liquid- modified lignin as a bio-coupling agent for natural fiber-recycled polypropylene composites. *Composites Part B*, 181, 107587.
- Lee, S.; Trimi, S.; 2021. Convergence innovation in the digital age and in the COVID-19 pandemic crisis. *Journal of Business Research*, 123, 14-22.
- Lemos, A.L. de; Pires, P.G.P.; Albuquerque, M.L. de; Botaro; V.R.; Paiva, J.M.F. de; Domingues Júnior; N.S.; 2017. Biocomposites reinforced with natural fibers: thermal, morphological and mechanical characterization. *Revista matéria*, v22, n02.
- Lima, N.T.; Buss, P.M.; Sousa, R.P.; 2020. A pandemia de Covid-19: uma crise sanitária e humanitária. *Cadernos de saúde pública*, 36, n7.
- Ma, Y.; 2018. Changing Tetra Pak: from waste to resource. *Science Progress*, 101(2), 161-170.
- Miléo, P.C.; 2015. Estudo do uso de ligninas como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 199p.
- Petroudy, S.R.D.; 2017. Physical and mechanical properties of natural fibers. *Advanced High Strength Natural Fiber Composites in Construction*, 3.
- Platnieks, O.; Barkane, A.; Ijudina, N.; Gaidukova, G.; Thakur, V.K.; Gaidukovs, S.; 2020. Sustainable tetra pak recycled cellulose / Poly(Butylene succinate) based woody-like composites for a circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 207, 122321.
- Pozo, C; Martín, A. Galán; Borda, D. Cortés; Pardo, M. Sales; Azapagic, A.; Guimerà, R.; Gosálbez, G. Guillén; 2020. Reducing global environmental inequality: determining regional quotas for environmental burdens through systems optimization. *Journal of Cleaner Production*, 270, 121828.
- Robertson, G.L.; 2021. Recycling of Aseptic Beverage Cartons: A Review. *Recycling*, 6, 20.
- Sakai, H.; Kuroda, K.; Tsukegi, T.; Ogoshi, T.; Ninomiya, K.; Takahashi, K.; 2018. Butylated lignin as a compatibilizing agent for polypropylene-based carbon fiber-reinforced plastics. *Polymer Journal*, 50, 997-1002.
- Yan, Q.; Arango, R.; Li, J.; Cai, Z.; 2021. Fabrication and characterization of carbon foams using 100% Kraft lignin. *Materials and Design*, 201, 109460.