

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

GRAFTIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE LIGNINA PELO PLLA

Teo Atz Dick 171674

Orientação:

Sandro Campos Amico
André Mas

Julho 2014



Índice

Resumo	2
1. Introdução	3
2. Objetivos	4
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1 Lignina.....	5
3.1.1 Estrutura da lignina.....	5
3.1.2 A lignina pirolítica.....	8
3.2 Poly (Lactídeo).....	9
3.2.1 Aplicações.....	9
3.2.2 Estrutura do PLLA.....	10
3.3 Graftização da lignina pelo PLLA.....	11
4. Procedimento Experimental	12
4.1 Extração da lignina.....	12
4.2 Purificação do L-lactídeo por recristalização.....	14
4.3 Ensaios de graftização pelo L-lactídeo.....	4
4.4 Fabricação dos filmes para difratometria de raios X.....	16
4.5 Equipamento Utilizado.....	17
5. Resultados e discussão	18
5.1 Análise da lignina.....	18
5.1.1 Análise da solubilidade da lignina.....	18
5.1.2 Análise RMN.....	19
5.1.3 Difratometria de raios X.....	19
5.1.4 Análise elementar.....	21
5.1.5 Análise de infravermelho.....	21
5.1.6 Análises térmicas TGA e DSC.....	22
5.1.7 Cromatografia por permeação em gel (GPC).....	24
5.2 Análise do L-actídeo.....	25
5.2.1 Análise RMN.....	25
5.2.2 Análise Infravermelho.....	26
5.3 Análise dos ensaios de graftização da lignina pelo L-lactídeo.....	26
5.3.2 Difratometria de raios X.....	29
5.3.3 Análise infravermelho.....	31
5.3.4 Análises termicas: TGA e DSC.....	32
5.3.5 Cromatografia por permeação em gel.....	35
6. Considerações Finais	36
7. Conclusões	38
8. Sugestões Para Futuros Trabalhos	39
9. Referências bibliográficas	41

Resumo

Cada vez mais, a lignina vem despertando interesse na área de materiais, devido às suas boas propriedades mecânicas, químicas, baixo custo e baixo impacto ambiental. Uma maneira de se aproveitar as propriedades da lignina é utilizando-a como reforço em materiais compósitos, dispersa em uma matriz na forma de partícula. No entanto, ela apresenta a tendência de se aglomerar, tornando necessária a modificação da superfície das partículas para aumentar a afinidade com matrizes poliméricas.

Uma maneira bem consolidada de aumento da afinidade de partículas de reforço em materiais compósitos é através da graftização de cadeias poliméricas na superfície das partículas, aumentando a sua dispersão na matriz. Neste trabalho, com o objetivo de aumentar a dispersão de partículas de lignina provenientes da pirólise da madeira, realizou-se a graftização das mesmas pelo monômero L-lactídeo, com a ajuda do catalisador hidreto de cálcio sob atmosfera inerte de argônio. A lignina pura, o L-lactídeo e o produto de polimerização foram caracterizados por ressonância magnética nuclear, análise por infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, difração de raios x e cromatografia por permeação em gel.

A caracterização do produto de polimerização da lignina com o L-lactídeo comprovou que o hidreto de cálcio é um catalisador eficiente para a graftização da lignina. No entanto, a lignina se mostrou solúvel no L-lactídeo na temperatura em que foi realizada a polimerização, levando a crer que a lignina foi graftizada pelo L-lactídeo na forma de copolímero, não se mantendo como partícula.

1. Introdução

A lignina é um subproduto da biomassa que há muito tempo é vista como apenas um resíduo da indústria do papel. Se estima que apenas 1-2% da lignina é isolada dos resíduos da indústria do papel e utilizada como matéria prima na indústria química ou de materiais, sendo o restante descartado ou queimado para a recuperação de energia. O avanço dos processos de purificação da lignina e a descoberta de suas boas propriedades mecânicas e químicas assim como seu baixo custo e baixo impacto ambiental vêm aumentando muito o interesse na lignina como material no campo da química verde.

A lignina possui propriedades interessantes para a aplicação como reforço para materiais compósitos, como boa rigidez e propriedades anti-chama, mas é pouco compatível com matrizes poliméricas, tendo a tendência de se aglomerar. Uma das soluções para esse problema, que é uma forma conhecida de aumentar a interação de partículas com matrizes poliméricas, é a graftização. No caso da graftização, o objetivo é polimerizar uma cadeia polimérica que possua afinidade com a matriz escolhida a partir da partícula de lignina.

O PLLA é uma boa escolha de polímero para graftizar a lignina, pois também é proveniente de fontes renováveis e biodegradável, formando junto com ela um reforço particulado graftizado de baixo impacto ambiental. Mas para isso, é necessário que a graftização seja realizada sem o uso de solventes ou catalisadores tóxicos.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste na obtenção de partículas de lignina graftizadas pelo PLLA através da abertura de anel do L-lactídeo pelo catalisador hidreto de cálcio, obtendo-se um material proveniente de fontes renováveis e completamente biodegradável, com a utilização de um catalisador atóxico. A lignina utilizada foi obtida a partir da purificação do óleo pirolítico, um óleo obtido através da pirólise rápida da madeira, fornecido pelo CIRAD (Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento), um centro de pesquisa com estudos na área de transformação da biomassa através da pirólise.

Com o objetivo de obter-se a lignina graftizada mostrou-se necessária a caracterização dos materiais utilizados, principalmente devido ao alto grau de variabilidade da estrutura e propriedades da lignina, que dependem da fonte e do método de obtenção da mesma e são pouco descritas e estudadas na literatura atual.

3. Revisão Bibliografia

3.1 Lignina

3.1.1 Estrutura da lignina

O termo material lignocelulósico se refere às plantas que são compostas de celulose, hemicelulose e lignina. As microfibras de celulose (formadas por cadeias poliméricas ordenadas que contém regiões cristalinas) se encontram imersas em uma matriz de hemicelulose e lignina (Fig. 1) formando um compósito natural.

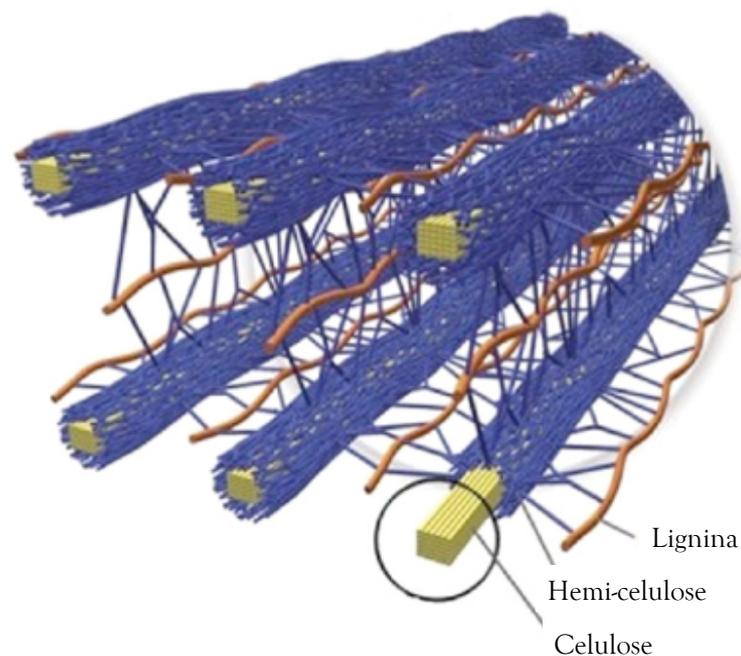


Fig. 1. Fibras de celulose em uma matriz formada por lignina e hemicelulose [1].

A lignina é, antes de tudo, um material de construção para adicionar força e rigidez às paredes celulares e constitui entre 15% e 40% em peso das plantas. A lignina é mais resistente à maioria das formas de ataque biológico que a celulose e outros polisacarídeos estruturais. As plantas com um teor elevado de lignina são descritas como mais resistentes à luz direta do sol e, *in vitro*, extratos de lignina mostraram propriedades antifúngicas e antimicrobianas [2]. A lignina possui

propriedades anti-oxidantes e absorve os raios ultra-violeta, tendo também propriedades anti-chama [3,4].

A lignina é um material macromoleculular reticulado no qual a base é uma estrutura de monômeros fenilpropanóicos (Fig. 2). As massas moleculares típicas da lignina isolada variam de 1000 a 20000 g/mol, mas o grau de polimerização na natureza é difícil de medir, uma vez que a lignina é fragmentada durante a extração e se decompõe em inúmeras estruturas que se repetem de maneira aleatória [5 ,6].

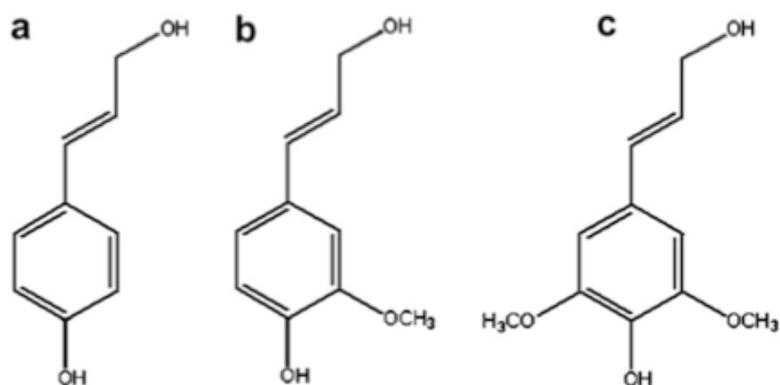


Fig. 2: Monômeros Monolignol :(a) Alcool *p*-Coumarílico (4-hydroxyl phenyl, H), (b) Alcool coniferílico (guaiacyl, G), (c) Alcool sinapílico (syringyl, S) [6].

As estruturas na lignina se constituem do mesmos três monômeros, o álcool *p*-cumarílico (4-hydroxyl phenyl, H), álcool coniferílico (guaiacyl, G) e o álcool sinapílico (syringyl, S) [7]. São constituídos do mesmo esqueleto phenil-propanóico mas diferem pelo grau de substituição do oxigênio sobre o ciclo fenil. As duas ligações, carbono-carbono e carbono-oxigênio entre os monômeros, são presentes na lignina. Na Fig. 3 estão descritas algumas das ligações já identificadas entre os monômeros da lignina[7]. O grau de reticulação possível na lignina, e portanto a rigidez de sua estrutura, dependem do grau de substituição. Nas madeiras macias, a estrutura G é dominante, já as ligninas das madeiras de lei contém normalmente uma mistura das estruturas S(em maioria) e G, enquanto as estruturas H predominam nas ligninas encontradas nas ervas (estruturas descritas na figura 2).

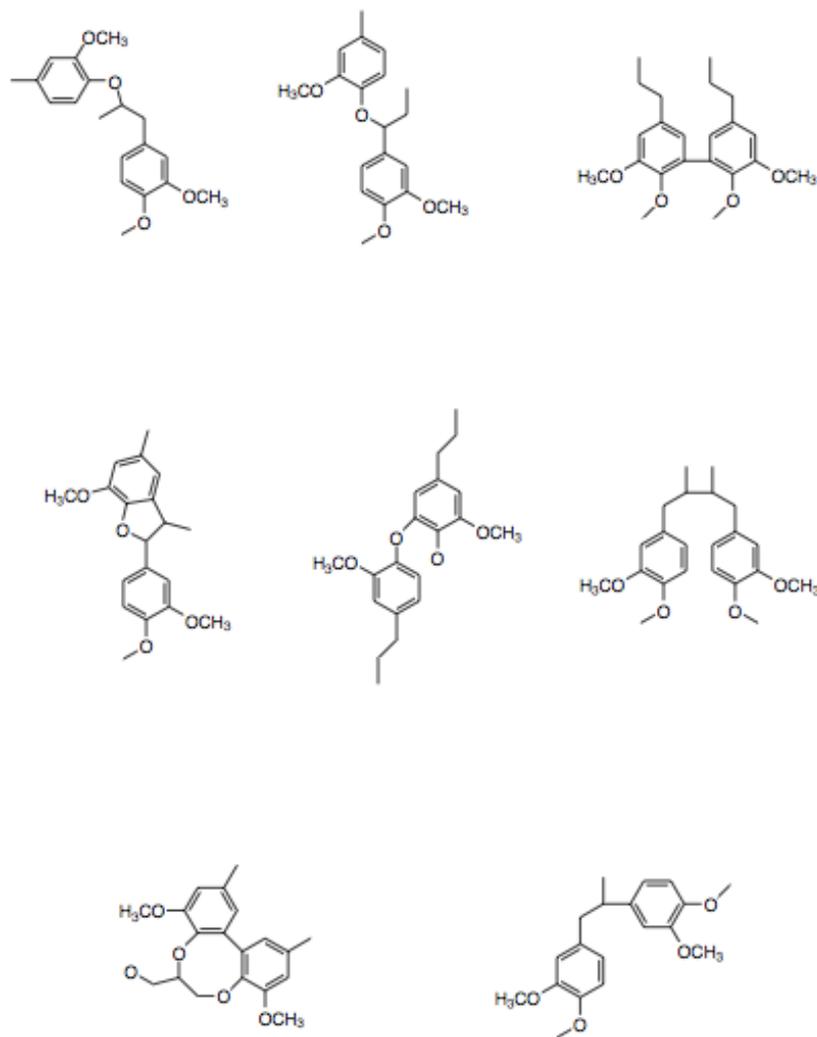


Fig. 3 : Algumas ligações possíveis entre os monômeros da lignina [7].

O estado físico químico da lignina determina como e em qual campo ela pode ser utilizada na manufatura de produtos diversos. A fonte de lignina e o processo de obtenção possuem uma grande influência sobre suas propriedades. Dependendo do processo, a massa molecular da lignina pode ser afetada, pois pode ocorrer um certo grau de despolimerização. A massa molecular varia também com o tipo de madeira. Uma amostra de lignina com um grau de reticulação baixo também terá uma T_g mais baixa, consequência da maior mobilidade das cadeias [6].

As características químicas da lignina despertaram interesse da indústria química pois há a possibilidade de que ela venha a substituir polímeros provenientes

do petróleo. Potenciais aplicações relacionadas às resinas fenólicas, epóxi e adesivas foram reportadas [8]. As características estruturais da lignina estão descritas nas referências [8,9,10,11,12].

Nesse trabalho utilizada foi extraída e purificada a partir do processo de pirólise da madeira.

3.1.2 A lignina pirolítica

O processo de pirólise consiste na decomposição de um corpo orgânico pelo calor. Ele ocorre na ausência de oxigênio para evitar a combustão. A biomassa é aquecida entre 400 °C e 500 °C. Os principais componentes da madeira, celulose, hemicelulose e lignina se decompõem em uma variedade de moléculas voláteis (condensável ou gás permanente) e também em carvão. Os compostos voláteis são condensados e recuperados formando um óleo de pirólise ou bio-óleo [8].

Sob as condições da reação, dois processos de pirólise são possíveis:

- Pirólise lenta (ou carbonização): É caracterizada por um pequeno fluxo de calor e baixa taxa de aquecimento. O produto principal obtido é o carvão (30-35%). Este processo é utilizado para a produção de carvão da madeira e a temperatura final é de cerca de 400 °C.
- Pirólise rápida (ou flash): Esta técnica produz predominantemente o bio-óleo (60%). As condições operacionais são um fluxo de calor elevado, uma taxa de aquecimento muito rápida. A temperatura final para esta transformação é de cerca de 500 °C [8].

A composição do óleo de pirólise varia muito, dependendo da madeira utilizada, de modo que não é possível falar de uma composição específica, mas a composição global (Fig. 4). Ele é formado por uma porção hidrofóbica rica em lignina e uma porção hidrofílica. No processo não há nenhum outro resíduo além do gás de combustão e das cinzas. A maior diferença entre a lignina pirolítica e lignina na biomassa são as massas moleculares médias muito baixas encontradas na primeira,

indicando uma forte diminuição do grau de polimerização provocada pelas condições drásticas. Isso ainda sugere que a pirólise pode ser usada como uma tecnologia para a redução controlada da massa molecular da lignina. Pesos molecular de 600-1300 g/mol têm sido relatados para a lignina pirolítica. A lignina oferece ainda oportunidades únicas para a produção de hidrocarbonetos aromáticos específicos [8].

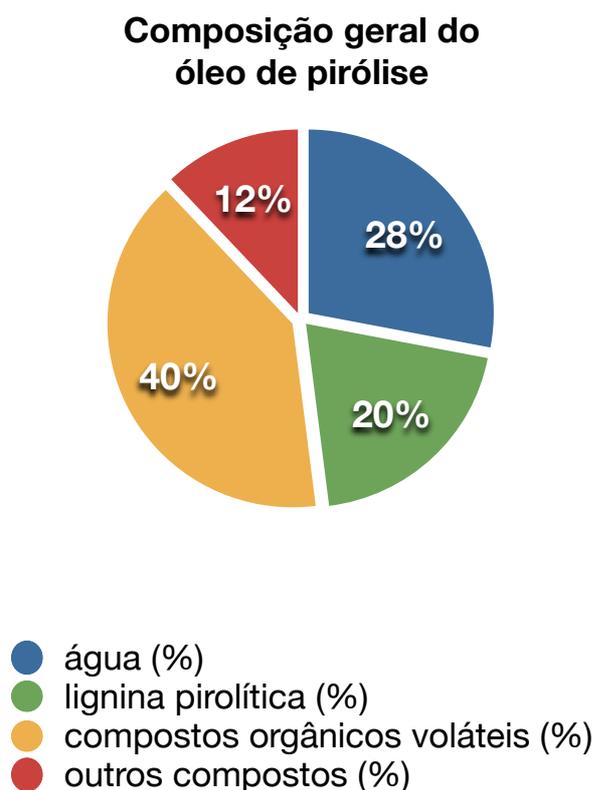


Fig. 4: Composição geral de um óleo de pirólise [9].

3.2 Poly (Lactídeo)

3.2.1 Aplicações

O Poli (lactídeo) ou PLA é um polímero biodegradável que pode ser produzido a partir de recursos renováveis. É um poliéster alifático termoplástico que possui um

módulo de elasticidade elevado, alta resistência mecânica e boa transparência. Portanto, é de grande interesse como um substituto potencial para os polímeros à base de petróleo. Antes da sua introdução como material de embalagem, era utilizado para aplicações biomédicas, devido à sua biocompatibilidade e bioabsorção. O PLA é capaz de degradar e formar o ácido láctico, sendo amplamente utilizado na indústria de implantes, sistemas de drug delivery, suturas, vasos sanguíneos artificiais, etc [12]. Em particular, o PLA é usado em um número crescente de aplicações na indústria de embalagem, devido às suas boas propriedades mecânicas, a sua transparência e biodegradabilidade. PLA pode ser processado por extrusão, injeção, film casting, slip casting, e spinning [13].

3.2.2 Estrutura do PLLA

O PLLA pode ser sintetizado por duas vias de polimerização, a policondensação do ácido láctico ou pela abertura de anel do lactídeo [14]. Em ambos os casos, o ácido láctico é a matéria-prima para a produção de PLA. Uma vez que o ácido láctico possui um átomo de carbono assimétrico, ele existe em duas formas opticamente ativas denominadas ácido L-láctico e ácido D-láctico. Durante a produção de PLA a partir de lactídeo, três formas são possíveis: LL-lactídeo feita a partir de dois L-lactatos, a DD-lactídeo a partir de dois D-lactatos, e DL ou meso-lactídeo feito a partir de uma combinação de ambos. Na Fig. 5 as estruturas das moléculas de ácido láctico e lactídeo são dadas [15].

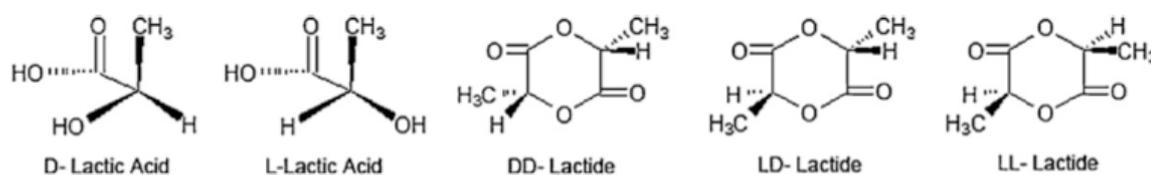


Fig. 5 : Estereoquímica do ácido láctico e do lactídeo[15].

Polímeros de fontes provenientes de puro L- ou puro D- lactídeos são nomeados PLLA e PDLA, respectivamente. Graus comerciais de PLA são geralmente baseados em uma mistura rica em L, uma vez que a maioria das bactérias utilizadas nos

processos de fermentação produz ácido L-lático principalmente. Devido a problemas de purificação, existe geralmente, um mínimo de 1-2% de unidades D [15].

Comparadas às propriedades de commodities como PE, PP, PS e PET, as propriedades mecânicas do PLLA semi-cristalino são atraentes, principalmente o seu módulo de Young, Fazendo dele um excelente substituto de commodities em embalagens de curta vida. No entanto como o PS, PLA é um material quebradiço com baixa resistência ao impacto, o que representa uma de suas maiores limitações. Uma solução amplamente desenvolvida nos últimos anos consiste em incorporar partículas de reforço na matriz polimérica [16].

3.3 Graftização da lignina pelo PLLA

A fraca dispersão da lignina em muitos compósitos é atribuída a sua propensão ao auto-agregamento. A lignina é um polímero irregular feito de anéis fenil substituídos e grupos hidroxil alifáticos e fenólicos, e o auto-agregamento é devido à associação intermolecular de ligações de hidrogênio entre os grupos ácido carboxílico e oxigênios dos grupos éter e grupos hidroxil e forças de van der Waals entre cadeias poliméricas [17,18].

A graftização é um método atrativo de modificar a superfície de partículas de lignina, diminuindo a tendência ao auto-agregamento e aumentando a sua dispersão em matrizes poliméricas devido ao aumento de afinidade com as matrizes, resultando em um material com melhores propriedades mecânicas[19].

Neste trabalho, o L-lactídeo foi escolhido como monômero para graftizar a lignina devido ao fato de ser um polímero biodegradável e sintetizado a partir de fontes renováveis. Portanto, o conjunto não deixa de ser um material biodegradável. Este fator reforça a necessidade utilizar-se um catalisador atóxico e realizar a polimerização sem a presença de solventes.

4. Procedimento Experimental

4.1 Extração da Lignina

O óleo de pirólise não é termicamente estável e não pode ser eficazmente fracionado por tecnologias comuns tais como a destilação, pois uma grande quantidade de grupos funcionais reativos contendo oxigênio está presente no óleo [8]. A solução mais comum é o fracionamento por solvente. No caso da lignina pirolítica, a água é usada para separar a porção hidrofóbica da hidrofílica. A fração de lignina hidrofóbica rica em lignina é aquela se busca. A porção hidrofílica não é útil atualmente do ponto de vista da ciência dos materiais, mas pode ser usada como fonte de aroma e corante pela indústria alimentícia.

Para se obter a lignina purificada, foi utilizado o óleo de pirólise fornecido pelo CIRAD, um centro de pesquisa francês de capital público e privado especializado em tecnologias agrônômicas. O protocolo de extração consiste na introdução gota a gota de uma massa de óleo de pirólise contendo água sob agitação vigorosa. Como a lignina não é solúvel em água, o objetivo é separar a parte solúvel e o óleo. Scholze e Meyer [8,9] realizaram o processo com água fria, pois acima de 25 °C a formação de partículas é dificultada uma vez que a porção precipitada se torna pegajosa. Neste trabalho realizou-se o processo de purificação à temperatura ambiente, o que diminuiu a eficiência do processo, exigindo maior tempo de agitação.

A proporção água/óleo utilizado foi de 3 a 4 g de óleo para 500 ml de água. Introduziu-se o óleo com uma pipeta em água fortemente agitada usando um motor equipado com uma hélice de agitação. Em seguida a mistura é deixada sob agitação por pelo menos uma hora.

Terminada a agitação, a solução é filtrada em um filtro de vidro ou em um büchner munido de filtro de papel (Fig 6) sob vácuo, com a ajuda de uma trompa

d'água. Sobre o filtro de vidro obtém-se um sólido que consiste em lignina misturada com impurezas. A fração aquosa, que contém a grande maioria das impurezas, possui uma cor verde. O processo de mistura sob agitação e filtração é repetido várias vezes. O tempo de agitação após a primeira purificação foi de ao menos uma hora, mas é verdade que obtivemos as partículas mais finas de lignina após uma agitação que durou 14 horas.



Fig. 6 : Método de purificação da lignina pirolítica.

Para se estimar o grau de pureza da lignina e definir quando terminar a purificação, nós escolheu se comparar a cor da fração aquosa de cada etapa de filtração com a sua anterior. Portanto a purificação é terminada quando a fração aquosa está límpida ou a mais límpida possível.

Recuperou-se a lignina raspando o filtro de vidro, um processo que deve ser feito sem emprego excessivo de força, pois as impurezas do vidro podem ser incorporadas à lignina. Para secar a lignina deixou-se ela numa estufa à 60 °C por um tempo determinado. Depois, mudou-se este processo pois B. Scholze, D. Meier e colaboradores [8,9] supuseram que a reação de oxidação da lignina seria possível

acima de 40 °C. Essa reação poderia ser identificada pelo escurecimento da lignina. Assim adotou-se o processo de secar a lignina primeiramente em uma capela e logo após sob vácuo. Partindo de uma massa de pirólise de aproximadamente 4 g, obteve-se um rendimento médio de 14 à 19 % em massa de lignina pirolítica.

É muito importante que a água de filtração seja o mais pura possível, sem a presença de íons metálicos. De fato a lignina é um material absorvente natural e essa propriedade é estudada em métodos de purificação de água [6].

4.2 Purificação do L-lactídio por recristalização

Utilizou-se o L-lactídio comercial com 2% de impurezas. Para que a graftização não fosse influenciada pelas impurezas recristalizou-se o L-lactídio no tolueno.

O L-lactídio foi dissolvido no tolueno, em seguida a mistura foi aquecida para evaporar um pouco de solvente a fim de se obter uma solução saturada. Após o resfriamento desta solução, os cristais puros são recuperados por filtração. A fração líquida é recuperada e este processo é repetido várias vezes para a recuperação máxima do L-lactídio. Em seguida, a amostra é seca e os cristais são quebrados com a ajuda de um pilão até a obtenção de um pó.

4.3 Ensaios de graftização da lignina pelo L-Lactídeo.

Antes da graftização da lignina com o catalizador realizou-se um ensaio nas mesmas condições (temperatura, tempo de mistura e proporção lignina/L-lactídeo) mas sem a presença de catalisador. É importante fazer esse ensaio para conhecer a viscosidade da mistura a quente e detectar alguma reação de degradação da lignina ligada ao tempo ou à temperatura. O ensaio foi conduzido a 110 °C, com uma

relação lignina/L-lactídeo de 10% , no caso, 0,1 g de lignina para 1 g de L-lactídeo. A mistura ainda sólida foi agitada lentamente em um pequeno balão com uma barra imantada. Quando a mistura dos sólidos se tornou homogênea começou-se a aquecê-la gradualmente monitorando a temperatura com um termômetro de sonda (Fig. 7). Durante o ensaio não foi observada degradação dos constituintes da mistura e a viscosidade não se mostrou elevada demais, mostrando que o método de mistura com a barra imantada poderia ser utilizado. Portanto a temperatura de 110°C se mostrou apropriada para a realização da polimerização com catalizador.

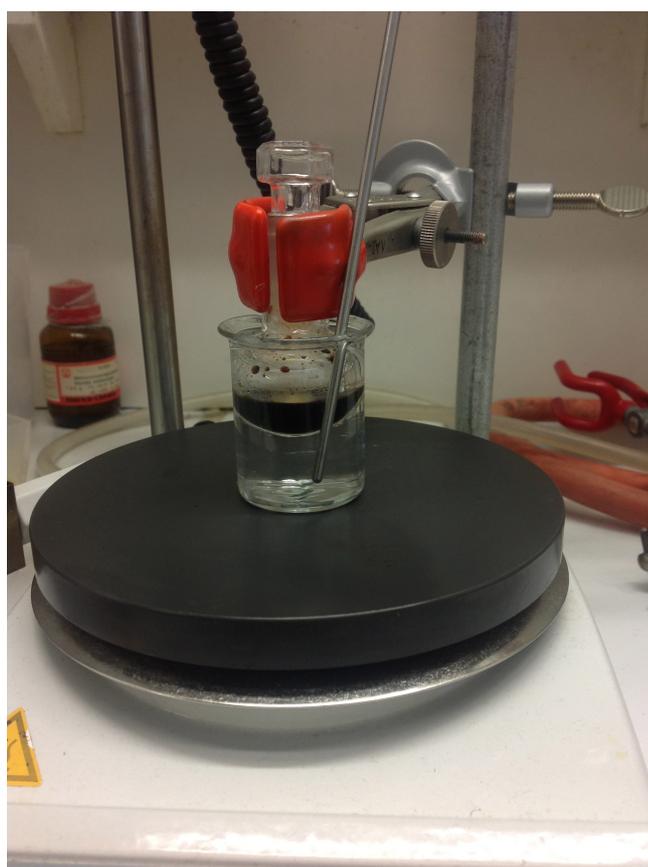


Fig. 7: Ensaio de polimerização em atmosfera de argônio.

O catalisador utilizado para a polimerização foi o hidreto de cálcio. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de argônio para evitar reações paralelas do lactídeo. Controlou-se o tempo de reação e recolheu-se pequenas amostras a diferentes tempos de reação para realização de análises RMN e infravermelho. Para as reações com o catalisador hidreto de cálcio (30 e 60 mg), foram recolhidas amostras nos tempos de reação de 5, 22 e 30 h.

4.4 Fabricação dos filmes para difratometria de raios X

Para fazer as análises por difração de raios X, foram utilizados filmes de PLLA e de PLLA misturado com lignina sob a forma de um compósito. Em todos os casos dissolveu-se o PLLA no clorofórmio até a dissolução total. No caso do compósito PLLA/lignina (Fig. 8), a lignina foi adicionada na solução PLLA/clorofórmio e misturada até a homogeneização, o que durou em torno de 3 h. As soluções foram em seguida vazadas em recipientes planos de Teflon. Após a evaporação do solvente, os filmes foram recuperados.



Fig. 8: Filme de PLLA/lignina

A lignina pura não é totalmente solúvel no clorofórmio, logo podem ser observadas partículas no filme formado. Por outro lado, a lignina graftizada é totalmente solúvel no clorofórmio, e assim o filme formado se mostrou homogêneo.

4.5 Equipamento utilizado

As análises de ressonância magnética nuclear foram feitas utilizando-se um Bruker-200, os materiais foram dissolvidos em dimetilsulfóxido deuterado. As análises de transmissão do infravermelho foram feitas em um Spectrum 100 da Perking Elmer em modo ATR munido de um acessório específico para análise de pós. As análises térmicas foram feitas em um Q50 TGA da TA instruments e um DSC StarOne da Mettler. Já a cromatografia de permeação em gel foi feita em um Varian-Agilent e difratometria de raios X em um X-PERT PRO II Philips.

5. Resultados e Discussão

5.1 Análise da lignina

5.1.1 Análise de solubilidade da lignina

É necessário conhecer a solubilidade da lignina em diferentes solventes para fazer as análises e RMN e montar uma estratégia para separar a lignina graftizada da mistura reacional. Com essa finalidade, foi descrita qualitativamente a solubilidade da lignina em diferentes solventes (Tabela 1) com uma avaliação que varia entre "0" (não é solúvel) e "+++" (completamente solúvel) . Os solventes ideais para a realização da técnica de ressonância magnética nuclear seriam aqueles que dissolvem bem a lignina, como o THF, DMSO e DMF. Dentre estes escolheu-se o DMSO, por ser um solvente de uso comum na forma deuterada, logo, de fácil obtenção.

Tabela 1: Solubilidade da lignina em diferentes solventes

solvente	solubilidade
clorofórmio	+
tolueno	0
tetrahidrofurano (THF)	+++
acetona	+
etanol	+
metanol	+
Dimetilsufóxido (DMSO)	+++
1,4-Dioxano	+++
éter	+
Dimetilformamida (DMF)	+++

5.1.2 Análise RMN

No espectro da lignina (solvente DMSO deuterado) os picos mais importantes estão entre 6,5 e 7,0 ppm, e são devidos aos prótons aromáticos dos grupos vinílicos, e entre 3,5 e 4,0 ppm, picos devidos aos prótons do grupo metoxila (Fig. 9).

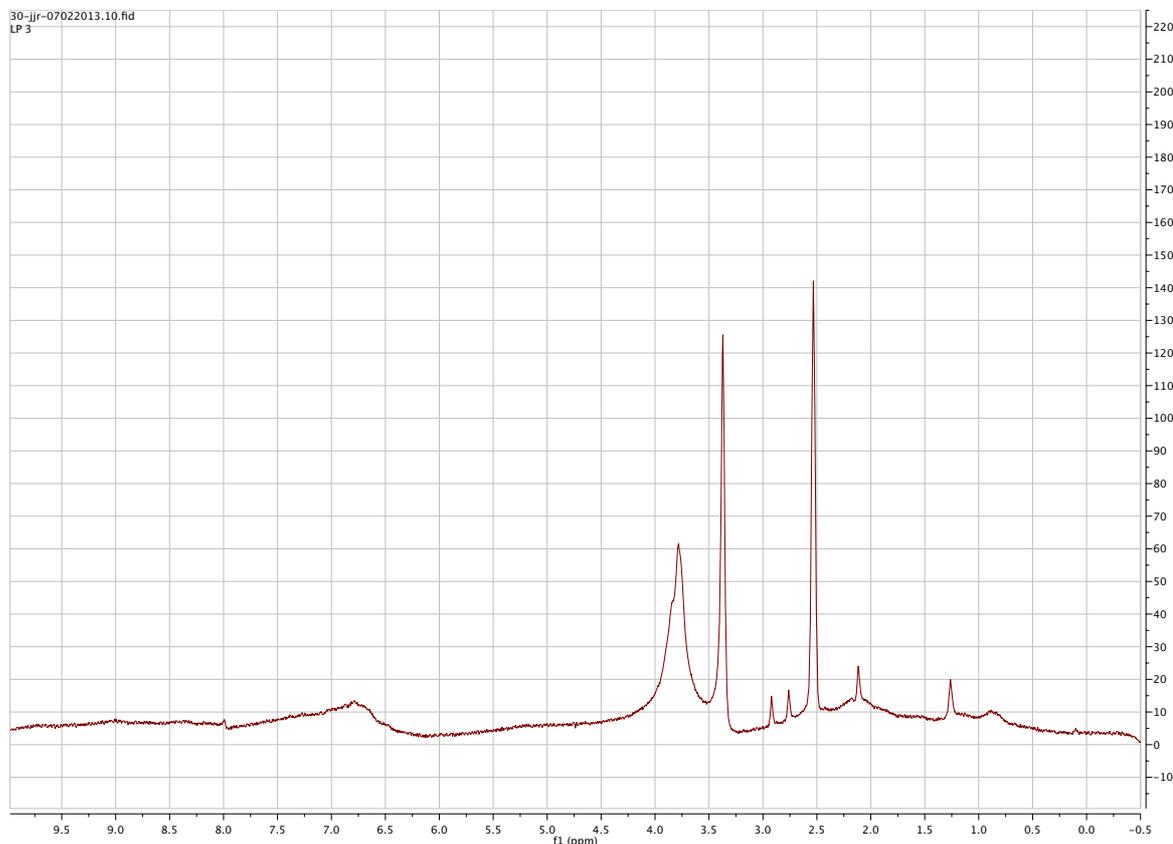


Fig. 9: Espectro RMN da lignina

5.1.3 Difractometria de raiosx

A lignina é um material amorfo, portanto o espectro não deve apresentar picos de difração. Obteve-se primeiramente um espectro com picos característicos do cálcio (Fig. 10), provavelmente causada pelo fato de a lignina possuir propriedade de absorver íons metálicos presentes na água. Após esta constatação refez-se a extração da lignina com água de altíssima pureza, deionizada por osmose inversa. Neste caso obteve-se uma lignina sem picos de impurezas minerais (fig11).

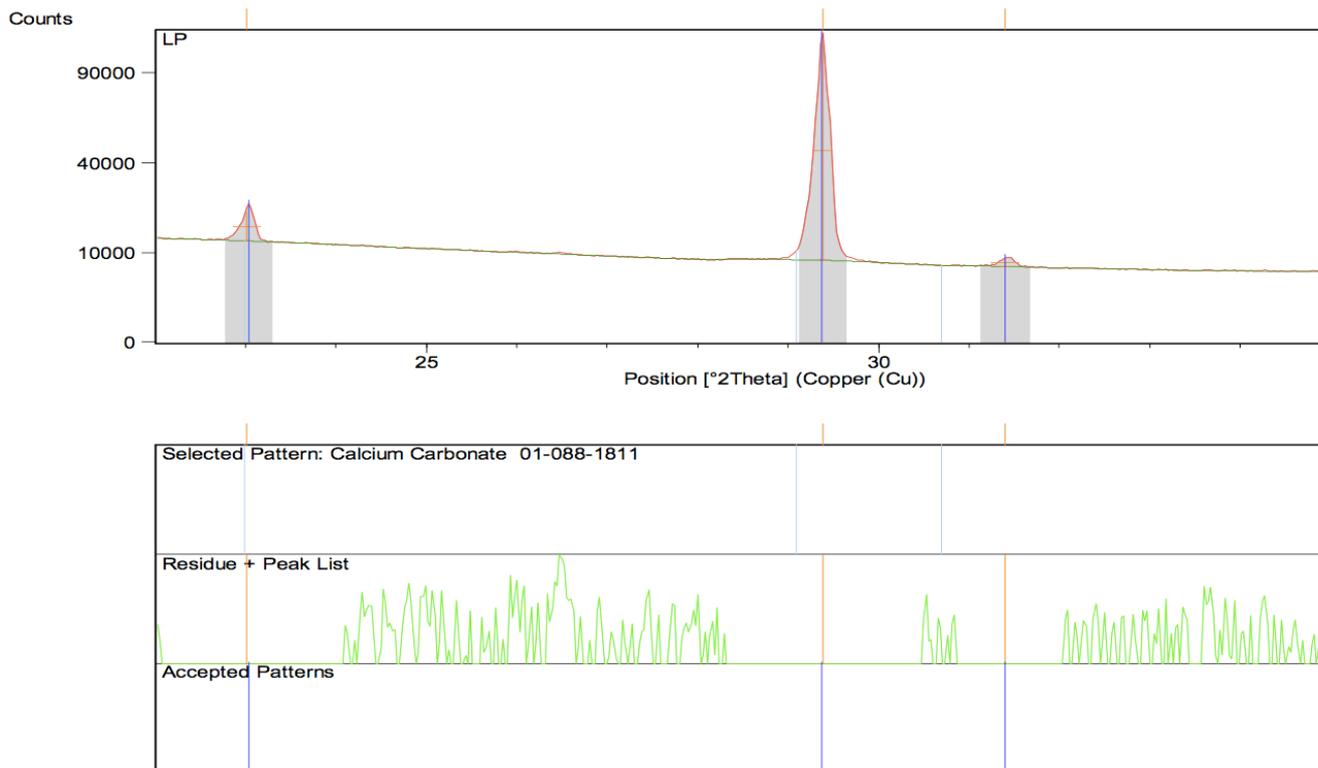


Fig. 10: Espectro de raios X da lignina apresentando picos de impurezas de carbonato de cálcio.

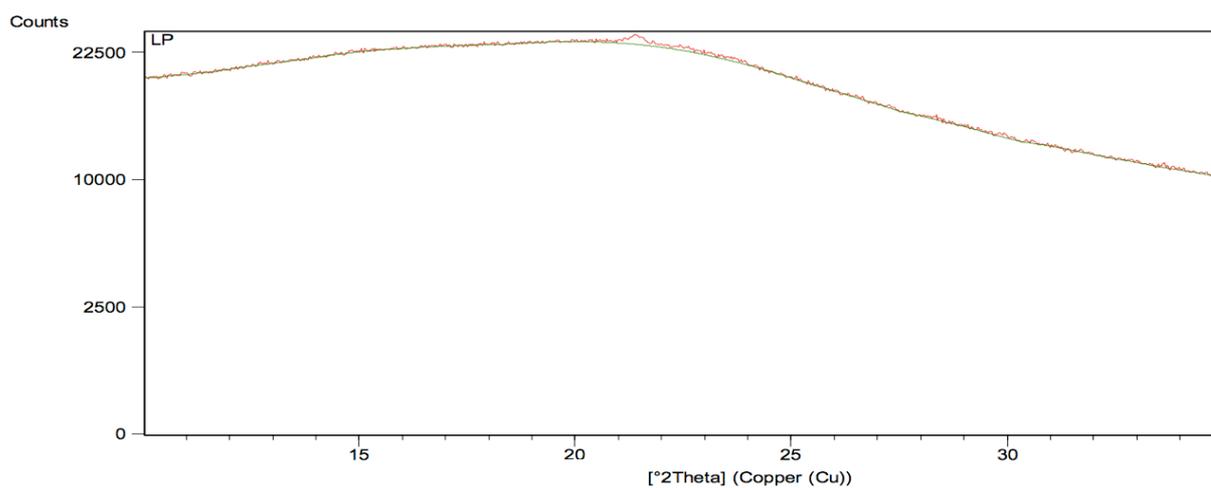


Fig. 11: Espectro de raios X da lignina deionizada por osmose inversa, sem picos de impurezas de carbonato de cálcio.

5.1.4 Análise elementar

A análise elementar da lignina apontou uma percentagem mais fraca de carbono do que aquela descrita na literatura, sugerindo haver a presença de carbonato de cálcio, como mostrado nos espectros de raios X. Na Tabela 2 apresentam-se os resultados da análise elementar da lignina purificada por resinas de troca iônica (LP1) e a lignina purificada com água deionizada por osmose inversa (LP2). O resultado para a LP2 é compatível com a literatura consultada e reforça os resultados do espectro de raios X, ratificando a necessidade da utilização de água extremamente pura para o processo de purificação da lignina.

Tabela 2: Análise elementar da lignina

lignina	Nitrogênio	Carbono	Hidrogenio	Oxigênio
LP1	0,27062	42,32341	4,33941	17,0763
LP2	0,3468	64,02046	6,486742973	19,84746

5.1.5 Análise de infravermelho

O espectro da lignina mostra um larga banda na região 3400-3500 cm^{-1} . Essas bandas intensas são atribuídas aos grupos hidroxila nas estruturas fenólicas e alifáticas. As bandas centradas entre 2928 e 2937 cm^{-1} resultam principalmente da banda γ CH dos grupos metoxila aromáticos e dos grupos metila e cadeias laterais.

A região espectral inferior à 2000 cm^{-1} é mais difícil de se analisar pois a maioria das bandas é complexa e com a contribuição de diversos modos de vibração (fig12). Os espectros foram registrados com um aparelho Perkin Elmer Spectrum 100 em modo ATR munido de um acessório específico para análise de pós.

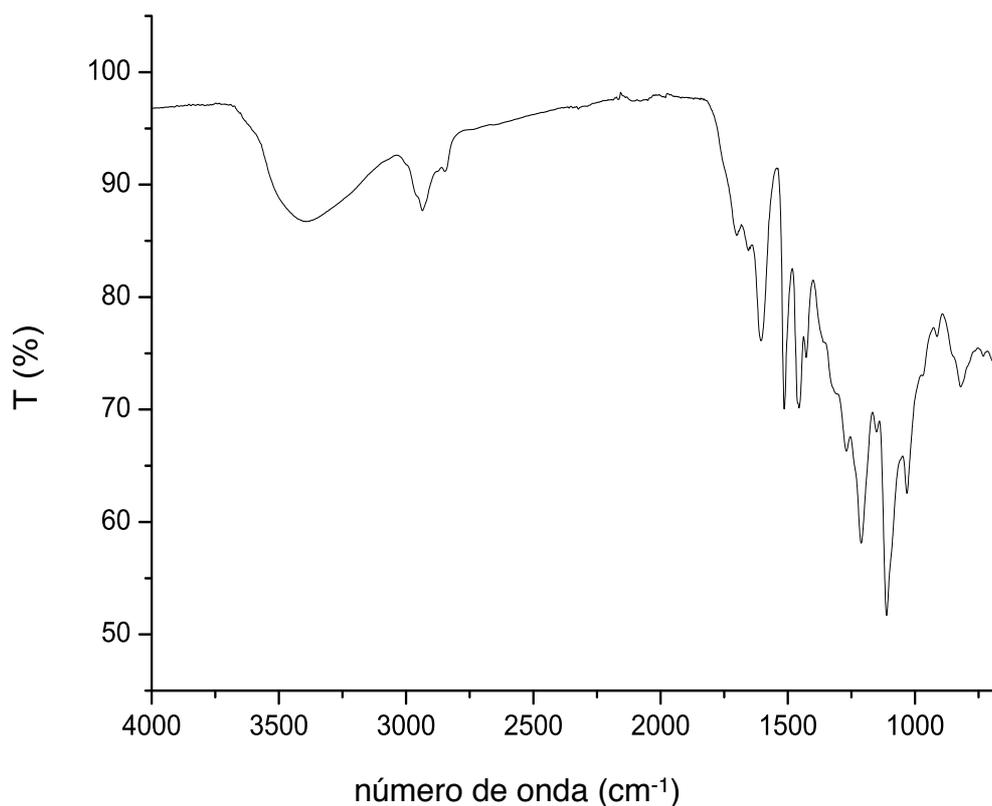


Fig. 12: Espectro IR da lignina.

5.1.6 Análises térmicas: TGA e DSC

Na análise TGA, vê-se que a lignina apresenta três etapas de degradação. Com a ajuda da derivada de perda de massa afirma-se que as temperaturas correspondentes a um máximo de perda estão situadas a 280 °C, 410 °C e 610 °C (Fig. 13). A análise de DSC na primeira corrida mostra a T_g da lignina próximo a 60 °C (Fig. 14) e a presença de picos endotérmicos correspondentes à fusão parcial de partículas cristalinas. Na segunda corrida, a lignina está totalmente amorfa e apresenta uma T_g ligeiramente mais elevada.

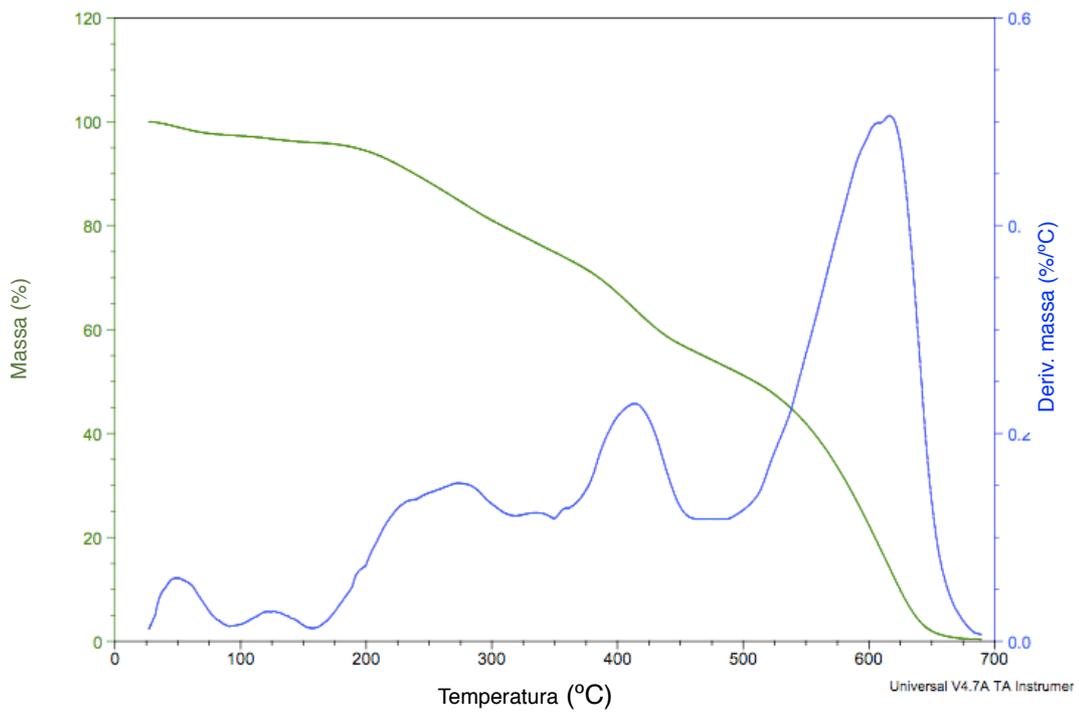


Fig. 13: Análise de TGA da lignina

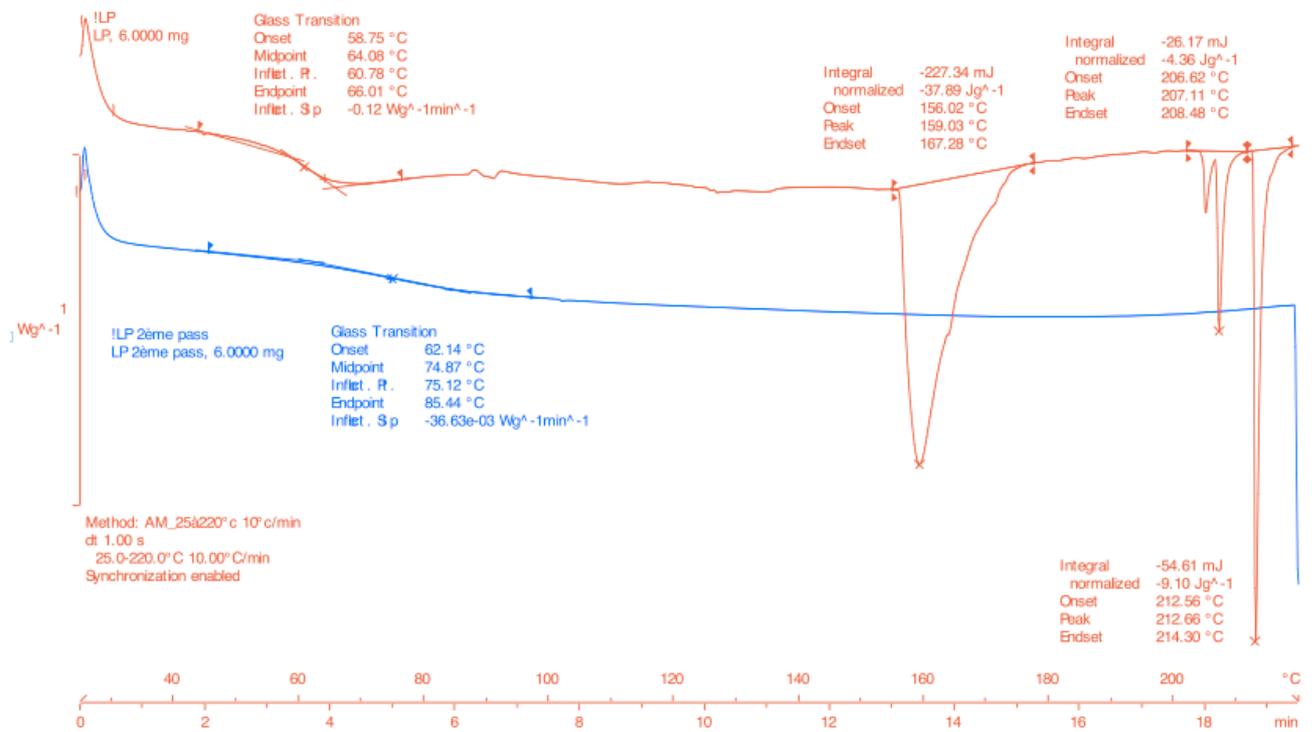


Fig. 14: Análise DSC da lignina

5.1.7 Cromatografia por permeação em gel (GPC)

Foi realizada uma cromatografia por exclusão estérica utilizando a fração solúvel da lignina em clorofórmio. O cromatograma mostra um pico que corresponde a um tempo de retenção próximo de 36 min que corresponde a uma massa molecular Mw de 496 g mol⁻¹ (Fig15). A lignina não é completamente solúvel no clorofórmio (Tabela 1), e a parte solúvel que é analisada no cromatograma corresponde àquela de mais baixo peso molecular na amostra, o que explica uma massa molecular mais baixa do que aquela descrita na literatura.

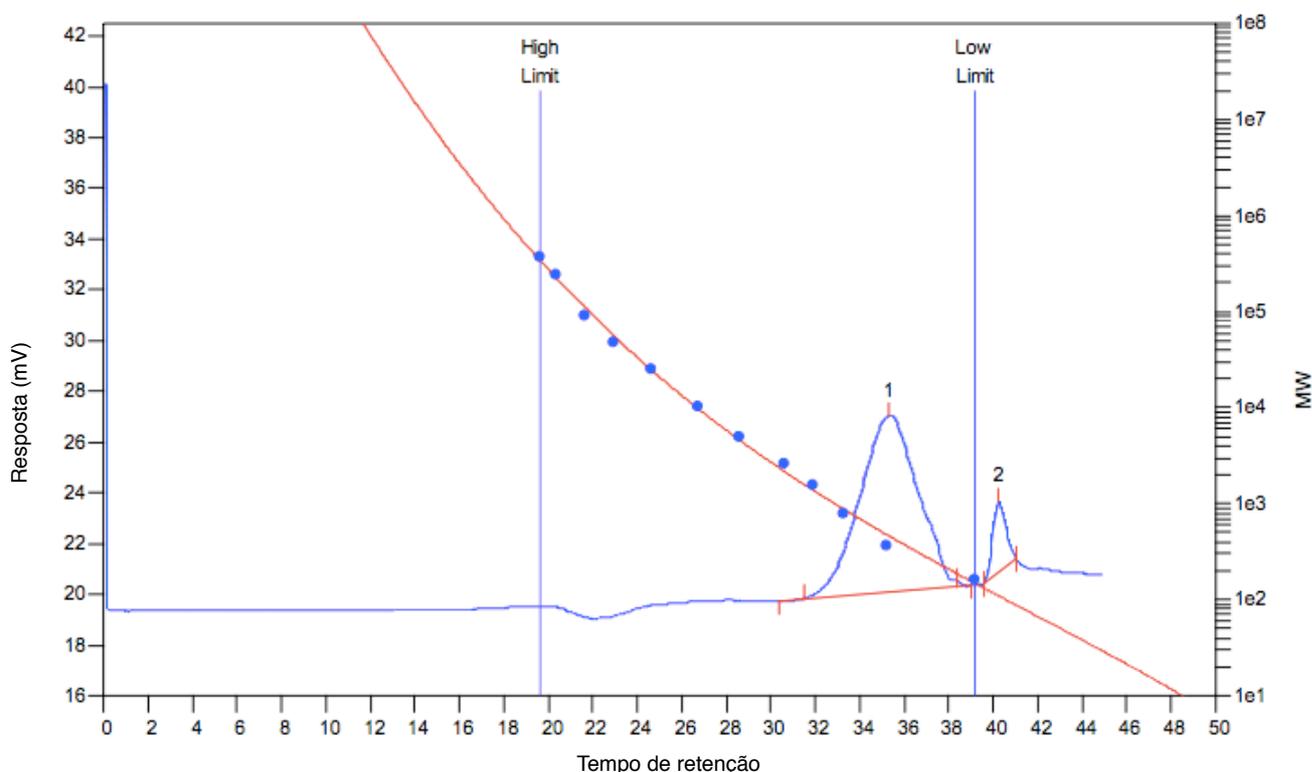


Fig. 15: Cromatografia por exclusão estérica da lignina.

5.2 Análise do L-lactídeo

5.2.1 Análise RMN

No espectro do L-lactídeo (solvente DMSO deuterado) o pico próximo de 5.5 ppm é atribuído ao próton ligado ao carbono do ciclo do lactídeo (fig16) e aquele a aproximadamente 1,5 ppm é atribuído ao -CH₃.

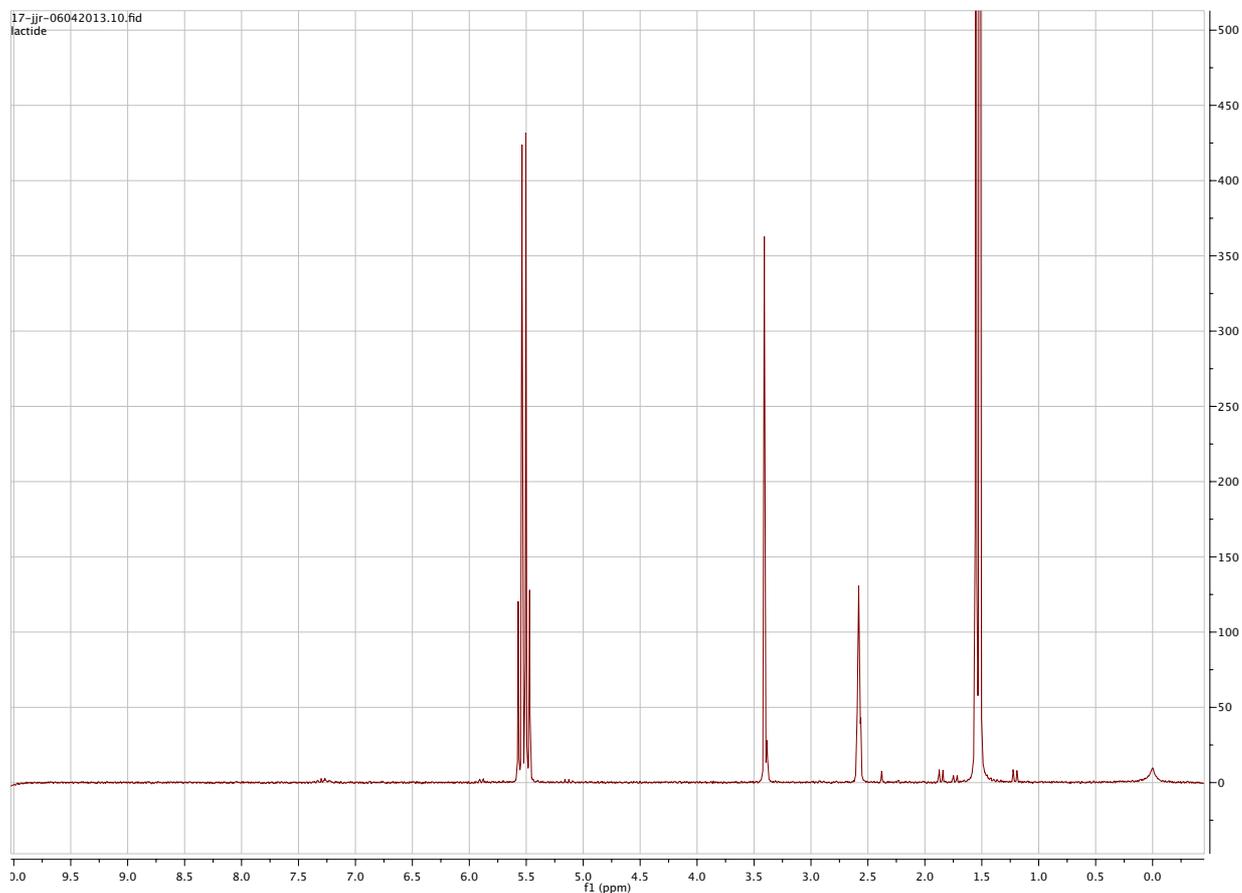


Fig. 16: Espectro RMN do L-Lactídeo.

5.2.2 Análise infravermelho

Na análise de infravermelho as bandas mais importantes estão a 2924 cm^{-1} , atribuídas à vibração C-H do grupo metila, a 1753 cm^{-1} , atribuída a vibração C=O da dilactona cíclica, e a 1235 cm^{-1} atribuída à vibração C-O-C no ciclo (Fig. 17).

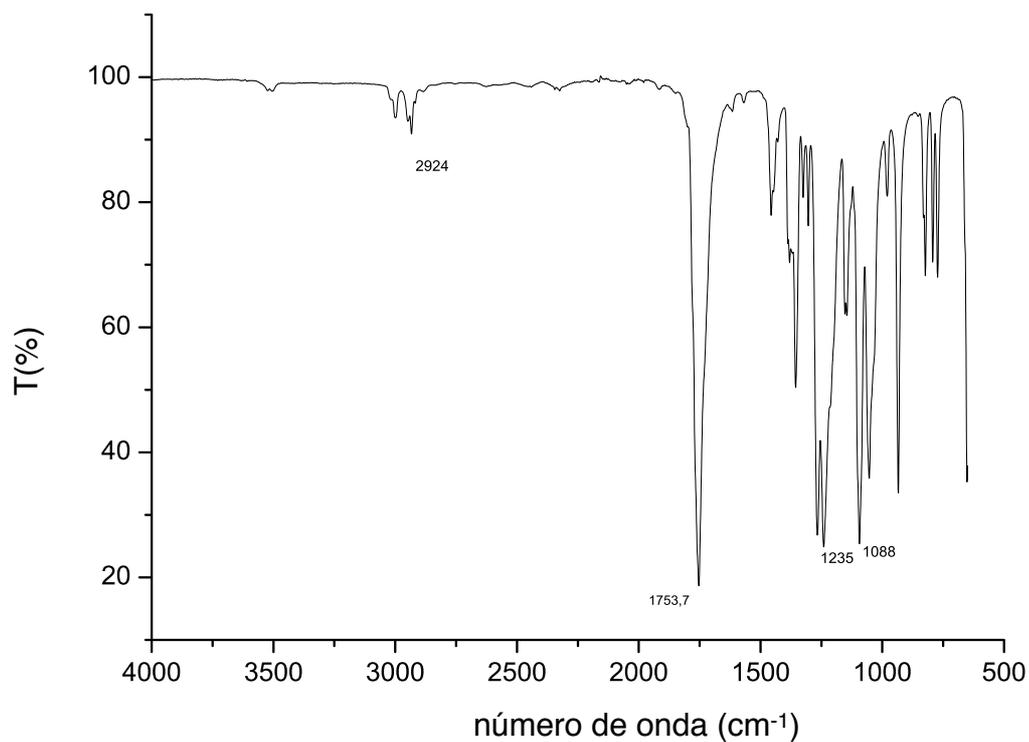


Fig. 17: Espectro IR do L-Lactídeo recristalizado

5.3 Análise dos produtos dos ensaios de graftização da lignina pelo L-lactídeo.

5.3.1 Análise RMN

Como indicado anteriormente, os ensaios foram realizados sem e com catalisador. Em ambos os casos, pode-se ver os picos característicos da lignina (seção 3.1.1) e do L-Lactídeo (seção 3.2.1). Existe também nos dois casos um pico a 5,2 ppm, atribuído ao próton do grupo -CHCOO- no PLLA formado. As integrais dos picos característicos do L-Lactídeo e do PLLA dão a razão entre PLLA e L-Lactídeo. Como esperado, a quantidade de PLLA foi mais significativa com a utilização do catalisador CaH_2 em relação ao ensaio sem catalisador, com uma razão PLLA/L-Lactídeo de 1,12/1,00 sem catalisador (Fig. 18) e uma razão de 16,20/1,00 com catalisador (Fig. 19 e Fig. 20) para os tempos de reação equivalentes.

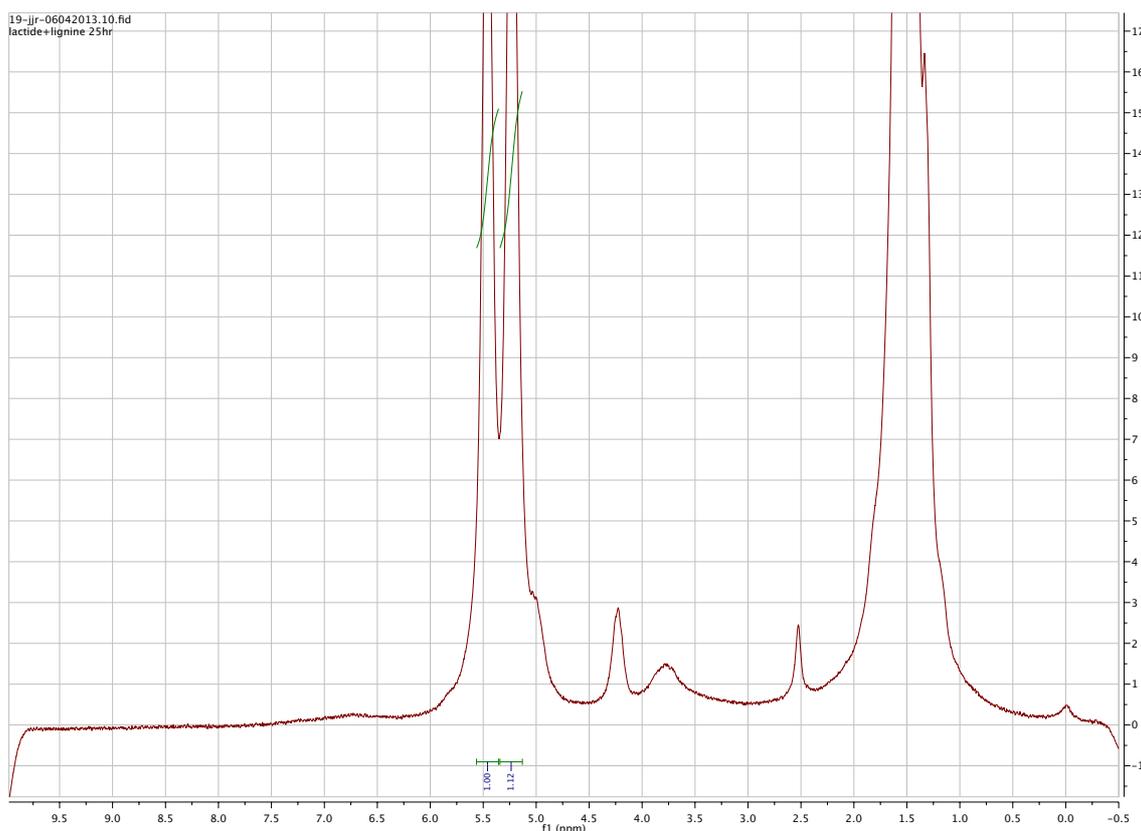


Fig. 18: Espectro RMN da mistura da lignina com o L-Lactídeo sem catalisador para o tempo de 25 hr.

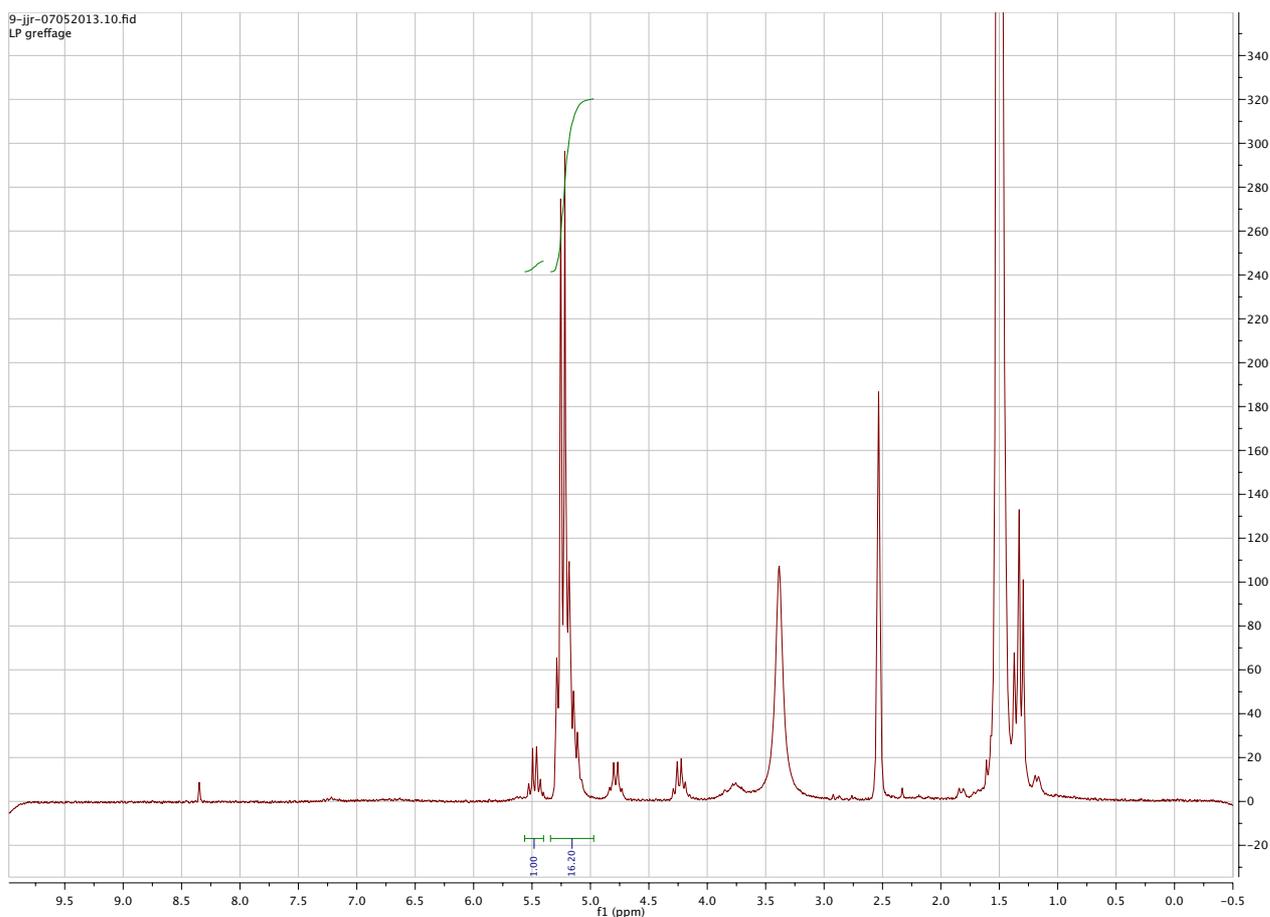


Fig. 19: Espectro RMN da mistura da lignina com o L-Lactídeo e catalisador para o tempo de reação de 30 h.

Os sinais quadrupletos de mesma intensidade situados a 4,7 e 4,2 ppm são atribuídos ao C-H de unidades monoméricas de Lactídeo ligadas à lignina e provavelmente desblindadas pelos ciclos aromáticos e de pontas de cadeia do PLLA, respectivamente [20]. A relação desses sinais com o sinal a 5,2 ppm permite estimar o grau médio de polimerização a aproximadamente 8-10.

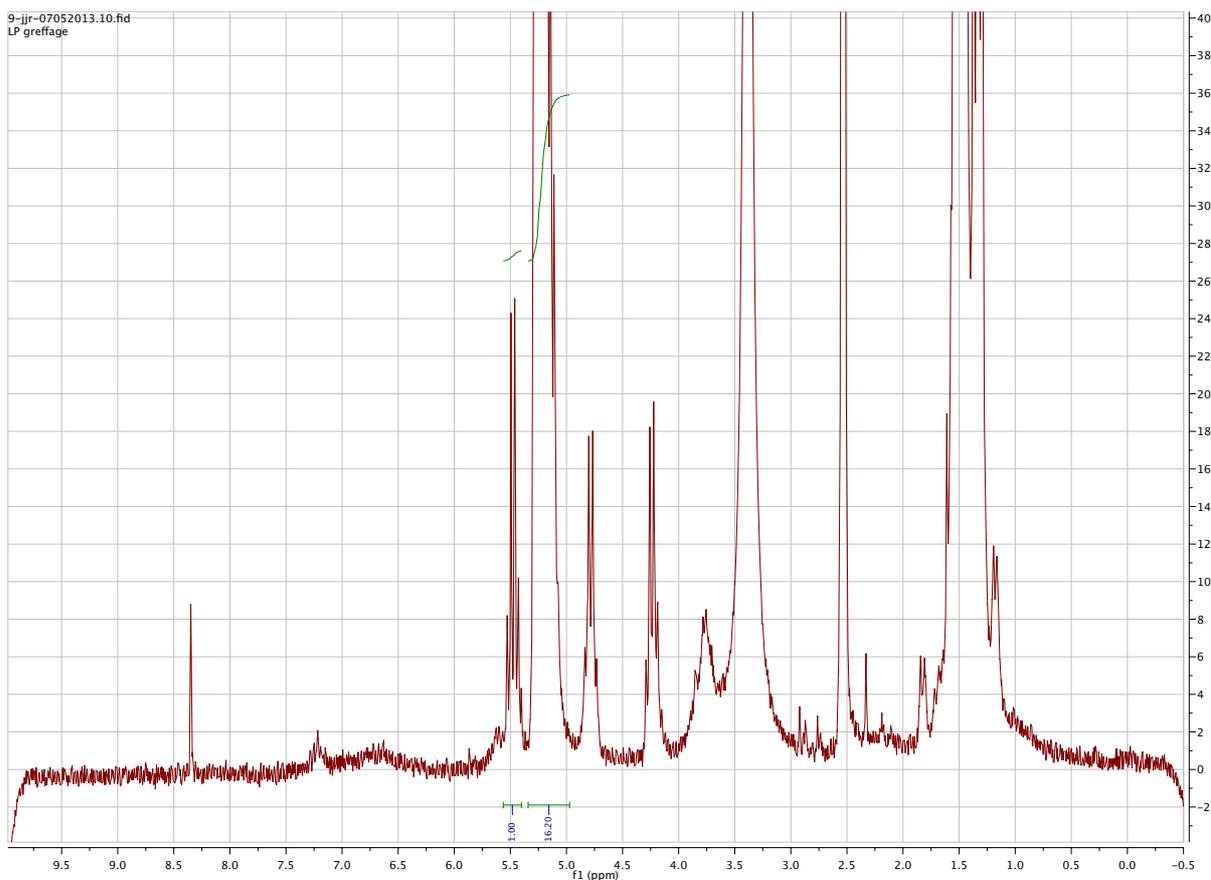


Fig. 20: Espectro RMN da mistura da lignina com o L-Lactídeo e catalisador para o tempo de reação de 30 h (zoom da figura 19).

5.3.2 Difractometria de raios X

Para a análise de raios X comparou-se o produto da reação de graftização com os filmes preparados (seção 2.2.4). A Figura 21 mostra o espectro do PLLA puro, com seus picos respectivos. No espectro do filme compósito lignina/PLLA (Fig. 22) nós podemos ver que os picos de difração de raios x foram conservados, logo a sua estrutura cristalina também. Por outro lado no espectro de nosso produto de polimerização nós obtivemos um produto amorfo com um fraco pico de 16,8° que corresponde à uma fraca cristalinidade do PLLA graftizado. Esse pico possui o mesmo valor de 2Theta do pico mais intenso no espectro do PLLA.

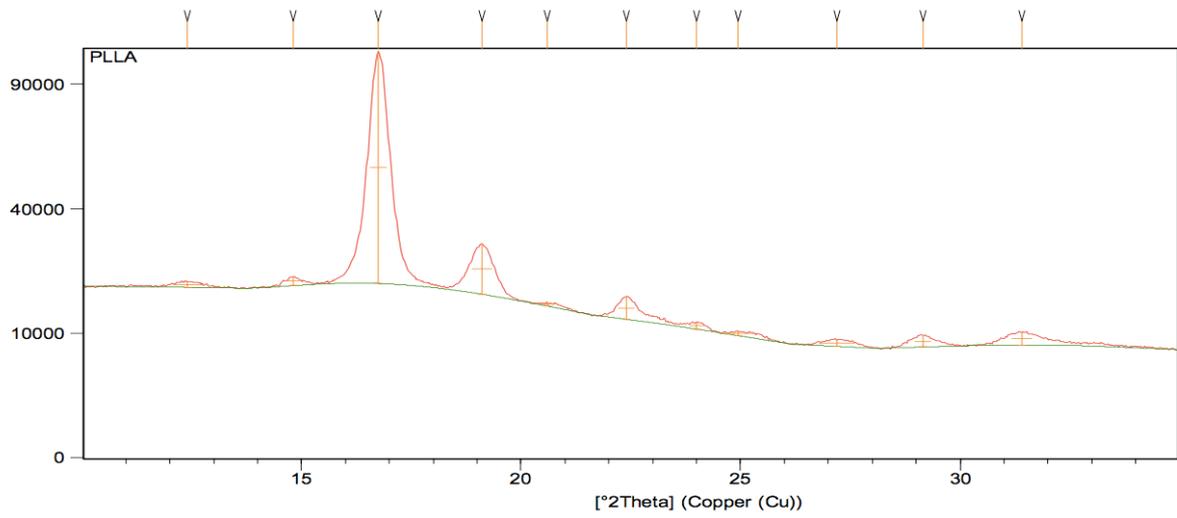


Fig. 21: Espectro de raios X do PLLA

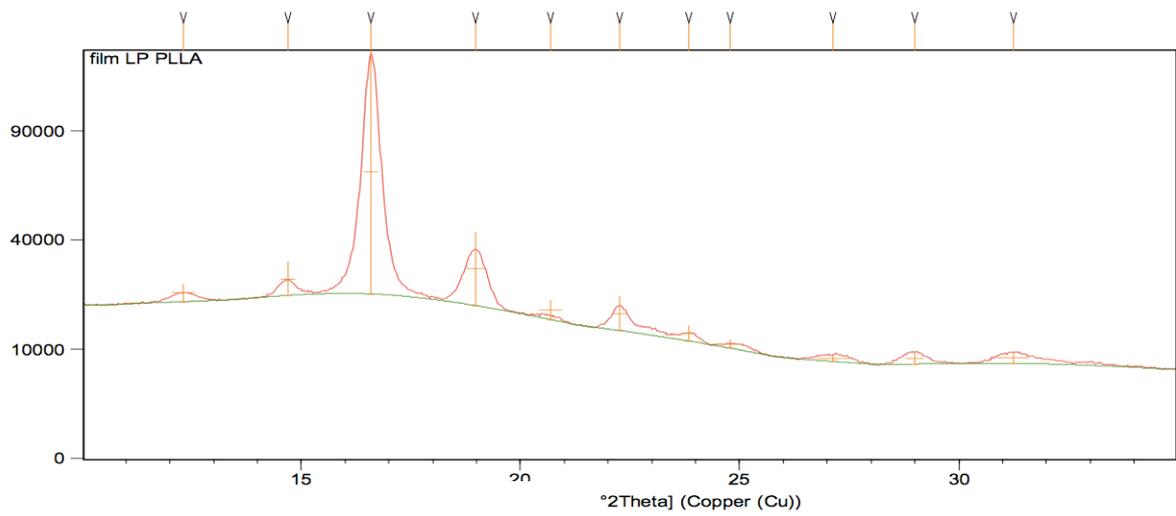


Fig. 22: Espectro de raios X do filme lignina+PLLA

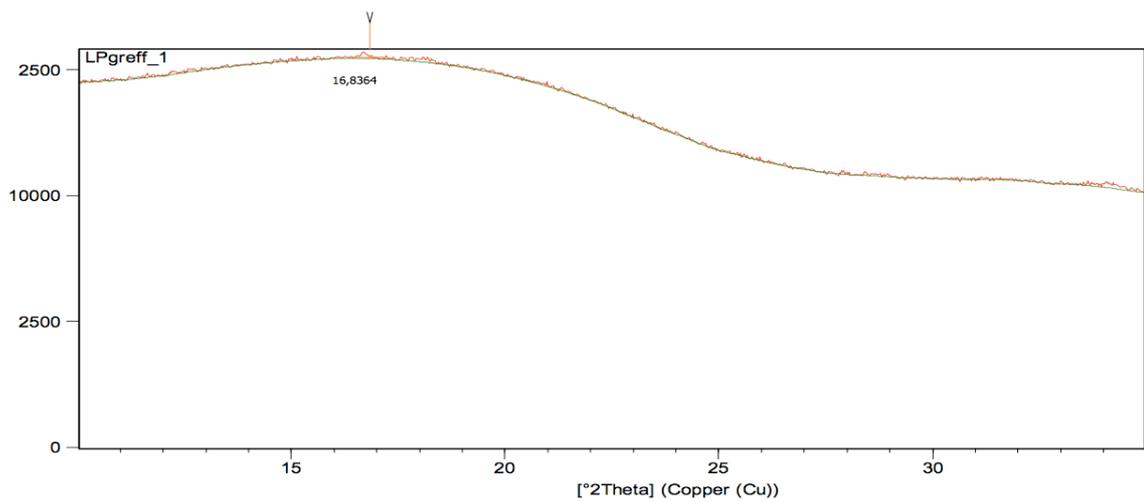


Fig. 23: Espectro de raios X da lignina graftizada pelo L-Lactideo.

5.3.3 Análise infravermelho

No espectro de infravermelho pode-se ver as bandas características da lignina e do PLLA. O pico em 1750 cm^{-1} é atribuído à banda C=O do PLLA (Fig. 24) e a banda larga próxima de 3500 cm^{-1} é atribuída à banda O-H da lignina.

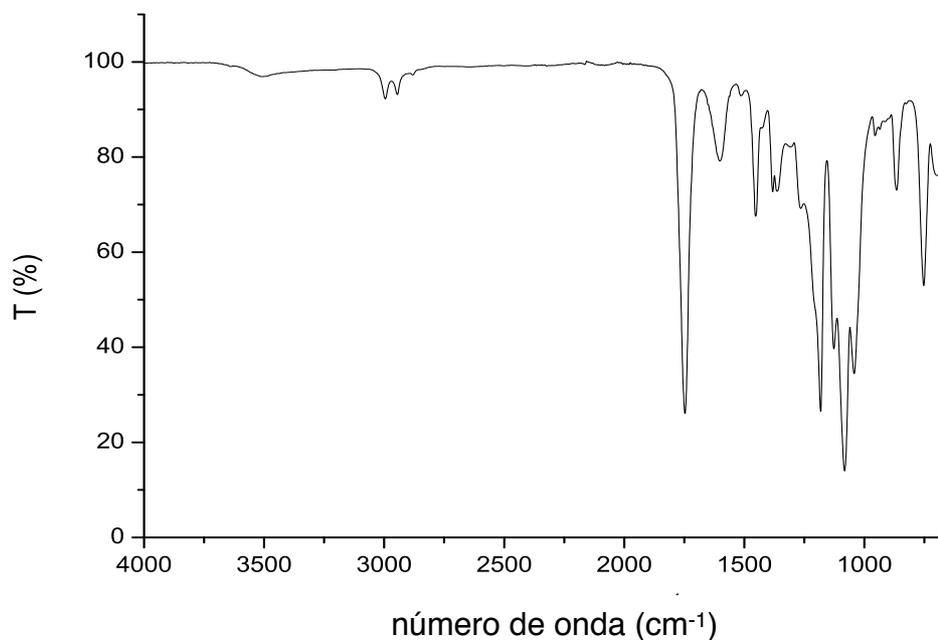


Fig. 24: Espectro IV da lignina graftizada.

5.3.4 Análises térmicas: TGA e DSC

Na curva TGA da lignina graftizada observa-se a degradação do PLLA e da lignina em etapas diferentes (Fig. 25 e Fig. 13 para o TGA da lignina). A degradação do PLLA graftizado sob a lignina ocorre a uma temperatura inferior a 300 °C, um pouco mais baixa do que aquela do homopolímero (acima de 350 °C)(Fig. 26). A menor massa molecular molecular do produto de polimerização explica essa menor temperatura de degradação, pois um deles é um homopolímero obtido por polimerização em solvente e o outro um copolímero obtido por polimerização em massa.

A análise de DSC da lignina graftizada(Fig. 27) mostra na primeira passagem uma T_g de aproximadamente 50 °C, um pico esotérmico (cristalização) de fraca intensidade a 140 °C e um segundo pico endotérmico largo (fusão) de 140 °C a 180 °C. Esses picos mal definidos comprovam uma fraca cristalinidade da fase Lignina/ PLLA. Na segunda corrida, esses dois picos desaparecem e o termograma é característico de uma fase amorfa com uma ligeiro aumento de T_g . A comparação da cristalinidade da mistura lignina/PLLA (Fig. 28) com aquela do PLLA puro (Fig. 29) é de acordo com as análises anteriores.

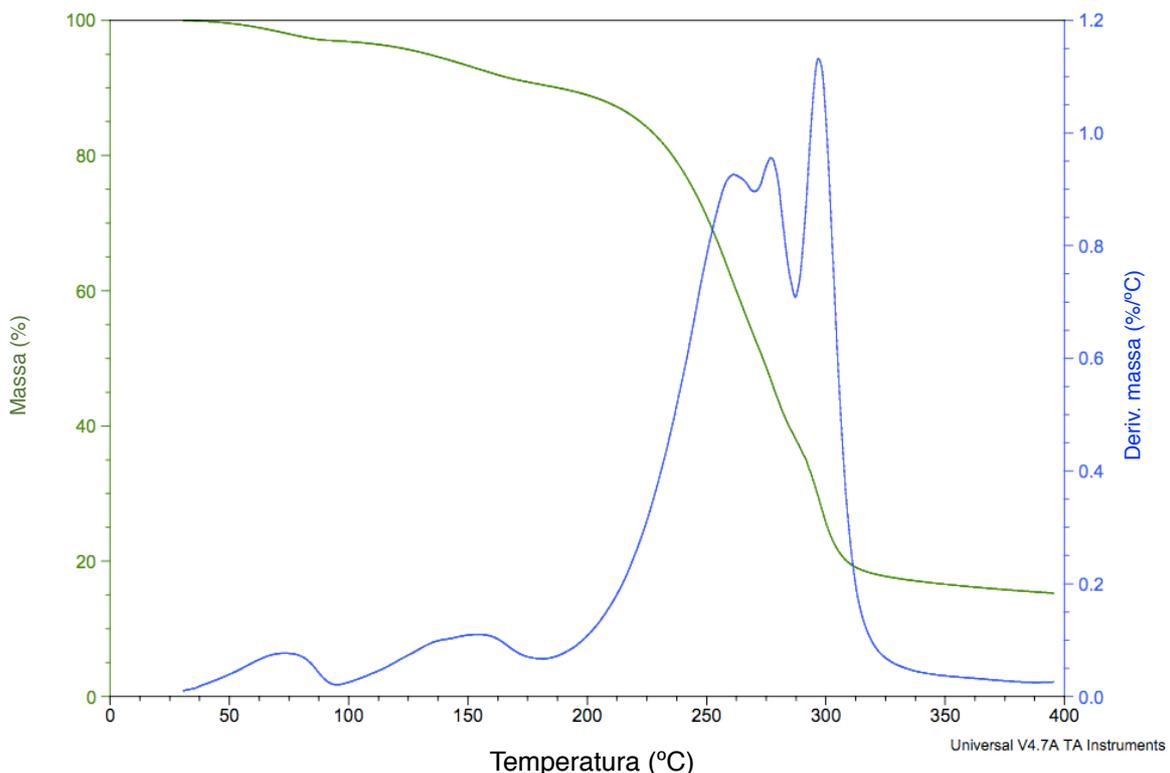


Fig. 25: TGA da lignina graftizada

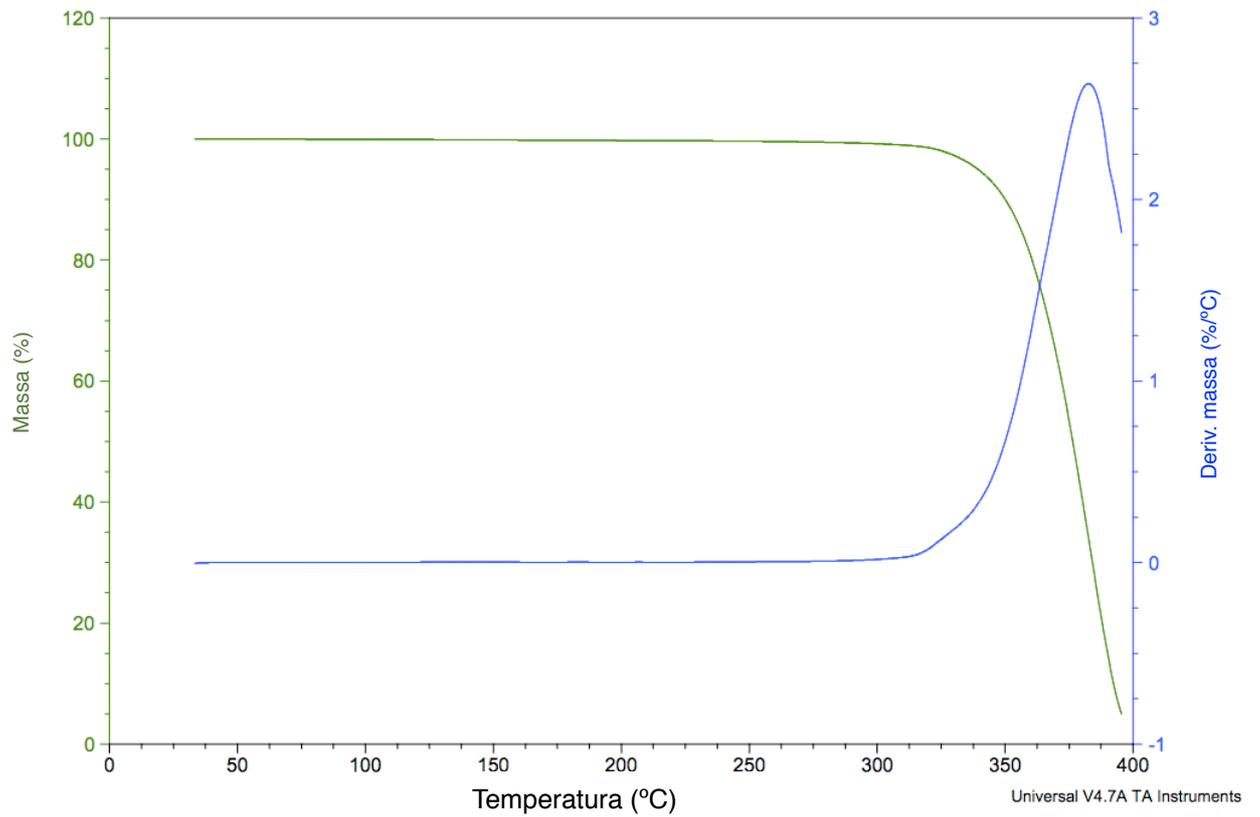


Fig. 26: TGA do PLLA



Fig. 27: Análise DSC da lignina graftizada.

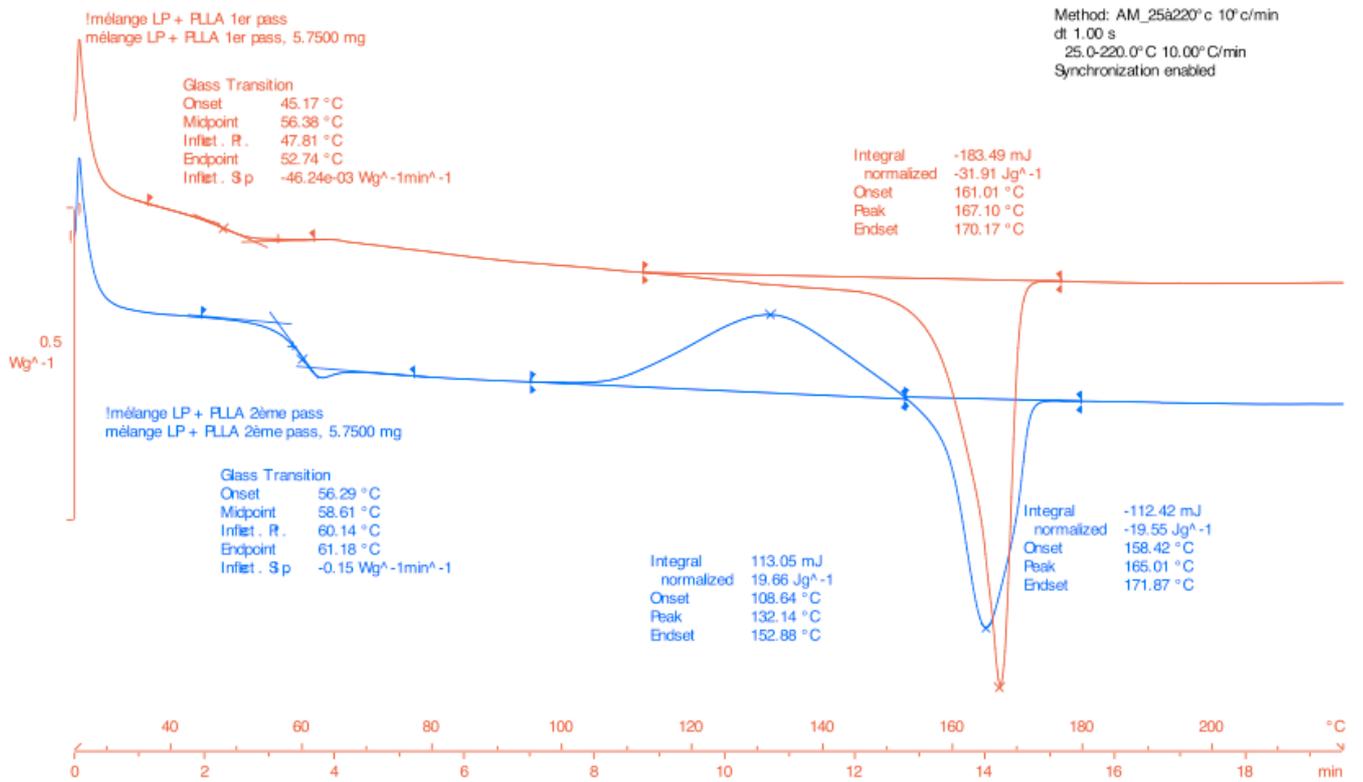


Fig. 28: DSC da mistura Lignina+PLLA

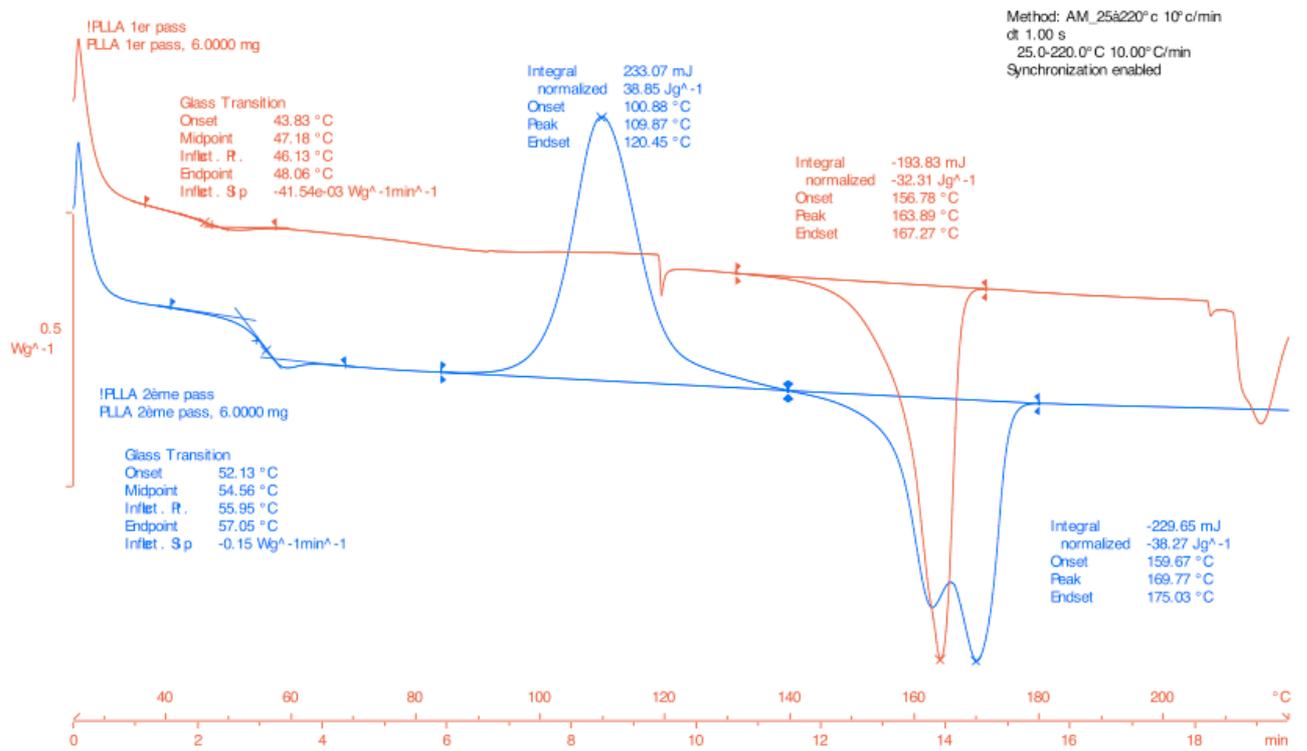


Fig. 29: DSC do PLLA

5.3.5 Cromatografia por permeação em gel

O cromatograma da lignina graftizada mostra um pico em um tempo de retenção entre 24 e 38 min correspondente a uma massa Mw de 2511 g.mol⁻¹. Nota-se um forte aumento da massa molar em relação à lignina não graftizada (Fig. 15, pico a 36 minutos). O índice de polimolecularidade de 2,7 demonstra uma distribuição relativamente larga. Esse pico parece ser a superposição do pico da lignina graftizada com o pico da lignina não graftizada solúvel no clorofórmio. A hipótese da presença do homopolímero PLLA não pode ser descartada.

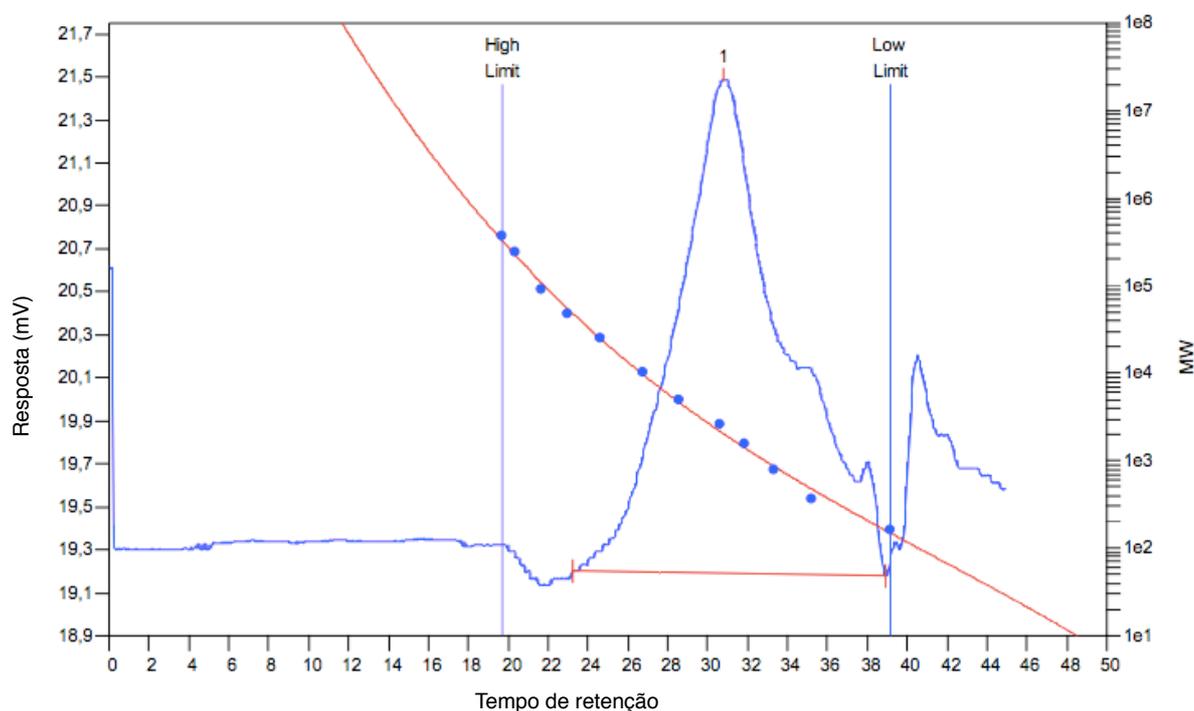


Fig. 30: Cromatograma da lignina graftizada.

6. Considerações Finais

Este estudo tem como missão a resposta de três questões muito difíceis:

- A lignina foi graftizada ?
- Se a lignina foi graftizada, isto ocorreu na superfície das partículas ou ela foi dissolvida no L-lactídeo e depois graftizada como um copolímero?
- Se a lignina foi graftizada como partícula, como fazer para separá-la da mistura reacional sem modificar a estrutura das partículas e poder utilizá-las como reforço?

Durante meu curto tempo de estágio no laboratório IAM eu ajudei a responder às duas primeiras questões. Baseando-se nos resultados acredita-se que as partículas de lignina foram “destruídas” e que **a lignina foi graftizada como um copolímero com o L-Lactídeo formando uma rede**. Essa hipótese é sustentada por:

- A solubilidade à quente das partículas da lignina em L-Lactídeo fundido
- A ausência de cristalinidade da fase PLLA graftizado
- A solubilidade total da lignina graftizada no cloroformio

Portanto, perdeu-se a morfologia da partículas de lignina, que é necessária para utilizá-la como reforço em materiais compósitos. Mesmo que esta descoberta não tenha sido exatamente aquela que desejávamos, permitiu que se conhecesse o comportamento dos reagente utilizados e, posteriormente, permitirá orientar as condições da reação para se obter partículas de lignina intactas. É talvez necessário diminuir a temperatura e o tempo de reação para não dissolver as partículas de lignina e aumentar a razão lignina/L-LA.

Após ter se conseguido graftizar a lignina sem destruir as partículas, é necessário encontrar um meio de separá-las da mistura relacional. Isso quer dizer, dissolver o homopolímero PLLA que não foi graftizado à lignina e o L-lactídeo que não reagiu em um solvente sem dissolver a lignina graftizada. Se a lignina é

dissovida no processo a sua qualidade como partícula é perdida e não é possível recuperá-la.

O tempo de estágio foi curto considerando a complexidade do problema a solucionar. A lignina possui uma estrutura complexa que não é totalmente conhecida, portanto analisá-la apresenta sempre dificuldades. O estudo realizado foi bem sucedido em provar a eficácia do CaH_2 como catalisador para a graftização da lignina e em caracterizar todos os reagentes para a realização da reação de graftização. Já é um importante resultado em uma pesquisa complexa, mas ainda são necessários muitos outros ensaios.

7. Conclusões

Os resultados das análises de RMN mostram que o CaH_2 é um catalisador eficiente para realizar a graftização da lignina, pois quando se compara a análise RMN do produto de polimerização sem catalisador (Fig. 18) com aquela do produto de polimerização com catalisador (Fig. 19) percebe-se um aumento na quantidade de monômeros polimerizados em 16 vezes e um grau de polimerização entre 8 e 10.

Os resultados obtidos nas análises de DSC e raios X mostram que o produto de polimerização obtido apresenta características de um material amorfo. Esses resultados em conjunto com os de RMN levam a crer que a lignina foi graftizada pelo L-lactídeo, pois se o L-lactídeo reagisse formando apenas PLLA separado da lignina, sua cristalinidade seria mantida, devido à manutenção da regularidade da cadeia do polímero. Acreditamos, no entanto, que o L-lactídeo se ligou à lignina de forma aleatória, perdendo a sua característica de partícula, pois a lignina dissolveu-se no L-lactídeo na temperatura em que foi realizada a polimerização. O material obtido consiste, portanto, em um copolímero PLLA-Lignina.

8. Sugestões para Futuros Trabalhos

A lignina é um material que possui propriedades que podem variar dependendo de sua fonte e do método de obtenção, logo um estudo comparando as propriedades químicas e mecânicas da lignina proveniente de diferentes espécies de madeira, assim como obtida por diferentes métodos de extração geraria um grande avanço científico no estudo da lignina. Dentre algumas propriedades relevantes a serem estudadas comparando-se ligninas provenientes de diferentes madeiras e processos de obtenção, são feitas as seguintes sugestões:

- Grau de polimerização;
- Capacidade de formar filmes;
- Capacidade de absorção de íons metálicos;
- Tamanho de partícula;
- Propriedades anti-chama;
- Proporção entre os três monômeros que constituem a lignina;
- Biodegradabilidade;
- Solubilidade.

Quanto à reação de graftização da lignina, pode-se como sugestão alguns estudos que seriam complementares ao presente trabalho. Neste trabalho realizou-se um estudo inicial da graftização da lignina pelo PLLA, que poderia ser complementado, caracterizando-se melhor o produto de polimerização e realizando

comparações entre o método e catalisador utilizados e outros que poderiam vir a ser mais eficientes. No entanto estes e outros estudos serão realizados pelo grupo de pesquisa do IAM, e citá-los nesta seção iria contra a confidencialidade da pesquisa.

9. Referências Bibliográficas

- [1] Department of Energys Genomic, 1986. <http://genomics.energy.gov>.
- [2] - Akin, D.E. ; Benner, R. ; . Degradation of polysaccharides and lignin by ruminal bacteria and fungi. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 54, p. 1117–1125, 1998
- [3] De Chirico, A. ; Armanini, M. ; Chinib, P. ; Cioccolob, G. . Flame Retardants for polypropylene based on lignin. *Polymer degradation and stability*, v. 79, p. 139-145, 2003.
- [4]. Youming Yu, Shenyuan Fu, Ping'an Song, Xiping Luo, Yongming Jin, Fengzhu Lu, Qiang Wu, Jiewang Ye - Lignin by grafting phosphorus-nitrogen improves the thermal stability and flame retardancy of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 541-546, 2003.
- [5] Alen, R. ; . Basic chemistry of wood delignification. *Papermaking Sci. Technol.*, v. 3, p. 58, 2000.
- [6] Lange, H. ; Decina, S. ; Crestini, C. . Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed. *European Polymer Journal*, v. 49, p. 1151-1173, 2013.
- [6] Suhas; Carrott, P.J.M.; Carrott, M.M.L. Ribeiro. . Lignin– From natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2301–2312, 2007.
- [7] - Fadir, S. ; Ragauskas, A. J. . Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, v. 20, p. 131-141, 2004.
- [8] Scholze, B. ; Meier, D. . Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY–GC/MS, FTIR, and functional groups. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 60, p. 41-54, 2001.
- [9] Scholze, B. ; Meier, D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin) Part II.GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58-59, p. 387–400, 2001.
- [10] Zhou, S. ; Perez, G. M. ; Pecha, B. ; Mcdonald, A. G. ; Kersten, S. R. A. ; Westerhof, R. J. M. . Secondary Vapor Phase reactions of Lignin-Derived Oligomers Obtained by fast Pyrolysis of Pine Wood. *Energy and Fuels*, v. 27, p. 1428-1438, 2013.
- [11] Mihai Brebu and Cornella Vasile - Thermal degradation of lignin - A review. *Cellulose Chemistry and Technology*, v. 44, p. 353-363, 2010.
- [12] Zamiri, P. ; Kuang, Y. ; Sharma, U. ; Busold, R. H. A.P. Rago. The biocompatibility of rapidly degrading polymeric stents in porcine carotid arteries. *Biomaterials*, v. 31, p. 7847-7855.

[13] Auras R, Harte B, Selke S. – An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol Biosci*, v. 4, p. 835-864, 2004.

[14] Maharana, T. ; B. Mohanty, Y.S. Negia. Melt-Solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability, v. 34, p. 99–124, 2009.

[15] Saeidlou, S. ; Hunealt, M. ; Hongbo, L. . Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*, v. 37, p. 1657-1677, 2012.

[16] Raquez, J. M. ; Habibi, Y. ; Murariu, M. . Polylactide (PLA) - based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 1504-1542, 2013.

[17] Lindstromn, T. . The colloidal behaviour of kraft lignin. *Colloid Polym. Sci.*, v. 257, p. 277–285, 1979.

[18] Deng, Y.; Feng, X. ; Yang, D. ; Yi, C. ; Qiu, X. . π - π stacking of the aromatic groups in lignosulfonates. *Bioresources*, v. 7, p. 1145-1156, 2012.

[19] Panesar, S. ; Jacob, S. ; Misra, M. ; Mohanty, A. K. . Functionalization of lignin: Fundamental studies on aqueous graft copolymerization with vinyl acetate. *Industrial Crops and Products*. *Industrial Crops and Products*, v. 46, p. 191–196, 2013

[20] Ferry P.W. Melchels , Jan Feijen, Dirk W. Grijpma – Poly(D,L-lactide) resin for the preparation of tissue engineering scaffolds by stereolithography, v. 30, p. 3801-3809, 2009.