UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Desenvolvimento de Biocompósitos Poliméricos de PLA e Lignina Obtida a partir da Serragem e do Bagaço da Cana-de-Açúcar

Autora: Loara Costa Gessi

Orientadora: Profª Drª Luciane Ferreira Trierweiler

Coorientadora: Msc. Débora Gonçalves Carvalho

Porto Alegre, outubro de 2022

Autora: Loara Costa Gessi

Desenvolvimento de Biocompósitos Poliméricos de PLA e Lignina Obtida a partir da Serragem e do Bagaço da Cana-de-Açúcar

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientadora: Profª Drª Luciane Ferreira Trierweiler

Coorientadora: Msc. Débora Gonçalves Carvalho

Banca Examinadora:

Profª Drª Liliana Amaral Feris, UFRGS - DEQUI

Msc. Vânia Queiroz da Silva, UFRGS - DEQUI

Porto Alegre

2022

Agradecimentos

Agradeço em especial a minha família, meu pai Nilvaro, minha mãe Cleci, minha irmã Luyhana e minha tia Denilva, por todo o apoio e oportunidade de estudo em uma universidade federal, sem elas na minha vida eu não conseguiria percorrer esses 6 anos de graduação.

À minha melhor amiga Camila, por todo incentivo e por me apoiar em todos os momentos da minha vida. Da mesma forma, agradeço ao meu namorado Giovanni, que foi minha base nos últimos dois anos e que me cobrou todos os dias pela elaboração deste trabalho. Agradeço também a minha colega de curso e amiga Paola, por acreditar que o projeto daria certo.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS, local onde pude desenvolver este trabalho. À Central Analítica do Dequi e em especial ao Laboratório Lacip.

À minha orientadora, Profª Luciane, pelo suporte e conhecimento para o desenvolvimento deste projeto. Além de sua aluna de doutorado, minha coorientadora Débora, por todo incentivo, cobrança e por acreditar que seria possível; por todas ao noites que saiamos as 21h do Departamento e pelos feriados que lá passamos para que este projeto se desenvolvesse, serei eternamente grata.

À Profª Ruth Santana do departamento de engenharia de matérias e do Laboratório de Polímeros (LAPOL) e ao seu aluno de iniciação científica, Pedro Martin, pelo auxílio nas atividades envolvendo ensaios mecânicos.

Por fim, agradeço à banca examinadora, Profª Liliana e Doutoranda Vânia, pelo aceite do convite e pela disponibilidade em avaliar este projeto.

RESUMO

É cada vez maior o incentivo pela utilização de plásticos que venham a trazer menores prejuízos ao meio ambiente e ao ser humano. Com isso, busca-se o uso de polímeros originários de fontes renováveis e biodegradáveis. O poliácido láctico (PLA) é um polímero que está se destacando por ser biodegradável e pela semelhança com o poliestireno (PS). O PLA apresenta boa resistência térmica e fácil processabilidade, podendo ser obtido por diversas técnicas como a extrusão, injeção e moldagem por sopro. Entretanto, o material dispõe de limitações que não possibilitam a ampliação do seu uso em larga escala, como alto custo, acentuada fragilidade e baixa ductilidade. A lignina, por outro lado, é um resíduo polimérico da indústria. Esse polímero biodegradável está presente na estrutura das plantas, sendo a macromolécula orgânica mais importante e abundante dentre os materiais lignocelulósicos, depois da celulose. A lignina desempenha um importante papel no transporte de nutrientes e metabólitos, além de ser responsável pela resistência mecânica dos vegetais e possuir propriedades antioxidantes. É um material renovável, disponível em grandes quantidades, de baixo custo, não tóxico, possui alto potencial de aplicação em diversas áreas para a síntese de novos produtos, mesmo assim, apenas 1 a 2% dela é separada e comercializada para aplicações na química, sendo o restante queimado para a geração de energia. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar a utilização da lignina para atribuir melhores qualidades mecânicas ao PLA e torná-lo mais acessível economicamente. A lignina foi extraída de duas fontes: o eucalipto e o bagaço da cana-de-açúcar, por polpação álcali, em seguida precipitada com ácido. Depois de preparada, ela foi incorporada ao PLA em três concentrações distintas, 10, 30 e 50% m/m. As amostras de lignina obtidas e os biocompósitos de PLA+lignina foram caracterizadas por Difratometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Termogravimetria (DSC e TGA) e Espectroscopia UV/Visível. Para garantir o desempenho da adição de lignina ao PLA, analisou-se também a resistência à tração e ao impacto Izod. O rendimento da obtenção da lignina do bagaço foi de 74,71 ± 3,36%, enquanto que da serragem foi de 64,46 ± 7,66%. O número Kappa para a polpa do bagaço foi de 22,5 ± 1,9, já para a serragem foi de 35,2 ± 3,3. Os compósitos de PLA/lignina apresentaram melhores propriedades mecânicas em tração e impacto de Izod em relação ao PLA puro a partir da incorporação de 30% em massa de lignina. Com isso, a adição de lignina foi uma forma viável de trazer melhorias ao PLA, tornando-o menos frágil e mais dúctil, podendo assim, ser ampliado o seu uso industrial.

Palavras-chave: *Poliácido Láctico, Lignina, Biocompósitos, Biodegradável.*

ABSTRACT

There is an increasing incentive for the use of plastics that will bring less damage to the environment and to human beings. With this, the use of polymers originating from renewable and biodegradable sources is sought. Polylactic acid (PLA) is a polymer that is standing out for being biodegradable and similar to polystyrene (PS). PLA has good thermal resistance and easy processability, and can be obtained by various techniques such as extrusion, injection and blow molding. However, the material has limitations that do not allow the expansion of its use on a large scale, such as high cost, marked fragility and low ductility. Lignin, on the other hand, is a polymeric residue from industry. This biodegradable polymer is present in the structure of plants, being the most important and abundant organic macromolecule among lignocellulosic materials, after cellulose. Lignin plays an important role in the transport of nutrients and metabolites, in addition to being responsible for the mechanical strength of plants and possessing antioxidant properties. It is a renewable material, available in large quantities, low cost, non-toxic, has high potential for application in several areas for the synthesis of new products, even so, only 1 to 2% of it is separated and commercialized for applications in chemistry, the remainder being burned for energy generation. Thus, the present work aims to investigate the use of lignin to attribute better mechanical qualities to PLA and make it more affordable. Lignin was extracted from two sources: eucalyptus and sugarcane bagasse, by alkali pulping, then precipitated with acid. Once prepared, it was incorporated into the PLA at three different concentrations, 10, 30 and 50% w/w. The lignin samples obtained and the PLA+lignin biocomposites were characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (DSC and TGA) and UV/Visible Spectroscopy. To guarantee the performance of the addition of lignin to PLA, the traction and the Izod impact was also analyzed. The yield of obtaining lignin from bagasse was 74.71 ± 3.36%, while that of sawdust was 64.46 ± 7.66%. The Kappa number for bagasse pulp was 22.5 ± 1.9, and for sawdust it was 35.2 ± 3.3. The PLA/lignin composites showed better mechanical properties in traction and impact of Izod in relation to the pure PLA from the incorporation of 30% by mass of lignin. Thus, the addition of lignin was a viable way to improve PLA, making it less brittle and more ductile, thus allowing its industrial use to be expanded.

Keywords: *Polylactic Acid, Lignin, Biocomposites, Biodegradable.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Plantação de eucalipto 3
Figura 2: Representação esquemática da estrutura típica da cana-de-açúcar 4
Figura 3: Estrutura de uma fibra vegetal 5
Figura 4: Representação da estrutura molecular da celulose 7
Figura 5: Esquema de estrutura molecular da hemicelulose. A: Arabinose, FeA: Ácido Ferúlico; G: Galactose; Gcl: Ácido Glicurônico; X: Xilose 7
Figura 6: Monômeros de monolignol: (a) álcool p-coumaril (unidade 4-hidroxifenil); (b) álcool coniferílico (unidade guaiacil); (c) álcool sinapílico (unidade siringil) 8
Figura 7: Representação da estrutura molecular da lignina 8
Figura 8: Ilustração da ação do pré-tratamento na estrutura da biomassa lignocelulósica 10
Figura 9: Estruturas monoméricas isômeras do PLA 12
Figura 10: Fluxograma operacional para obtenção dos biocompósitos 14
Figura 11: Serragem *in natura* (a) e serragem após tratamento físico (b) 15
Figura 12: Bagaço da cana-de-açúcar 15
Figura 13: Bagaço triturado (a), seco (b) e lavado (c) 15
Figura 14: Frascos de duran com o material lignocelulósico: bagaço (a) e serragem (b) 17
Figura 15: Frascos de duran após o período na autoclave, (a) bagaço e (b) serragem 17
Figura 16: Polpas deslignificadas do bagaço (a) e da serragem (b) 17
Figura 17: Incubadora de Shaker com as amostras de filtrado 18
Figura 18: Estrutura do composto químico lignosulfonato de sódio 20
Figura 19: Polpas do bagaço (a) e da serragem (b) 23
Figura 20: Celulose extraída do bagaço (a) e da serragem (b) 24
Figura 21: LigB (a) e LigS (b), após centrifugação, ainda úmidas 24
Figura 22: LigB (a) e LigS (b) secas, durante processo de maceração 24
Figura 23: LigB (a) e LigS (b) após peneiramento em mesh 270, prontas para as análises e incorporação nos biocompósitos de PLA 25
Figura 24: Biocompósitos obtidos sobre a placa de petri: (a) PLA/LigB10, (b) PLA/LigB30, (c) PLA/LigB50, (d) PLA/Ligno, (e) PLA/LigS10, (f) PLA/LigS30, (g) PLA/LigS50, (h) PLA/LigS50 e (i) PLA puro 25
Figura 25: Biocompósitos de PLA/LigB10 (a), PLA/LigB30 (b) e PLA/LigB50 (c) 26
Figura 26: Biocompósitos de PLA/LigS10 (a), PLA/LigS30 (b) e PLA/LigS50 (c) 26

Figura 27: Filme PLA/LigS10 visto a microscópio com aproximação de 4x. 26
Figura 28: Espectros na região do IV das matérias-primas (a) e das ligninas (b) 30
Figura 29: Curvas de TGA (a) e DSC (b) das matérias-primas e das ligninas extraídas..... 31
Figura 30: Absortividade das ligninas e do lignosulfonato na região UV 32
Figura 31: Difração de Raio-X das matérias-primas, das ligninas e do padrão Ligno 33
Figura 32: Espectros na região do infravermelho para o PLA e demais biocompósitos 34
Figura 33: Curvas de TGA (a) e DSC (b) para o PLA e os compósitos formados 34
Figura 34: Análise de DRX no PLA (a) e nos compósitos PLA/lignina (b) 35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da biomassa lignocelulósica 6
Tabela 2: Lignina e principais métodos de separação 10
Tabela 3: Propriedades e características apresentadas pelo PLA 12
Tabela 4: Comparação entre fibras naturais e fibras de vidro 13
Tabela 5: Nomenclatura adotada para os biocompósitos obtidos 23
Tabela 6: Teor de umidade nas matérias-primas *in natura* 27
Tabela 7: Teor de lignina nas matérias-primas pelo método de Klason 27
Tabela 8: Percentual de lignina residual nas polpas 28
Tabela 9: Rendimento da extração da lignina 28
Tabela 10: Teor de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas 29
Tabela 11: Teor de pureza das ligninas LigB e LigS 29
Tabela 12: Tração e Impacto Izod para o PLA e os biocompósitos 36

SUMÁRIO

1 Introdução 1

2 Revisão Bibliográfica 3

2.1 Cultivo de madeira de eucalipto 3

2.2 Cultivo da cana-de-açúcar 4

2.3 Materiais lignocelulósicos 5

2.3.1 Celulose 6
2.3.2 Hemicelulose 7
2.3.3 Lignina 7

2.4 Pré-tratamento do material lignocelulósico 9

2.5 Polímeros biodegradáveis 11

2.5.1 Poliácido láctico 11

2.6 Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais 13

3 Materiais e Métodos 14

3.1 Matérias-primas 14

3.2 Fluxograma operacional 14

3.3 Tratamento físico 14

3.4 Teor de umidade na matéria prima utilizada 15

3.5 Teor de açúcares solúveis no bagaço de cana-de-açúcar 16

3.6 Pré-tratamento álcali do material lignocelulósico 16

3.7 Precipitação ácida da lignina 18

3.8 Teor de lignina nas matérias-primas pelo método de Klason 18

3.9 Determinação da pureza das ligninas 19

3.10 Determinação do rendimento de extração da lignina 19

3.11 Determinação do número Kappa 19

3.12 Caracterização das ligninas obtidas pelo método de álcali 19

3.12.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 20
3.12.2 Caracterização Térmica 20
3.12.3 Análise Espectroeletrônica na Região do Ultravioleta 20
3.12.4 Difração de Raio X – (DRX) 21

3.13 Obtenção do biocompósitos de PLA e lignina 21

3.14 Avaliações dos biocompósitos de PLA e lignina 21

3.14.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 21
3.14.2 Caracterização Térmica e Difração de Raio X (DRX) 21
3.14.3 Ensaio de Tração e Impacto Izod 22

4 Resultados 23

4.1 Obtenção das ligninas e dos biocompósitos 23
4.2 Teores de umidade nas matérias-primas e de açúcares no bagaço 27
4.3 Teor de lignina Klason nas matérias-primas 27
4.4 Teor de lignina residual nas polpas 27
4.5 Rendimento do processo de extração das ligninas LigB e LigS 28
4.6 Composição química das matérias-primas *in natura* em base seca e Nº Kappa 28
4.7 Caracterização das matérias-primas e ligninas obtidas 29
4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 29
4.7.2 Caracterização Térmica 31
4.7.3 Análise na Região do Ultravioleta 32
4.7.4 Difração de Raio-X (DRX) 32
4.8 Avaliação dos biocompósitos de PLA e lignina 33
4.8.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 33
4.8.2 Caracterização Térmica 34
4.8.3 Difração de Raio-X (DRX) 35
4.8.4 Ensaios de Tração e Impacto Izod 35
5 Conclusões e Trabalhos Futuros 37
REFERÊNCIAS 38
ANEXO A 46

1 Introdução

Os plásticos sintéticos foram desenvolvidos no início do século XX e, desde então, o interesse por eles e sua utilização só cresceram. Como a própria palavra já diz, plástico significa aquilo que pode ser moldado, assim, seja por calor, por pressão, seja por reação química, ele assume as mais diferentes formas e serve de matéria-prima para a fabricação dos mais variados objetos (RECICLOTECA, 2020). Com isso, os plásticos estão presentes no cotidiano nas formas de sacolas, embalagens, eletrodomésticos, roupas, sapatos, carros, cadeiras e tudo mais que haja necessidade de algo moldável, durável e econômico (ELIAS, 2015).

A má gestão dos resíduos plásticos, porém, fez com que esse polímero não chegue ao seu destino correto. Os relatórios do Fórum Econômico Mundial e da Fundação Ellen MacArthur (2016) apontam para existência de mais de 150 milhões de toneladas de plástico nos oceanos. Caso o cenário não mude, espera-se que contenha uma tonelada de plástico para cada três toneladas de peixe em 2025 e, em 2050, mais plástico do que peixes (em peso) nos oceanos (MACEDO, 2016). Além disso, mesmo que grande parte desses polímeros sejam termoplásticos, ou seja, possuam a capacidade de remodelagem a uma dada temperatura, podendo, consequentemente, serem reciclados (POLYEXCEL, 2021), apenas 14% das embalagens plásticas são recicladas, valor bem abaixo dos 58% do papel e 70% a 90% do ferro e aço (MACEDO, 2016).

Em virtude dessa má gestão, o interesse por produtos com menor impacto ambiental tem aumentado, uma alternativa são os poliméricos biodegradáveis (ECYCLE, 2022).

Os plásticos biodegradáveis são materiais orgânicos poliméricos sintéticos obtidos de fontes renováveis como cana-de-açúcar, milho, batata, microrganismos, entre outros. O processo de biodegradação consiste na alteração do polímero por ação enzimática de microrganismos em condições climáticas favoráveis (FRANCHETTI *et al.*, 2006). A ordem de grandeza da degradação desses bioplástico é de 6 a 18 meses (COUTINHO *et al.,* 2004).

O Poliácido Láctico (PLA) é um polímero biodegradável e apresenta uma taxa de crescimento anual de produção estimada de 10% a 15%, enquanto que os plásticos convencionais apresentam crescimento de 3,5% a 4% ao ano (SANTANA, 2018). Esse polímero biodegradável apresenta muitas qualidades para as mais diversas aplicações: utensílios domésticos, embalagens, peças para aplicações técnicas e biomédicas, impressão 3D, além da utilização em suturas ou até para substituição de tecidos animais (DOMENEK *et al.,* 2011).

Pela sua versatilidade, o PLA é tido como a principal alternativa para substituição de polímeros provenientes de fontes fósseis, como uma escolha mais sustentável, biodegradável, originária de fontes renováveis e que proporciona uma redução de cerca de 75% na pegada de carbono (PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2021). Esse polímero apresenta boa resistência térmica e fácil processabilidade (GARCIA, 2018), no entanto, o material dispõe de limitações que não possibilitam a ampliação do seu uso em larga escala industrial, como custo elevado, acentuada fragilidade e baixa ductilidade (WANG, 2017).

Para solucionar esses problemas, alguns aditivos ou componentes podem ser adicionados ao PLA, melhorando, assim, propriedades mecânicas e reduzindo o custo. Estudos apontam a utilização de blendas de PLA e polipropileno como em Souza (2021), PLA e elastômeros em

Bernardes (2020), PLA e poliuretano em Morgado (2021). Esses aditivos, porém, não são biodegradáveis e prejudicam na biodegradação do PLA (OLIVEIRA, 2016).

Surgiu, assim, uma nova classe de materiais constituída pela combinação entre polímeros biodegradáveis e fibras naturais. As fibras naturais podem ser vegetais, minerais ou animais e são utilizadas para diversos fins, como têxtil e na fabricação de papel. Um destaque maior pode ser dado às fibras naturais vegetais, devido à enorme variedade de plantas que podem ser utilizadas para a obtenção das mesmas (LUZ, 2008). As fibras vegetais são utilizadas como reforço em termoplásticos convencionais há mais tempo, isso porque elas possuem baixa densidade e uma resistência mecânica considerável. Além disso, a substituição do reforço de fibra de vidro por fibras vegetais oferece algumas vantagens como menor desgaste nos equipamentos de processamento, devido a menor abrasão das fibras vegetais, diminuição dos custos de fabricação e maior eficiência, devido à menor densidade da fibra vegetal (SHAH *et al.,* 2014).

A utilização da lignina, polímero biodegradável que está presente em todas as plantas, em biocompósitos, poderia ser uma solução para as 50 milhões de toneladas de lignina geradas por ano, mundialmente, como resíduo somente dos processos de produção de pastas celulósicas e de papel. A maior parte da lignina residual é queimada para gerar energia, entretanto, seria uma alternativa o uso para obtenção de produtos de maior valor agregado (CGEE, 2010). Além de contribuir para a redução de impactos ambientais, decorrentes de sua deposição na natureza em outras formas lignocelulósicas, como o bagaço da cana-de-açúcar (TAMANINI; HAULY, 2004). Segundo Zamudio *et al.* (2015), a mistura de lignina e polímeros pode levar à obtenção de materiais com propriedades iguais ou melhores que as do polímero original, além disso, é um método econômico para obter materiais com propriedades diferentes.

Tendo-se em vista os pontos abordados, é de extrema importância o estudo de plásticos biodegradáveis e de soluções que contribuam para melhorar suas características mecânicas e para reduzir custos. Além disso, a avaliação de alternativas para a reutilização da lignina presente em resíduos lignocelulósicos e que são destinados à queima, pode resultar em produtos de maior valor agregado. Como possibilidade, esse projeto propõe utilizar a lignina extraída de duas biomassas: eucalipto e bagaço da cana-de-açúcar, e incorporar as mesmas ao PLA na produção de biocompósitos poliméricos, com o objetivo de aprimorar as propriedades do PLA e dar maior valor à lignina.

Como objetivos específicos, pode-se mencionar:

- Extrair e caracterizar a lignina de dois resíduos lignocelulósicos, o bagaço da cana-de-açúcar e a serragem de eucalipto. Comparar as ligninas extraídas entre si e com o composto de lignosulfonato de sódio. E, além disso, calcular os rendimentos das extrações.
- Produzir biocompósitos de PLA e das ligninas extraídas, realizar análises de caracterização e de desempenho em diferentes concentrações: 10, 30 e 50% m/m de lignina.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Cultivo de madeira de eucalipto

Do gênero *Eucalyptus,* o Eucalipto (Figura 1) foi trazido ao Brasil da Austrália nas primeiras décadas do século XIX, e atualmente é a árvore mais plantada no Brasil (CAIRES, 2022). O grande sucesso dessa árvore deve-se as suas características de interesse comercial: rápido crescimento, facilidade a programas de manejo e melhoramento, fácil adaptação em diversas condições e alta produção de sementes, facilitando a propagação (SHARMA, 2006). Além disso, o Brasil apresenta condições climáticas favoráveis, alta quantidade de irradiação solar, chuvas distribuídas ao longo de grande parte do território nacional e disponibilidade de áreas para plantação (POTENCIAL FLORESTAL, 2020), assim, o tempo necessário para que a planta se desenvolva é de 5 a 7 anos, enquanto que em países de clima temperado, o tempo é de mais de 30 anos (CAIRES, 2022).

Existem mais de 700 espécies conhecidas de eucalipto. As principais espécies cultivadas no mundo são *Eucalyptus grandis*, *E. urophylla*, *E. globulus*, *E. camaldulensis* e *E. tereticornis* (CAIRES, 2022). Essas espécies têm propriedades físicas e químicas tão distintas que fazem com que os eucaliptos, em especial o tronco, sejam usados para as mais diversas finalidades como lenha, estacas, carvão vegetal, celulose e papel, móveis, medicamentos, entre outros, já as folhas são destinadas a extração de óleos essenciais (EMBRAPA, 2019).

O Eucalipto tem grande importância comercial na economia brasileira. São 5,5 milhões de hectares plantados, com uma produtividade média de 39 m^3/ha/ano (EMBRAPA, 2019), podendo chegar a 70 m^3/ha/ano, o que representa 90% de toda a madeira utilizada para fins produtivos. O setor de eucalipto representa 1,3% do PIB (Produto Interno Bruto) nacional e 6,9% do PIB industrial. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de celulose, atrás apenas dos EUA. A maior empresa de celulose do mundo é brasileira, resultante da união das gigantes Fibria e Suzano (CAIRES, 2022). Segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBA), 2019, 36% da área plantada é destinada a celulose e papel, 29% para produtores independentes, 12% para siderurgia a carvão vegetal, 10% a investidores financeiros, 6% para painéis de madeira e pisos laminados, 4% para produtos sólidos de madeira e 3% outros.

Figura 1: Plantação de eucalipto

Fonte: [ALTIVO FLORESTA, 2022]

2.2 Cultivo da cana-de-açúcar

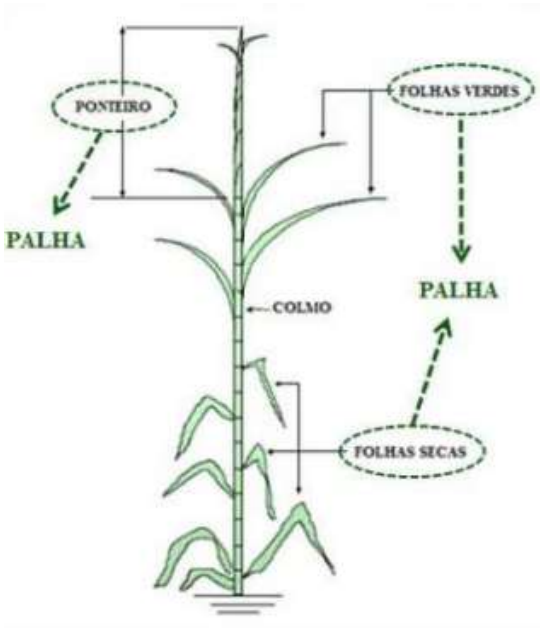
A cana de açúcar é uma gramínea pertencente ao gênero *Saccharum*, não possui uma origem estabelecida, mas acredita-se que seja oriunda da região sudeste da Ásia. Existem várias espécies compreendidas no gênero *Saccharum*, as mais cultivadas comercialmente são híbridas (CIB, 2009).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor e exportador de cana-de-açúcar do mundo, com produção de mais de 6 bilhões de toneladas (IBGE, 2020). O Brasil é também o maior produtor mundial de açúcar, agente de 25% da produção mundial e 50% das exportações mundiais. E o segundo maior produtor de etanol do planeta, correspondendo a 20% da produção e das exportações mundiais (UNICA, 2013). Responsável principalmente pela produção de açúcar e álcool, o setor sucroalcooleiro movimenta 2% PIB nacional (IBGE, 2020).

A cana-de-açúcar é uma planta perene e típica de países tropicais, é composta basicamente de duas partes: uma subcutânea, onde observa-se os rizomas e as raízes e, outra aérea, onde observa-se o colmo, as folhas e as flores (OLIVEIRA, 2006).

A produção de resíduos da cana-de-açúcar (matéria-seca) representa em média 28% da massa da cana (SEABRA, 2008). Dessa forma, para cada tonelada de colmos produzida, têm-se 280 kg de bagaço (parte do colmo com o caldo da cana extraído) (NASCIMENTO, 2007) e 140 kg de palha (folhas e ponteiro da cana-de-açúcar) (Figura 2) (GONÇALVES, 2008). Atualmente, o bagaço de cana é um dos subprodutos lignocelulósicos mais abundantes no Brasil (FONSECA, 2009). Embora grande parte do bagaço seja utilizada para fins energéticos, esse material representa um grande potencial para a agroindústria nacional, abrindo espaço para o desenvolvimento de atividades mais nobres do que a geração direta de energia (PITARELO, 2007).

Figura 2: Representação esquemática da estrutura típica da cana-de-açúcar



Fonte: [GEORGES, 2011]

2.3 Materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são formados por celulose, hemicelulose e lignina (YU *et al*., 2008). Esses materiais são os mais abundantes complexos orgânicos de carbono na forma de biomassa, representando 60% da massa vegetal (BADHAN *et al*., 2007).

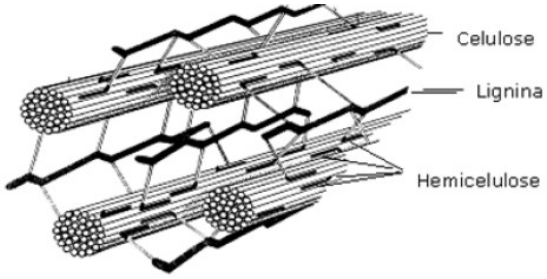
Os materiais lignocelulósicos podem ser divididos em seis grupos principais: resíduos de colheitas (bagaço de cana, palha de milho etc.), madeira de lei (álamo e álamo alpino), madeira de conífera (pinheiro e abeto), resíduos lignocelulósicos (papel reciclado, jornais, licor negro), biomassas herbáceas (feno de alfafa, caniço-malhado etc.) e resíduos sólidos municipais (CARDONA *et al.,* 2010).

A oferta de resíduos lignocelulósicos em todo o mundo corresponde a aproximadamente $2{,}9 \times 10^3$ milhões de toneladas produzidas de culturas de cereais, 3×10^3 milhões de toneladas da produção de sementes e $5{,}4 \times 10^2$ milhões de toneladas de outros tipos de cultura (STRADIOTTO *et al.,* 2012), além de 40 milhões de toneladas de materiais vegetais não comestíveis, incluindo os bagaços da cana-de-açúcar, caules de trigo, palha de milho (os talos e folhas) e aparas de madeira da exploração madeireira, que são, em sua maioria, descartados como resíduo (SANDERSON, 2011).

O Brasil destaca-se mundialmente pela agricultura e pelo agronegócio, com uma grande área cultivável de grãos, cereais, frutas e principalmente com a cultura da cana-de-açúcar. O levantamento da safra 2017/2018 pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) mostrou que foram produzidas no Brasil 893,5 mil toneladas de algodão-caroço; 2,39 milhões de toneladas de arroz, 3,11 milhões de toneladas de feijão; 68,7 mil toneladas de girassol; 15,82 milhões de toneladas de milho; 27,73 milhões de toneladas de soja; 1,89 milhões de toneladas de trigo e 652,02 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, gerando, portanto, uma grande quantidade de resíduos lignocelulósicos como subprodutos.

Os vegetais são formados principalmente por fibras de celulose presas por uma matriz de lignina e de hemicelulose, como é possível ver na Figura 3, as quais se encontram unidas por ligações covalentes e de hidrogênio e por água (DELMER *et al.*, 1995). As paredes celulares das plantas interagem entre si formando uma estrutura fortemente ligada. Apesar de ser rígida, ela permite a percepção e a transferência de sinais químicos entre as diferentes células de um tecido e/ou com o exterior, como a excreção de compostos (PAIS *et al.,* 2005).

Figura 3: Estrutura de uma fibra vegetal



Fonte: [LEE,1997]

A composição desses constituintes nas fibras vegetais pode variar de 40-50% para a celulose, de 15-30% para a hemicelulose e de 10-40% para a lignina (DEKKER, 1985), sendo a concentração de cada um desses elementos variável de acordo com o tipo de matéria-prima,

espécie, idade, fatores genéticos e ambientais (JEFFRIES, 1990). Na Tabela 1, encontra-se a composição química de alguns resíduos lignocelulósicos.

Tabela 1: Composição química da biomassa lignocelulósica

Biomassa Lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

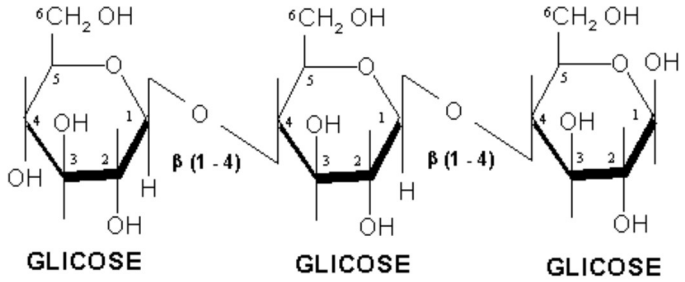
Fonte: [SANTOS *et al.,* 2012]

2.3.1 Celulose

A celulose é o composto orgânico mais abundante na terra, com uma produção de mais de 50 bilhões de toneladas por ano (RUBIRA, *et al.*, 2009), é o principal componente dos materiais lignocelulósicos, estando presente em todos os vegetais, desde os mais simples até as árvores mais complexas (RABELO, 2007).

Quanto a composição elementar, a celulose apresenta 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,4% de oxigênio sendo sua fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde **n** é o grau de polimerização (D'ALMEIDA *et al.,* 2013). É um carboidrato que apresenta uma estrutura química composta por várias unidades de anidro glicopiranose unidos por ligação β-1,4-glicosídicas (CANEVAROLO JR., 2006). Na Figura 4, tem-se a representação da estrutura molecular da celulose. As cadeias de celulose são estabilizadas e ligadas entre si por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, formando as fibrilas elementares, que contêm cerca de 36 cadeias justapostas e apresentam 3 nm a 4 nm de largura. Essas fibrilas são unidas umas às outras através da hemicelulose e são cobertas pela lignina (DELMER *et al.,* 1995). Elas são insolúveis em água e apresentam regiões cristalinas e amorfas (FENGEL *et al.,* 1989).

Figura 4: Representação da estrutura molecular da celulose



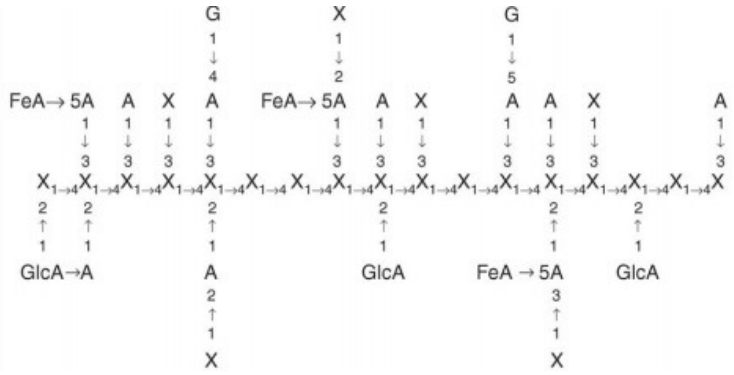
Fonte: [GURNEE, 1971]

2.3.2 Hemicelulose

A hemicelulose, Figura 5, é um polissacarídeo amorfo de estrutura linear ramificada, com cadeias menores do que as da celulose. É constituída, basicamente, por pentoses, com uma cadeia principal de xilose e várias ramificações de manose, de arabinose, de galactose, de ácido glicurônico, entre outras (GRAY *et al*., 2006).

São estruturalmente mais semelhantes com a celulose do que com a lignina e depositam-se na parede celular em uma etapa anterior à lignificação. Apresentam maior susceptibilidade à hidrólise ácida, isso acontece devido ao caráter amorfo, além de apresentarem grau de polimerização menor que o da celulose (FENGEL *et al.,* 1989).

Figura 5: Esquema de estrutura molecular da hemicelulose. A: Arabinose, FeA: Ácido Ferúlico; G: Galactose; Gcl: Ácido Glicurônico; X: Xilose



Fonte: [FILHO,2011]

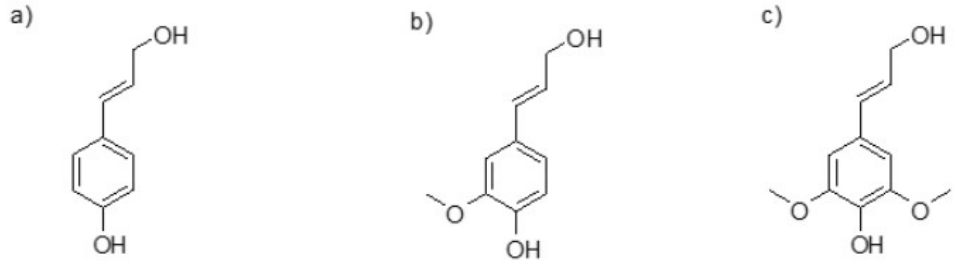
2.3.3 Lignina

Depois da celulose, a lignina é a macromolécula orgânica mais importante e abundante dentre os materiais lignocelulósicos (FENGEL *et al.,* 1989). A lignina é um polímero tridimensional amorfo, de alta massa molar, estrutura molecular complexa e variável. Sua estrutura irá depender da espécie vegetal, da localização, da idade da planta, da estação do ano, entre outros. Diferente da celulose e da hemicelulose, esse composto não possui um arranjo bem definido (SANTOS, 2011).

Durante o desenvolvimento das plantas, a lignina é incorporada como o último componente da parede celular, interpenetrando as fibrilas, acarretando no fortalecimento da parede (MARABEZI, 2009). Está presente em vegetais e tecidos vasculares, desempenhando um importante papel no transporte de água, de nutrientes e de metabólitos, e sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, como também de proteger os tecidos contra o ataque de microrganismos (FENGEL *et al.*,1989). Além disso, a lignina possui propriedades antioxidantes que beneficiam as plantas (MAUSS, 2020).

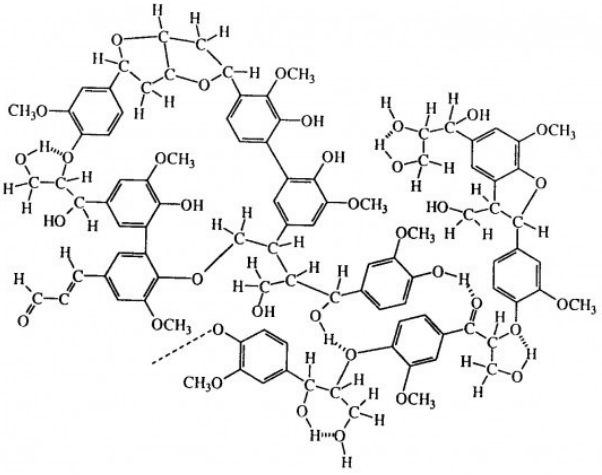
O mecanismo de síntese da lignina dá-se a partir de três precursores: monoméricos (o álcool coniferílico, o álcool sinapílico e o álcool p-cumarílico (NASCIMENTO, 2007). Na Figura 6, têm-se os precursores da lignina, e na Figura 7, uma representação da estrutura molecular da mesma. As ligações dessas unidades são de dois tipos: ligação éter através do oxigênio do grupo hidroxila do anel fenólico e ligações diretas C-C de condensação, sendo que as ligações do tipo éter são as que predominam (β-O-4 e α-O-4) (BOERJAN et al., 2003). As ligações permitem à lignina ter uma estrutura mais "aberta", ao passo que as ligações C-C tornam a lignina mais condensada, já que aproximam mais os monômeros entre si. O número dessas ligações presentes na estrutura da lignina e o arranjo molecular, afetam a sua reatividade (OLIVEIRA, 2015).

Figura 6: Monômeros de monolignol: (a) álcool p-coumaril (unidade 4-hidroxifenil); (b) álcool coniferílico (unidade guaiacil); (c) álcool sinapílico (unidade siringil)



Fonte: [GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008.]

Figura 7: Representação da estrutura molecular da lignina



Fonte: [MELDAU, 2013]

A parede celular de gramíneas, como a cana-de-açúcar, difere da de outras espécies quando se trata da composição da lignina (CARPITA; GIBEAUT, 1993). Essa composição é similar entre mono e dicotiledôneas, no entanto, as primeiras possuem uma pequena, mas significativa, quantidade da unidade hidroxifenil (4 a 15%), enquanto que nas dicotiledôneas ela é encontrada em pequena porcentagem (GRABBER et al., 2004).

Devido à sua estrutura química, a lignina é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, por isso, o seu isolamento é difícil. Porém, quando se consegue sua separação, geralmente se compromete a sua estrutura molecular original (SARKANEN; LUDWING, 1971). Embora não seja possível extrair a lignina sem degradá-la, estima-se que a sua massa molecular possa estar compreendida na faixa de 1.000 g/mol a 20.000 g/mol. Quando isoladas, apresentam uma cor escura, sendo relativamente estáveis em soluções de ácidos minerais e solúveis em bases aquosas quentes (HOCKING, 2005).

Aproximadamente, 50 milhões de toneladas de lignina são geradas por ano, mundialmente, como resíduo dos processos de produção de pastas celulósicas e de papel. A maior parte da lignina residual é queimada para gerar energia nesse segmento industrial. Entretanto, tendo em vista suas interessantes propriedades funcionais, a lignina oferece perspectivas de utilização para a obtenção de produtos de alto valor agregado, como ligantes, dispersantes, emulsificantes e sequestrantes (CGEE, 2010).

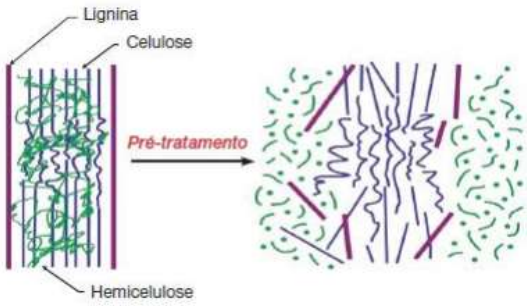
A indústria começou primeiramente a usar lignina quando os lignosulfonatos foram utilizados em banhos de tanagem para a produção de couros. Desde então, a lignina vem sendo empregada como matéria-prima para a produção de emulsificantes com aplicação na área alimentícia e na produção de vanilina (PEREIRA Jr.; COUTO; SANTA ANNA, 2008). Embora milhões de toneladas de lignina sejam produzidas, somente uma pequena quantidade (1-2%) é separada e comercializada para aplicações na indústria química (GOUVÊA *et al,* 2018). Dessa forma, a lignina merece maior destaque e utilizações que agreguem o seu valor. Assim, é de interesse da comunidade o seu uso para fins mais nobres (OLIVEIRA, 2015).

2.4 Pré-tratamento do material lignocelulósico

Um dos objetivos mais importantes do refino de biomassa lignocelulósica é fracioná-la em seus três componentes principais: celulose, hemiceluloses e lignina (BARAKAT *et al.,* 2013), assim é possível que esses materiais sejam utilizados para a produção de etanol, de papel e de outras substâncias químicas. Esse fracionamento (Figura 8) leva o nome de pré-tratamento. Os processos de separação podem ser térmicos, químicos, físicos, biológicos ou uma combinação desses, o que dependerá do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo (RAMOS, 2000).

A aplicação dos métodos de pré-tratamento altera as características naturais de ligação dos materiais lignocelulósicos, modificando a estrutura supramolecular da matriz celulose-hemicelulose-lignina. O objetivo comum desses métodos é reduzir o tamanho da biomassa e abrir sua estrutura física (ISIKGOR; BECER, 2015).

Figura 8: Ilustração da ação do pré-tratamento na estrutura da biomassa lignocelulósica



Fonte: [CANILHA *et al*., 2010]

Um pré-tratamento ideal deve não somente romper a estrutura celular da planta, mas também utilizar produtos químicos baratos, requerer equipamentos simples e não causar impacto ambiental (MORIYA, 2007). Além disso, a decisão de usar um ou outro processo de hidrólise depende também do tipo de material lignocelulósico empregado (SCHLITTLER, 2006).

A polpação é um dos processos de separação dos constituintes dos materiais lignocelulósicos mais empregados. Tem por objetivo remover a lignina sem degradar a cadeia celulósica, que deve apresentar propriedades adequadas a sua posterior utilização. Assim, é chamado de polpa o material que sofreu deslignificação, ou seja, que a lignina foi removida. Existem vários métodos utilizados para a remoção de lignina das biomassas vegetais, e dentre eles estão a polpação sulfito, polpação álcali, polpação Kraft, polpação Klason e polpação Organosolv. Essas técnicas são geralmente empregadas em materiais lignocelulósicos *in natura*, os quais apresentam uma estrutura morfológica bem rígida e recalcitrante, necessitando assim de condições de reação mais severas, concentração de álcali no licor > 10% (m/v) e temperatura acima de 150°C (SÁNCHEZ; CARDONA, 2008). Na Tabela 2, é possível ver os principais método de separação da lignina.

Tabela 2: Lignina e principais métodos de separação

Tipo de Lignina	Tratamento	Reagente	Vantagens	Rend. (%)
Lignina sulfítica	Reação com reagentes inorgânicos (derivação)	SO_3/HSO_3	Variedade de grupos funcionais	69,3
Lignina álcali		NaOH	Reagente única, lignina mais pura	77,3
Lignina Kraft		$NaOH/Na_2S$	Consagrado, larga escala	93,1
Lignina Klason	Hidrólise de polissacarídeos	H_2SO_4	Facilidade na separação de componentes	75,8
Lignina Organosolv	Extração com reação (como derivado)	Solvente orgânico / catalisador	Alta homogeneidade	78,6

Fonte: [KOMURA, 2015; GOUVÊA et al, 2018; DA COSTA, 2020; SILVA, 2017]

O processo álcali foi o primeiro método químico de polpação reconhecido com a utilização de uma solução alcalina forte de hidróxido de sódio para deslignificação de cavacos de

madeira. Esse foi o precursor do processo Kraft, que ganhou o mercado celulose-papel. Posteriormente, adicionou-se sulfeto de sódio, que acelerou acentuadamente a deslignificação com produção de polpa mais resistente (KOMURA, 2015). A lignina álcali é livre de enxofre, o que significa que sua composição química está mais próxima da lignina natural quando comparada com a lignina proveniente do processo Kraft (WORMEYER *et al.,* 2011).

O método lignina Klason é outro método para extração da lignina utilizado em laboratórios e indústrias de celulose e papel (HORST *et al.,* 2014). Nesse, a amostra é solubilizada em ácido sulfúrico concentrado, no qual ocorre a quebra dos açúcares presentes em monômeros, restando, dessa forma, lignina como produto sólido (GOLDSCHIMID, 1971).

2.5 Polímeros biodegradáveis

Os plásticos biodegradáveis são materiais orgânicos poliméricos sintéticos de constituição macromolecular (RECICLOTECA, 2022). Para que um polímero seja degradável, é necessário que existam ligações hidrolisáveis e/ou oxidáveis ao longo da cadeia polimérica, o que não acontece na maior parte dos plásticos convencionais (L. AVÉROUS, 2004).

O processo de biodegradação consiste na alteração das propriedades físicas e químicas do polímero por ação enzimática de microrganismos em condições favoráveis de temperatura, umidade, radiação, oxigênio e de nutrientes orgânicos e minerais (FRANCHETTI *et al.*, 2006), ao longo de um período de até 180 dias (ASTM D 6400-04, 2012). Os polímeros biodegradáveis beneficiam o solo, aumentando o teor de carbono orgânico e de nutrientes, contribuem com a retenção da água, e reduzem os aditivos químicos e os microrganismos causadores de doenças às plantas (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2022). Além desses benefícios, esses polímeros são biocompatíveis (usados no corpo humano como próteses, implantes, etc.) e apresentam amplas faixas de aplicações e de propriedades (AMATES *et al.*, 2009).

Esses plásticos podem ser derivados da síntese por bactérias, de fontes fósseis e animais, ou de fontes naturais renováveis. Os polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis têm tido uma maior valorização, devido ao seu menor impacto ambiental, ao balanço positivo de dióxido de carbono e de água após compostagem, e à possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado (BRITO *et al*., 2011).

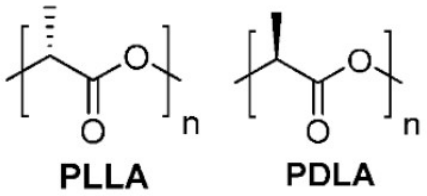
O interesse por esses polímeros tem crescido muito nos últimos tempos em todo o mundo. Apesar disso, o alto custo de sua produção ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros convencionais, basta comparar o custo de produção do Poliácido láctico (PLA), obtido de fontes renováveis como cana-de-açúcar, estimado a US$ 5,85/kg para uma planta de 30.000 t/ano, com o valor do polipropileno US$ 1.00/kg para uma mesma planta (LEE; CHOI, 1998; NONATO *et al,* 2018).

2.5.1 Poliácido láctico

O poliácido láctico (PLA) é um poliéster termoplástico de estrutura alifática linear e sua síntese é realizada a partir do ácido láctico que é obtido de biomassa provinda de fontes renováveis como cana-de-açúcar, milho e batata (SANTANA *et al,* 2018).

O ácido láctico é uma molécula quiral em virtude dos grupos funcionais de ácido carboxílico e álcool, que propiciam a formação de enantiômeros ópticos denominados poli (L-lactídeo) ou PLLA e poli (D-lactídeo) ou PDLA, assim como na mistura racêmica PDLLA (LASPRILLA, 2011). Na Figura 9, têm-se as estruturas do PLLA e do PDLA.

Figura 9: Estruturas monoméricas isômeras do PLA



Fonte: [FECHINE, 2013]

O PLA possui alto peso molecular, é incolor, brilhante, rígido, termoplástico e com propriedades semelhantes ao poliestireno (PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2021). Esse polímero apresenta boa resistência térmica e fácil processabilidade, o que facilita diversas técnicas como a extrusão, injeção e moldagem por sopro (GARCIA, 2018). Entretanto, o material dispõe de limitações que não possibilitam a ampliação do seu uso em larga escala. Seu alto custo, sua acentuada fragilidade e baixa ductilidade, especialmente em temperaturas abaixo de sua transição vítrea, são impedimentos aos estudos do mesmo no campo na tecnologia. Assim, inúmeras pesquisas concentram-se na modificação do PLA para melhor atender as expectativas do mercado (WANG, 2017). A mistura, entre polímeros convencionais ou não, a utilização de fibras e a copolimerização são os métodos mais comumente usados (CHEN, 2021). Na Tabela 3, estão presentes propriedades do PLA.

Tabela 3: Propriedades e características apresentadas pelo PLA

Propriedades	**PLA**
Fórmula química	$(C_2H_4O_2)_n$
Densidade (g/cm³)	1,24
Cristalinidade (%)	Até 40
Tg (°C)	55 – 60
Tm (°C)	155 – 170
Temperatura de processamento (°C)	165 – 220
Índice de fluidez (190°C) (g/10 min)	10
Módulo elástico – E (GPa)	1,2 – 3,0
Resistência a tração – σ_s (MPa)	50 – 62
Resistência ao impacto Izod com entalhe (J/m)	16
Custo	Elevado

Fonte: [PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2021; GARLOTTA, 2001; BRYDSON, 1999]

2.6 Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais

Os compósitos são materiais obtidos pela combinação de dois ou mais componentes que possuem propriedades físicas e/ou químicas diferentes entre si, e que são combinados com o objetivo de se obter propriedades específicas para uma determinada aplicação (YOSOMIYA *et al.,* 1990). O interesse por esses compósitos é crescente, isso porque combinam propriedades físicas e mecânicas não encontradas simultaneamente em um mesmo material. Assim, os compósitos conseguem, por exemplo, aliar baixa densidade com alta resistência mecânica e química (KORONIS *et al.,* 2013).

O desenvolvimento na área de compósitos reforçados com fibras naturais teve um grande crescimento ao longo dos últimos anos (SREENIVASAN *et al.,* 2015). Esses materiais têm se mostrado bastante promissores para aplicações em diversos setores, como na indústria de embalagens, construção civil e automobilística (MAJEED *et al.,* 2013). Do ponto de vista ecológico, as fibras naturais são renováveis e sua produção gera menor impacto ambiental se comparada à produção de fibras convencionais (FIORE *et al.,* 2015). Além disso, as fibras naturais possuem uma combinação única de alta performance, grande versatilidade, baixo custo e grande disponibilidade (LUZ, 2008). Na Tabela 4, têm-se uma comparação entre as fibras naturas e as fibras de vidro.

O uso de materiais compósitos reforçados com fibras naturais é um mercado em expansão, e que atingiu, em 2010, US$289,3 milhões. Tendo em vista o grande apelo ambiental e econômico, diversos trabalhos e projetos na área de fibras naturais em compósitos vêm sendo desenvolvidos no Brasil (LUCINTEL, 2014).

Tabela 4: Comparação entre fibras naturais e fibras de vidro

Propriedades	Fibras Naturais	Fibras de Vidro
Densidade (g/cm³)	0,90 – 1,55	2,40 – 2,70
Custo (US$/kg)	0,80 – 2,30	4,00 – 30,80
Reciclabilidade	Sim	Não
Fonte renovável	Sim	Não
Abrasividade aos equipamentos	Não	Sim
Risco à saúde quando inalada	Não	Sim
Descarte ambiental	Biodegradável	Não biodegradável

Fonte: [SHAH *et al,* 2014]

3 Materiais e Métodos

3.1 Matérias-primas

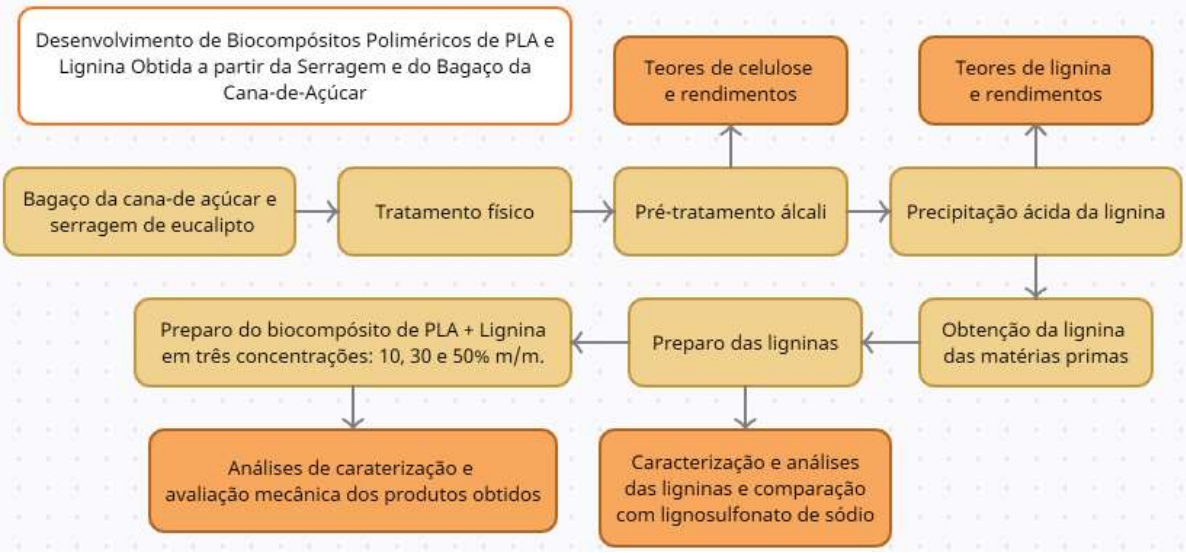
As matérias primas (material *in natura*) utilizadas para a extração da lignina foram o bagaço da cana-de-açúcar e serragem de eucalipto. A cana-de-açúcar foi plantada na cidade de Cachoeirinha e permaneceu na terra de 1,5 a 2 anos. O caldo da cana foi extraído por um espremedor elétrico e seu bagaço recolhido. A serragem de eucalipto foi doada por uma madeireira localizada na cidade de Novo Hamburgo, o local de seu plantio e o tempo que permaneceu no solo são desconhecidos. As matérias-primas, após recolhidas, foram armazenadas em sacolas plásticas por dois dias.

O PLA virgem foi adquirido pela empresa 3DLAB na coloração natural, em formato de grânulos de 3 mm e densidade de 1,24 g/cm³.

3.2 Fluxograma operacional

Na Figura 10, é apresentado um fluxograma simplificado dos tratamentos que foram utilizados e que são descritos na metodologia.

Figura 10: Fluxograma operacional para obtenção dos biocompósitos



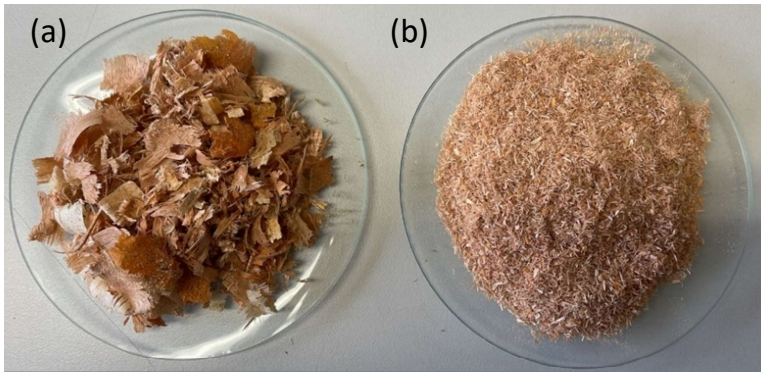
Fonte: [Autoria própria, 2022]

3.3 Tratamento físico

As matérias-primas foram secas em estufa por 24h a temperatura de 70°C. Para que não ocorresse entupimento no equipamento triturador, foi necessário diminuir o comprimento do bagaço, 40 cm e para 10 cm. Em seguida, a serragem e o bagaço cortado foram triturados em um Picador/Triturador Forrageiro TRF 70, da marca Trapp, à peneira de 0,8 mm.

Os materiais triturados passaram por diversas lavagens com água quente para retirada de impurezas solúveis. A lavagem do bagaço só foi interrompida quando a cor da água de lavagem deixou de ser amarela clara e passou a ser incolor. Após o processo de lavagem, os materiais foram secos em estufa a 70°C por 48h. Nas Figuras 11, 12 e 13 são apresentadas as biomassas antes e após o tratamento físico. Caso não houvesse o interesse de quantificar rendimentos, tanto o bagaço quanto a serragem poderiam sofrer os processos de extração da lignina, úmidos e com teores de açúcares.

Figura 11: Serragem *in natura* (a) e serragem após tratamento físico (b)

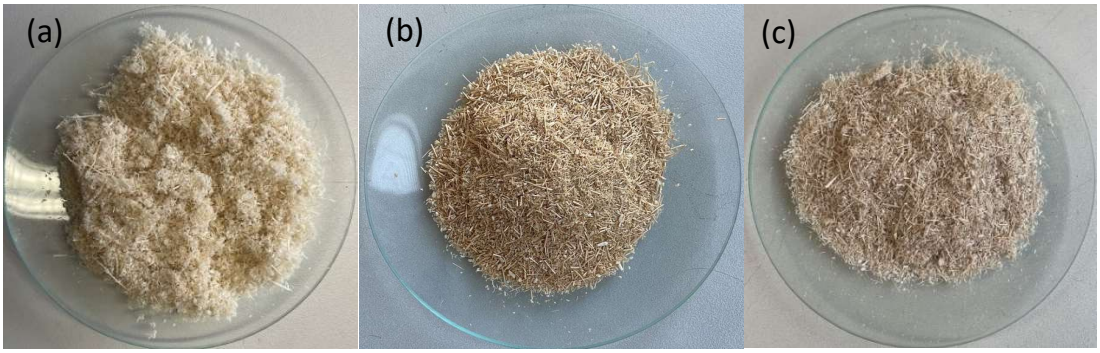


Fonte: [Autoria própria, 2022]

Figura 12: Bagaço da cana-de-açúcar

Fonte: [LNNANO, 2017]

Figura 13: Bagaço triturado (a), seco (b) e lavado (c)



Fonte: [Autoria própria, 2022]

3.4 Teor de umidade na matéria prima utilizada

O teor de umidade das matérias-primas foi determinado por gravimetria (PINTO; CALLOLI, 2013). Pesou-se a amostra quantitativamente em uma balança analítica, secou-se em estufa

a 70°C por 72h e dessecou-se por 2h. Após esse tempo, realizou-se uma nova pesagem. A análise foi feita em triplicata. Através da Equação 1, determinou-se a porcentagem de água.

$$\%\, umidade = \frac{massa\ inicial\ (g) - massa\ final\ após\ secagem\ (g)}{massa\ inicial\ (g)} x\ 100 \qquad 1$$

3.5 Teor de açúcares solúveis no bagaço de cana-de-açúcar

Para determinar o teor de açúcares solúveis no bagaço da cana-de-açúcar *in natura*, pesou-se analiticamente a amostra triturada, seca e sem nenhuma lavagem anterior. Em seguida, o material passou por refluxo com água por 2h, passado esse tempo, o sólido foi filtrado em papel filtro. Repetiu-se esse procedimento por mais duas vezes. Ao final, secou-se o material em estufa a 70°C por 72h. Realizou-se a análise em triplicada. Depois de seco e dessecado, o bagaço foi pesado e pela diferença das massas, pode-se encontrar o teor de açúcares solúveis pela equação 2.

$$\%\, de\ açúcares\ solúveis = \frac{massa\ inicial\ (g) - massa\ final\ após\ refluxo\ (g)}{massa\ inicial\ (g)} x\ 100 \qquad 2$$

3.6 Pré-tratamento álcali do material lignocelulósico

Para a extração do material de interesse do projeto, a lignina, foi necessário realizar o pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas. Para isso foi utilizado o método por polpação álcali, por ser mais acessível em relação aos outros métodos e trazer bons rendimentos.

O método utilizado foi adaptado de Quinelato (2016). As matérias-primas, passadas pelo tratamento físico, foram pesadas e colocadas em frascos duran de 1 L (Figura 14), em seguida, adicionou-se uma solução de NaOH 1,25 M proporção utilizada foi de 1 g de material para 15 mL de solução. O conjunto foi levado à autoclave, levemente tampado para que não ocorresse pressão dentro do frasco, a pressão de 1,5 atm por 2 h. Transcorrido esse tempo, o sistema foi deixado em repouso por 24 h (Figura 15). Após, a polpa foi filtrada, Figura 16, utilizando três peneiras encaixadas com mesh de 100, 200 e 270, de cima para baixo, respectivamente. O resíduo foi lavado sucessivamente para a retirada total da solução de lignina e NaOH. A polpa deslignificada foi seca em estufa por 24 h a 70°C, e depois pesada para obtenção de rendimento. O método foi realizado em triplicata e todo o líquido filtrado foi armazenado para a posterior precipitação da lignina.

Para obtenção da porcentagem de celulose na polpa, seguiu-se o método descrito por Pinto e Calloli (2013). Aproximadamente 1 g de polpa foi pesada e a ela foi adicionada 10 mL de uma solução ácida composta por 72,73% ácido acético glacial, 18,18% água destilada e 9,09% de ácido nítrico PA. Deixou-se em banho-maria por 30 min e adicionou-se 10 mL de álcool etílico, depois que a solução esfriou. Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com etanol quente, tolueno quente e éter sulfúrico. Após, a amostra foi seca em estufa a 100°C por 4 h, a porcentagem de celulose foi determinada através da Equação 3. Para determinar o teor de cinzas, a amostra foi incinerada em forno mufla a 550°C conforme Pinto e Calloli (2013).

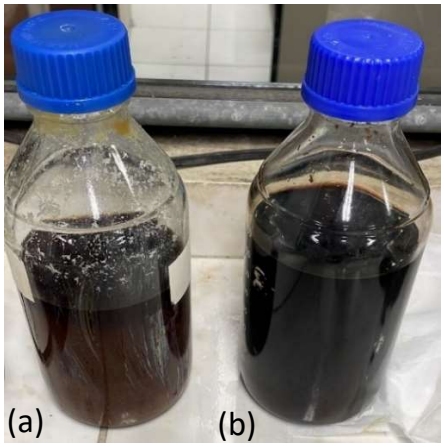
$$\%\ celulose = \frac{(massa\ de\ celulose\ (g) - massa\ das\ cinzas(g))}{massa\ da\ amostra\ (g)}\ \text{x}\ 100 \qquad 3$$

O teor de lignina residual foi encontrado realizando o método adaptado de Quinelato (2016), pesando-se, ao invés de material lignocelulósico, a polpa recém deslignificada.

Figura 14: Frascos de duran com o material lignocelulósico: bagaço (a) e serragem (b)

Fonte: [Autoria própria, 2022]

Figura 15: Frascos de duran após o período na autoclave, (a) bagaço e (b) serragem



Fonte: [Autoria própria, 2022]

Figura 16: Polpas deslignificadas do bagaço (a) e da serragem (b)

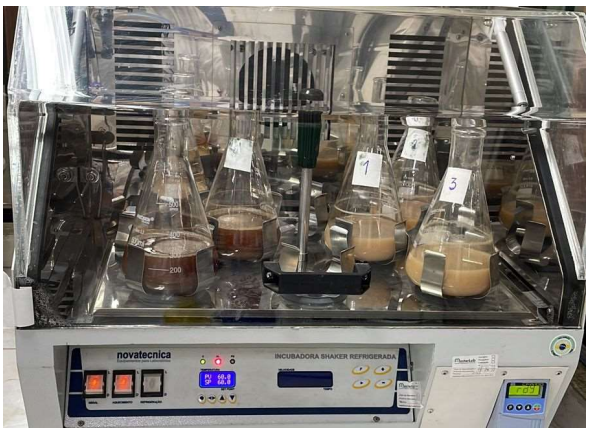
Fonte: [Autoria própria, 2022]

3.7 Precipitação ácida da lignina

Para a obtenção da lignina, foi adicionado H_2SO_4 75% v/v ao filtrado obtido no item anterior, até pH 5 para início da precipitação da lignina, em seguida, a solução foi aquecida a 60°C e agitada por 5 min, posteriormente o pH foi corrigido para pH 2. O sistema foi levado a uma incubadora Shaker da marca Novatecnica (Figura 17), a temperatura de 60°C, com rotação de 80 rpm por 24 h. Decorrido o tempo, a lignina precipitada foi separada da fase líquida ácida através de centrifugação. A lignina foi lavada e centrifugada (durante 15 min a 4000 rpm) repetidas vezes, por fim foi seca em estufa a 60°C por 24h e pesada. Os processamentos foram realizados em triplicata.

Após a pesagem, o material foi macerado e para se obter uma granulometria padrão, as amostras de ligninas foram peneiradas em uma peneira de mesh 270.

Figura 17: Incubadora de Shaker com as amostras de filtrado



Fonte: [Autoria própria, 2022]

3.8 Teor de lignina nas matérias-primas pelo método de Klason

O teor de lignina presente nas amostras *in natura* do bagaço de cana e da serragem foram avaliados duas vezes, uma vez pela polpação álcali e para tirar a contraprova, pelo método da lignina Klason (ABREU *et al*., 2006). Assim, pesou-se 300 mg da amostra seca e adicionou-se 3 mL de H_2SO_4 75% v/v. O sistema foi levado a incubadora Shaker a rotação de 100 rpm e 60°C por 30 min, em seguida a solução foi diluída com a adição de 100 mL de água destilada e permaneceu mais 5h em agitação e aquecimento no Shaker. O sólido foi filtrado e lavado com 500 mL de água destilada. O resíduo foi seco em estufa a 105°C até peso constante. A análise foi repetida mais duas vezes. Utilizando-se dois métodos de extração, álcali e Klason, é possível ter uma resposta mais real do percentual de lignina presente nas matérias-primas. A porcentagem de lignina Klason é calculada através da Equação 4:

$$\%\ lignina = \frac{peso\ do\ resíduo\ seco\ (mg)}{peso\ da\ amostra\ (mg)}\ x\ 100\ x\ rendimento\ do\ processo\ descrito\ na\ literatura \qquad 4$$

O rendimento do processo de polpação Klason é de 75,8% (Tabela 2). Assim, multiplicou-se o percentual de lignina encontrado por esse valor.

A porcentagem de hemicelulose foi determinada subtraindo de 100% os valores de celulose, cinzas e a média das ligninas encontradas (álcali e Klason).

3.9 Determinação da pureza das ligninas

O método para a determinação da pureza das ligninas do bagaço e da serragem obtidas pela polpação álcali foi o mesmo que para determinar o teor de lignina Klason, seguindo o método descrito por Abreu *et al.* (2006). Ao invés de utilizar o material lignocelulósico *in natura,* utilizou-se as ligninas extraídas. Assim, a Eq. 5 sofreu algumas alterações.

$$Percentual\ de\ pureza = \frac{peso\ da\ lignina\ pura\ recém\ obtida\ (mg)}{peso\ da\ lignina\ álcali\ (mg)}\ x\ 100 \qquad 5$$

3.10 Determinação do rendimento de extração da lignina

O rendimento da extração de lignina, ou seja, considerando a polpação álcali e a precipitação ácida, foi determinado pela razão entre a massa obtida após a centrifugação e secagem pela massa de lignina total na matéria-prima. A massa de lignina da matéria-prima foi encontrada somando-se a massa de lignina esperada com a massa de lignina residual. O rendimento é dado pela equação 6:

$$\%\ rendimento\ da\ extração = \frac{massa\ de\ lignina\ obtida\ (g)}{massa\ total\ de\ lignina\ (g)} x\ 100 \qquad 6$$

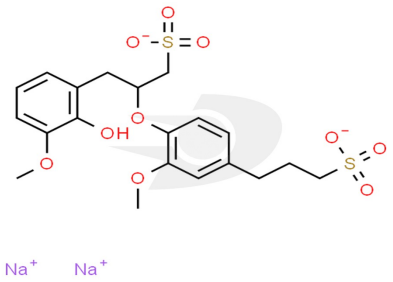
3.11 Determinação do número Kappa

O número Kappa, valor de lignina residual na polpa, é uma ferramenta que mede a intensidade de deslignificação, e foi determinado pela oxidação por permanganato de potássio e titulação com tiossulfato de sódio, seguindo a metodologia padrão Norma TAPPI T 236 cm-85. A análise foi realizada em duplicata.

3.12 Caracterização das ligninas obtidas pelo método de álcali

Para a caracterização das ligninas obtidas pelo método de álcali, as mesmas estavam lavadas, secas e peneiradas em um mesh 270. Utilizou-se o lignosulfonato de sódio, Figura 18, como padrão de composto contendo os grupos funcionais presentes na lignina.

Figura 18: Estrutura do composto químico lignosulfonato de sódio



Fonte: [DOLARKIMYA, 2022]

3.12.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de lignina obtidas pelo método de extração de álcali foram submetidas a análises de FTIR. Foi realizada a análise de FTIR em um padrão de lignosulfonato de sódio, assim foi possível comparar as curvas obtidas.

As ligninas e o lignosulfonato de sódio foram analisados no Espectrofotômetro FTIR-ATR da marca PerkinElmer, disponível na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. A região utilizada para análise foi de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1}.

3.12.2 Caracterização Térmica

As caracterizações térmicas das ligninas e do sólido padrão de lignosulfonato de sódio foram realizadas por meio das técnicas de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. A faixa de temperatura em que se realizou as análises foi de 0 a 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) com fluxo de 100 mL/min.

Essa análise foi realizada a fim de avaliar as temperaturas de perda de massa e identificar o comportamento térmico de cada uma das amostras de lignina, comparando os resultados e verificando semelhanças/diferenças entre elas e também com as do lignosulfonato de sódio.

3.12.3 Análise Espectroeletrônica na Região do Ultravioleta

As amostras das ligninas e lignosulfonato de sódio foram pesadas (0,05 g) e dissolvidas em 100 mL NaOH 0,01 mol/L (pH=12). Realizou-se diluições a partir das soluções com NaOH 0,01 mol/L. A curva de solubilidade foi obtida em um comprimento de onda de 280 nm no Espectrofotometro UV-Visível, e utilizou-se o NaOH 0,01 mol/L como branco. A absorção em 280 nm pode ser atribuída as estruturas quinoides e demais grupos cromóforos presentes na estrutura da lignina (LENZ, 1968).

3.12.4 Difração de Raio X – (DRX)

Com o objetivo de se avaliar e comparar as ligninas obtidas com o lignosulfonato de sódio quanto a cristalinidade, utilizou-se um difratômetro de raios-x. As condições aplicadas foram: intervalo angular 5° a 70° (ângulo de Bragg–2θ), incrementação no ângulo 0,02°e tempo de exposição em cada ponto de 0,5 s.

3.13 Obtenção do biocompósitos de PLA e lignina

Para a obtenção dos biocompósitos de PLA e lignina, o PLA foi solubilizado em clorofórmio PA. Esse solvente foi utilizado em virtude do seu baixo ponto de ebulição (LASPRILLA, 2011).

Foram avaliadas três diferentes concentrações de lignina nos compósitos: 10, 30 e 50% m/m, para identificar o efeito da adição de lignina ao polímero. As concentrações foram escolhidas levando em consideração os resultados encontrados por Miléo (2015). Também foram feitos biocompósitos de PLA puro e PLA com lignosulfonato de sódio a 30% m/m para posteriores comparações. Assim, pesou-se o PLA em erlenmeyer de 500 mL com boca esmerilhada e adicionou-se clorofórmio em uma relação de 1:16. Em seguida, o frasco foi vedado com uma bolha de vidro. O conjunto foi levado a agitação na Incubadora de Shaker, a 80 rpm, em temperatura de 30°C, até completa solubilização do PLA no clorofórmio. Transcorrido o tempo necessário, a lignina foi adicionada e agitada até completa homogeneização do sólido no PLA. Depois, a mistura foi derramada em placas de petri e aguardou-se a evaporação total do clorofórmio em temperatura ambiente utilizando a capela de exaustão.

3.14 Avaliações dos biocompósitos de PLA e lignina

3.14.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras do biocompósitos de PLA e lignina (da serragem e do bagaço) a 30% m/m. PLA puro e PLA mais lignosulfonato de sódio 30% m/m foram submetidas a análises de FTIR. O objetivo dessa análise foi verificar os grupos constituintes na cadeia polimérica do PLA, e analisar a interferência da lignina adicionada. As condições foram as mesmas das análises das ligninas.

3.14.2 Caracterização Térmica e Difração de Raio X (DRX)

Foram realizadas análises térmicas por meio das técnicas de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) nos biocompósitos de PLA mais as ligninas em concentrações de 10, 30 e 50% m/m, no PLA puro e no PLA com lignosulfonato de sódio 30%

m/m. As condições das análises foram quase iguais as das ligninas, com diferença na faixa de temperatura que foi de 0 a 400°C, ao invés de 0 a 700°C.

Utilizou-se difratômetro de raios-x para medir a cristalinidade dos compósitos de PLA mais as ligninas em concentrações de 10, 30 e 50% m/m, no PLA puro e no PLA com lignosulfonato de sódio 30% m/m.

3.14.3 Ensaio de Tração e Impacto Izod

Os ensaios de tração foram realizados nos biocompósitos de PLA mais as ligninas em concentrações de 10, 30 e 50% m/m e no PLA puro em um dinamômetro mecânico. O ensaio seguiu a norma ASTM D638.

Já os ensaios de Impacto Izod foram realizados nos biocompósitos de PLA mais as ligninas em concentrações de 10, 30 e 50% m/m e no PLA puro em equipamento Ceast modelo Resil Impactor II. O ensaio seguiu a norma ASTM D256. Os corpos de prova foram feitos em molde fechado por compressão de 5 ton a 190°C por 3 min, depois foram cortados com auxílio de uma serra Tico-Tico e lixados para retirar-se as rebarbas presentes. Fez-se o entalhe mecanicamente com profundidade de 2,4 mm.

4 Resultados

4.1 Obtenção das ligninas e dos biocompósitos

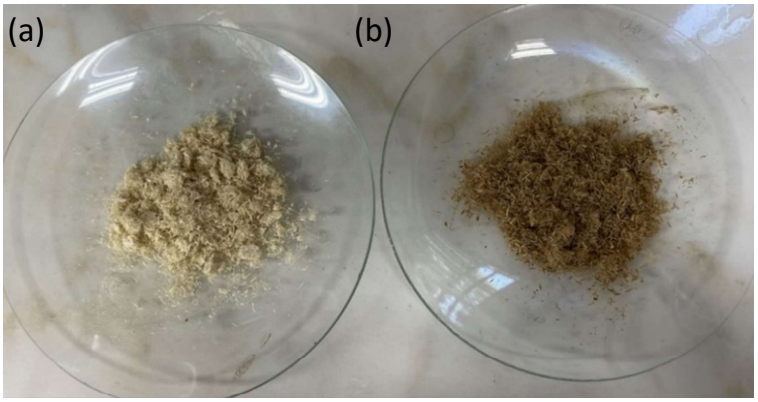
Foram realizadas es extrações da lignina do bagaço da cana-de-açúcar e da serragem de eucalipto. Depois esse material foi incorporado ao PLA em concentrações diferentes. Para facilitar a identificação das amostras, a lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar foi identificada como LigB, enquanto que a lignina extraída da serragem de eucalipto como LigS. O lignosulfonato de sódio foi identificado como Ligno. Já os biocompósitos seguiram a nomenclatura da Tabela 5.

Tabela 5: Nomenclatura adotada para os biocompósitos obtidos

Biocompósitos	Nomenclatura
PLA puro	PLA
PLA + lignosulfonato de sódio a 30% m/m	PLA/Ligno
PLA + LigB a 10% m/m	PLA/LigB10
PLA + LigB a 30% m/m	PLA/LigB30
PLA + LigB a 50% m/m	PLA/LigB50
PLA + LigS a 10% m/m	PLA/LigS10
PLA + LigS a 30% m/m	PLA/LigS30
PLA + LigS a 50% m/m	PLA/LigS50

Pelas Figuras 19, são apresentadas as polpas das matérias-primas. Nas Figuras 21 a 23, é possível acompanhar as etapas para a obtenção da lignina extraída das matérias-primas, bagaço da cana e serragem. Notou-se que a coloração dos produtos originados do bagaço foi sempre mais clara do que os extraídos da serragem, isso porque as fibras da serragem estão mais fechadas do que as do bagaço (CAIRES, 2022).

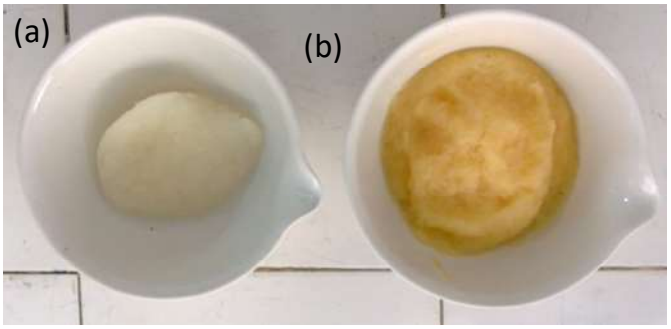
Figura 19: Polpas do bagaço (a) e da serragem (b)



Fonte: [Autoria própria, 2022]

Na Figura 20, é possível observar as biomassas de celulose do bagaço e da serragem ainda úmidas. Como ocorreu a remoção da lignina, que dá a coloração escura aos materiais lignocelulósicos, as celuloses obtidas apresentam cores claras, e no caso da celulose do bagaço, ocorreu a total remoção de cor.

Figura 20: Celulose extraída do bagaço (a) e da serragem (b)



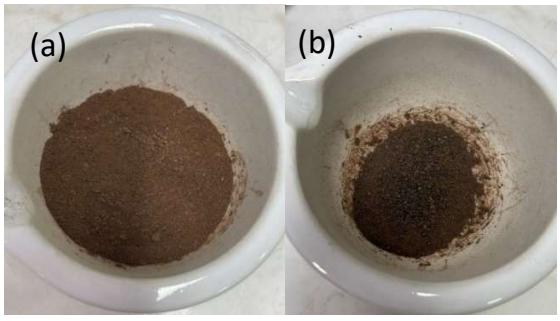
Fonte: [Autoria própria, 2022]

Durante o processo de retirada das ligninas dos falcons a que estavam submetidas após a centrifugação, percebeu-se que a LigB foi mais facilmente removida. A mesma formou uma massa mais concentrada e menos líquida do que a LigS, mesmo com as mesmas condições de centrifugação.

Figura 21: LigB (a) e LigS (b), após centrifugação, ainda úmidas

Fonte: [Autoria própria, 2022]

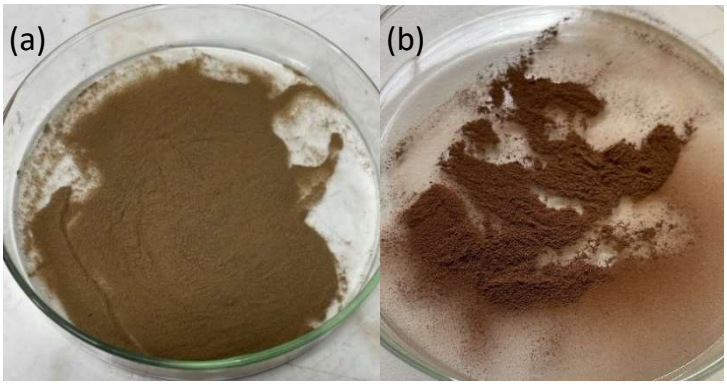
Figura 22: LigB (a) e LigS (b) secas, durante processo de maceração



Fonte: [Autoria própria, 2022]

Na Figura 23, têm-se a lignina obtida a partir do bagaço e da serragem. A LigB apresentou coloração marrom claro, enquanto que a LigS teve coloração marrom escuro. Os sólidos após peneirados não aglutinaram, o que para o presente trabalho é de interesse, uma vez que esses serão incorporados ao PLA e deseja-se materiais uniformes.

Figura 23: LigB (a) e LigS (b) após peneiramento em mesh 270, prontas para as análises e incorporação nos biocompósitos de PLA



Fonte: [Autoria própria, 2022]

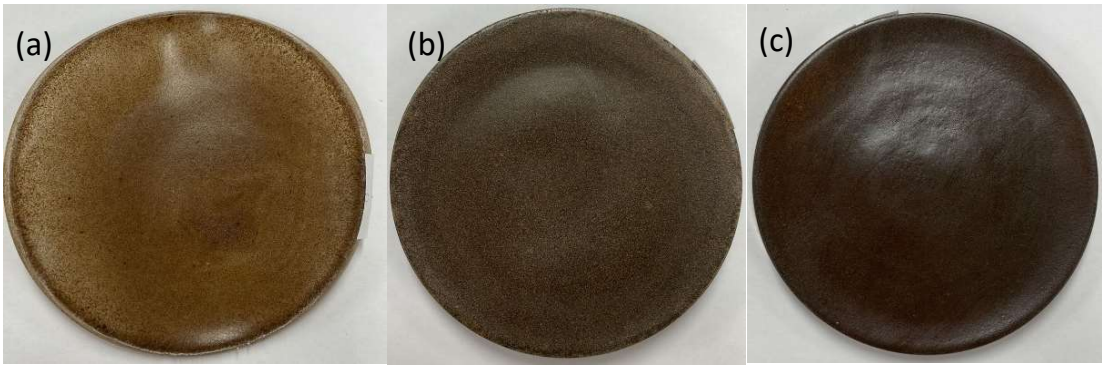
Na Figura 24, pode-se ver os filmes de biocompósitos ainda sobre a placa de petri.

Figura 24: Biocompósitos obtidos sobre a placa de petri: (a) PLA/LigB10, (b) PLA/LigB30, (c) PLA/LigB50, (d) PLA/Ligno, (e) PLA/LigS10, (f) PLA/LigS30, (g) PLA/LigS50, (h) PLA/LigS50 e (i) PLA puro

Fonte: [Autoria própria, 2022]

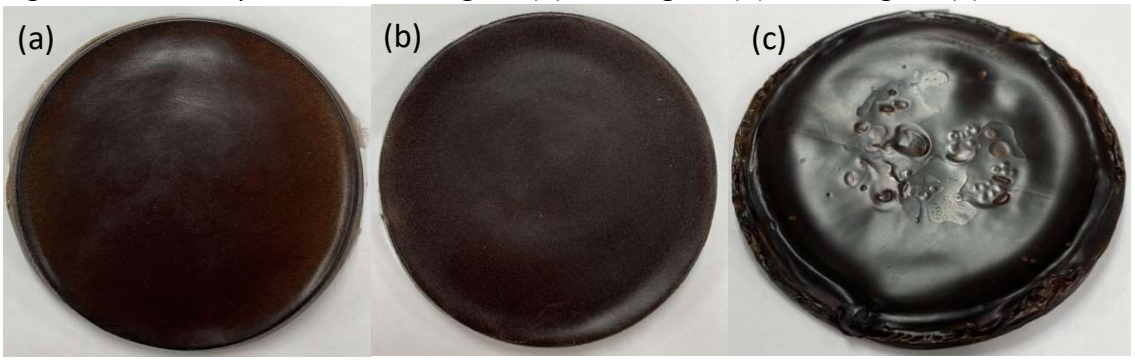
Nas Figuras 25 e 26, consegue-se visualizar os biocompósitos obtidos sem a placa de petri. Após secos, os mesmos foram facilmente removidos do vidro sem quebrarem, e sem ter havido a necessidade de algum desmoldante. Os compósitos mais claros foram aqueles que continham menos lignina em sua composição, enquanto que os mais escuros aqueles que continham mais lignina. Os materiais de PLA apresentaram ótima aparência, com exceção do PLA/LigS50 (Figura 26-c), que foi levado a estufa a 60°C para a evaporação total do clorofórmio, porém o último deixou marcas, ao evaporar, no bioplástico.

Figura 25: Biocompósitos de PLA/LigB10 (a), PLA/LigB30 (b) e PLA/LigB50 (c)



Fonte: [Autoria própria, 2022]

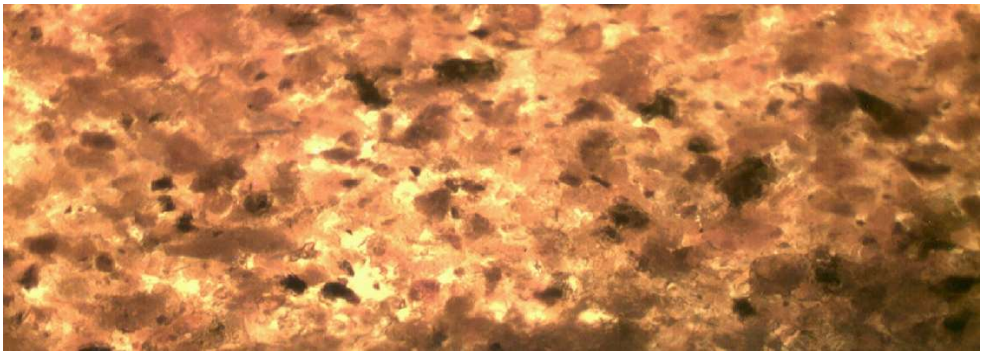
Figura 26: Biocompósitos de PLA/LigS10 (a), PLA/LigS30 (b) e PLA/LigS50 (c)



Fonte: [Autoria própria, 2022]

Tentou-se observar todos os filmes formados em microoscópio, porém como estavam muito fechados, não permitiram a passagem de luz. O único filme que pode-se observar foi o PLA/LigS10, Figura 27. Nele é possível ver que a lignina não se solubilizou ou pouco se solubilizou com o clorofórmio. Assim, vê-se a matriz de lignina (escuro) e PLA com facilidade.

Figura 27: Filme PLA/LigS10 visto a microscópio com aproximação de 4x.



Fonte: [Autoria própria, 2022]

4.2 Teores de umidade nas matérias-primas e de açúcares no bagaço

Na Tabela 6, encontram-se os teores de umidade para as matérias-primas, bagaço e serragem. Mesmo com o caldo já extraído, o bagaço da cana apresentou elevado teor de umidade, 42,11 ± 1,70% e 27,16 ± 0,19% de açúcares solúveis. A serragem, aparentemente seca, também estava úmida, porém com menor teor quando comparada ao bagaço, 36,50 ± 0,43%.

Tabela 6: Teor de umidade nas matérias-primas *in natura*

Material lignocelulósico	Teor de umidade (%)
Bagaço da cana-de-açúcar	42,11 ± 1,70
Serragem de eucalipto	36,50 ± 0,43

4.3 Teor de lignina Klason nas matérias-primas

Para ter uma contraprova do teor real de lignina presente nas matérias-primas, fez-se também a extração por Klason. Na tabela 7, encontram-se os resultados obtidos. Com os resultados pode-se chegar a duas hipóteses: ou o teor de lignina na serragem é menor do que no bagaço, ou o método de extração por Klason não foi suficiente.

Tabela 7: Teor de lignina nas matérias-primas pelo método de Klason

Matéria-prima	Teor de lignina sem considerar rendimento (%)	Teor de lignina considerando rendimento de 75,8%
Bagaço da cana	43,08 ± 1,72	32,65 ± 1,30
Serragem de eucalipto	31,99 ± 4,32	24,25 ± 3,21

4.4 Teor de lignina residual nas polpas

Por acreditar que ainda houvesse lignina presente na polpa, realizou-se o processo de polpação álcali na mesma. Assim foi possível retirar a lignina residual presente (Tab. 8) e poder calcular corretamente o rendimento do processo de polpação álcali nas matérias-primas.

Tabela 8: Percentual de lignina residual nas polpas

Material deslignificado	Percentual de lignina residual (%)	Pureza da polpa (%)
Polpa bagaço	4,68 ± 0,65	95,32 ± 0,65
Polpa serragem	3,75 ± 0,82	96,25 ± 0,82

4.5 Rendimento do processo de extração das ligninas LigB e LigS

Os rendimentos da extração das ligninas estão na Tabela 9. Os valores encontrados foram de 74,71 ± 3,36% para o bagaço de cana-de-açúcar e de 64,46 ± 7,66 para a serragem. Esses resultados condizem com os encontrados por Miléo (2015) de 73,9% para o bagaço in natura e por Filho (2016) de 54,6 ± 14,5% para cavacos de eucalipto in natura.

Tabela 9: Rendimento da extração da lignina

Matéria-prima	Polpa pura (%)	Lignina esperada (%)	Lignina residual (%)	Lignina total (%)	Lignina extraída real (%)	Rendimento (%)
Bagaço	66,54 ± 1,50	30,19 ± 1,57	3,27 ± 0,07	33,46 ± 1,50	24,95 ± 0,49	74,71 ± 3,36
Serragem	80,29 ± 1,68	16,58 ± 1,75	3,13 ± 0,09	19,71 ± 1,68	12,58 ± 0,51	64,46 ± 7,66

4.6 Composição química das matérias-primas *in natura* em base seca e Nº Kappa

Na tabela 10 são apresentados os teores de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas. As composições encontradas para o bagaço foram de 44,27 ± 1,76% para a celulose, 33,13 ± 1,48% para a lignina e 21,03 ± 2,91% para a hemicelulose, e estão de acordo com os da literatura. Os teores de celulose estão na faixa de 38,4 a 45,0%, os de lignina de 19,1 a 31,4% e os de hemicelulose de 22,7 a 25,8% (OGATA, 2013). O número Kappa para o bagaço foi de 22,5 ± 1,9, esse número indica a lignina residual na polpa. Quanto menor o valor, menor a quantidade remanescente de lignina na polpa e, consequentemente, maior a quantidade de lignina extraída. Segundo Bassa (2002), em um cozimento retira-se, via de regra, 90% da lignina original, o que corresponde a um número Kappa da polpa entre 14 a 20, sendo assim, o processo de polpação álcali conseguiu retirar quase 90% da lignina original presente no bagaço da cana-de-açúcar.

As composições para a serragem de eucalipto foram de 45,07 ± 1,43% para a celulose, 21,52 ± 3,28% para a lignina e 35,2 ± 3,3 para a hemicelulose. Esses valores, porém, não reproduzem os encontrados para lignina e hemicelulose. De acordo com Filho (2016), a composição química dos cavacos de eucalipto, em termos dos principais componentes (celulose, hemicelulose e lignina), é de 39-46 % de celulose, 26,7-32,1% de lignina e 17-27% de hemicelulose. Mesmo a fonte não sendo exatamente a mesma, e existam fatores externos que possibilitam a variação dos componentes, acredita-se que o processo de polpação álcali

não foi suficiente para remover toda lignina presente, mesmo com a segunda extração. Sendo assim, o percentual de hemicelulose, que foi encontrado subtraindo de 100% os valores de celulose, cinzas e a média das ligninas encontradas (álcali e Klason), foi mais alto, compensando o valor da lignina que foi mais baixo. Tal hipótese justifica o valor do número Kappa, que foi mais alto do que para o bagaço, de 35,2 ± 3,3, sendo assim, menos lignina foi extraída. Isso pode ter ocorrido, pois a serragem tem sua estrutura física mais fechada do que o bagaço, gerando, dessa forma, uma polpa mais resistente. O método de polpação Klason conseguiu extrair mais lignina, sendo, provavelmente, mais indicado do que o de polpação álcali dentre os dois métodos analisados.

Tabela 10: Teor de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas

Matéria-prima	% Celulose	% Cinzas	% Lignina álcali	% Lignina Klason	Média % de lignina	% Hemicelulose	Nº Kappa
Bagaço	44,27 ± 1,76	1,57 ± 0,33	33,46 ± 1,50	32,65 ± 1,30	33,13 ± 1,48	21,03 ± 2,91	22,5 ± 1,9
Serragem	45,07 ± 1,43	0,43 ± 0,10	19,71 ± 1,68	24,25 ± 3,21	21,52 ± 3,28	33,46	35,2 ± 3,3

Analisou-se, também, a pureza das ligninas extraídas pelo método álcali e posterior precipitação ácida. Os valores encontrados estão na Tabela 11. Como os resultados foram diferentes de 100% de pureza, ocorreu solubilização da celulose e/ou da hemicelulose no processo de extração ou precipitou-se outros elementos além da lignina.

Tabela 11: Teor de pureza das ligninas LigB e LigS

Lignina	Porcentagem de pureza (%)
LigB	98,88 ± 0,37
LigS	97,81 ± 0,28

4.7 Caracterização das matérias-primas e ligninas obtidas

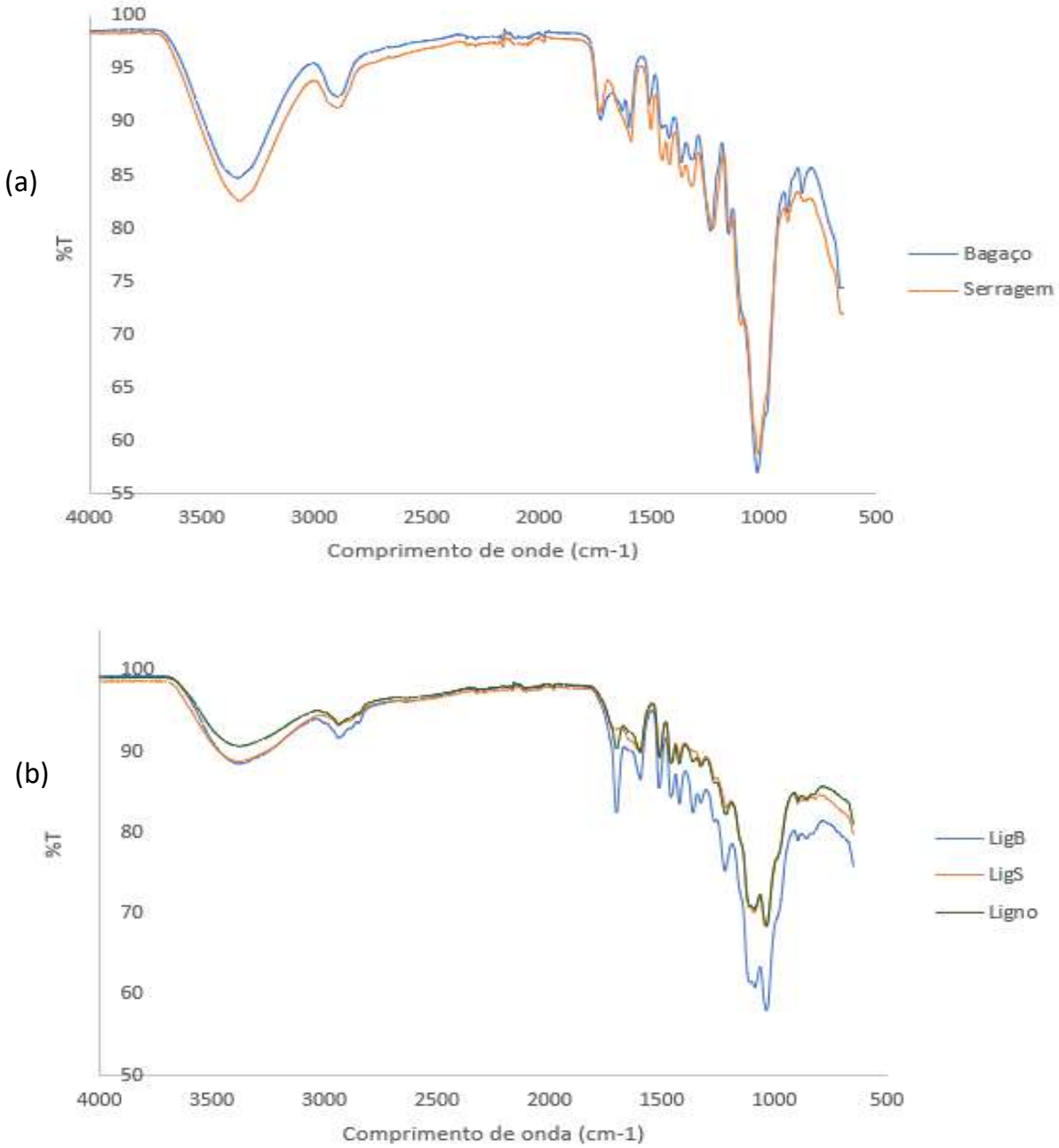
4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A partir da Figura 28, percebe-se que houve mudança nos espectros das matérias-primas para as ligninas extraídas. Os espectros do bagaço e da serragem (Figura 28-a) assemelham-se, tanto em bandas quanto em intensidade. O mesmo ocorreu com os espectros das ligninas extraídas, LigB e LigS, e do Lignosulfonato.

Analisando a LigB, a LigS e o Ligno, nota-se que todas elas apresentaram intensidades próximos a 1214 e 1461 cm^{-1}, que correspondem ao estiramento de C-O, C-C, com estiramento de C-O sensível a substituição do anel aromático (1214 cm^{-1}) e à deformação assimétrica C-H alifáticas (1461 cm^{-1}). Entre os picos 1513 e 1604 cm^{-1}, encontram-se as atribuições de C=C anel aromático para todas as amostras, sendo essa região também característico da banda de carbonila. Nos picos de frequência 834 e 1088 cm^{-1}, estão as atribuições referentes a

deformação C-H aromática fora do plano e deformação C-O de álcool secundário e éter alifático, respectivamente. Para o pico 1117 cm^{-1}, com deformação no plano de C-H, típico de anel siringílico. Na região de 3400 cm^{-1}, aparece uma banda alargada, característica do estiramento de grupos hidroxílicos (OH) da água. A banda em 2900 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do C-H e CH_2, ambos característicos de materiais orgânicos (SILVA, 2014-a).

Figura 28: Espectros na região do IV das matérias-primas (a) e das ligninas (b)



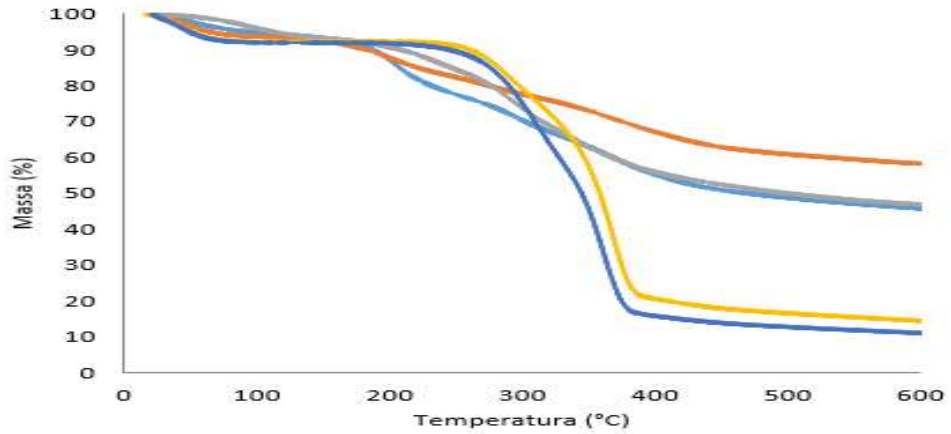
Fonte: [Autoria Própria, 2022]

4.7.2 Caracterização Térmica

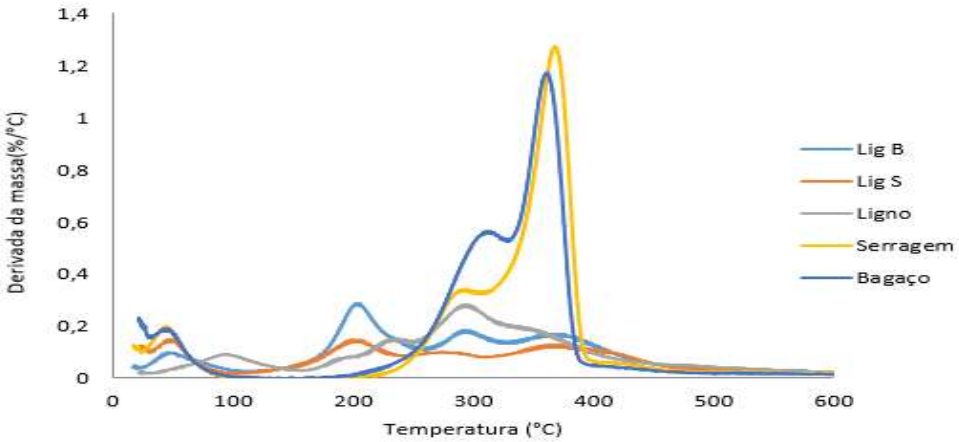
As curvas TGA e suas derivadas (DSC) encontram-se na Figura 29, (a) e (b), respectivamente. As curvas de TGA e de DSG obtidas para as matérias-primas, tanto bagaço quanto serragem, mostraram que, abaixo de 100°C, a perda de massa está associada à perda de água devido à umidade do material. Apesar da secagem dos resíduos antes das análises, a total eliminação de água é dificultada pelo caráter hidrofílico das mesmas (RAZERA, 2006). Além disso, é possível observar na curva de TGA que as matérias-primas possuem estabilidade térmica até aproximadamente 200°C. Acima dessa temperatura, ocorre o início da decomposição térmica, correspondente ao início da decomposição de polioses (hemiceluloses), seguida de celulose. A hemicelulose decompõe-se entre 220 e 315°C (YANG et al, 2007), já a degradação da celulose, ocorre em uma faixa de temperatura superior, de 327 a 400°C. Por outro lado, a decomposição da lignina dá-se em uma faixa de temperatura bem ampla, entre 200 e 550°C, mas com uma velocidade menor quando comparada à velocidade de decomposição dos outros dois componentes (LIU et al, 2011). De acordo com os resultados encontrados, pode-se observar que os três componentes, celulose, hemicelulose e lignina possuem comportamentos diferentes de pirólise, de velocidades de perda de massa e com faixas de temperaturas diferentes.

Figura 29: Curvas de TGA (a) e DSC (b) das matérias-primas e das ligninas extraídas

(a)



(b)

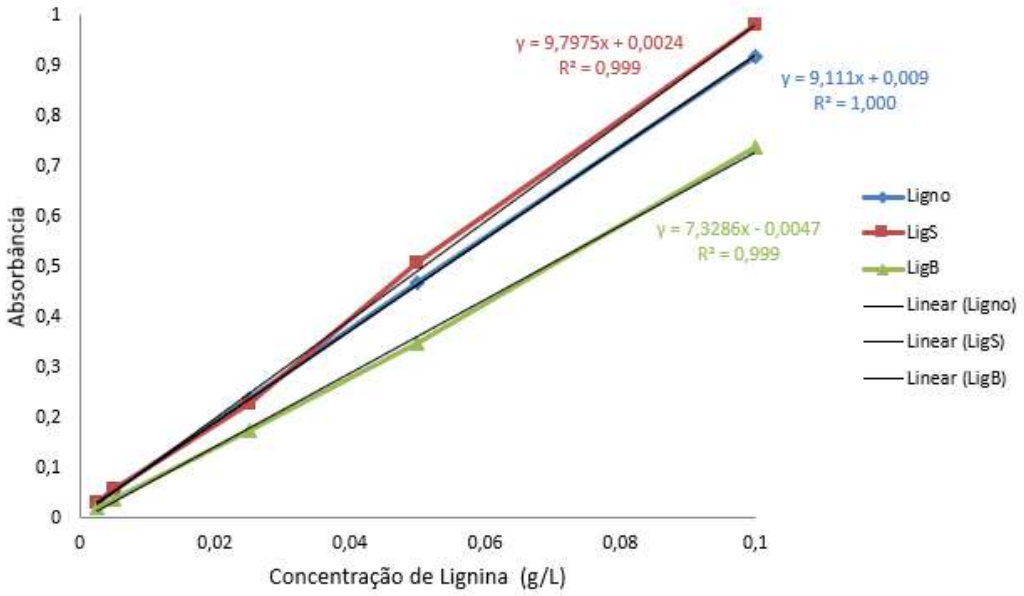


Fonte: [Autoria Própria, 2022]

4.7.3 Análise na Região do Ultravioleta

Na Figura 30, observa-se a absortividade das ligninas extraídas, LigB e LigS, e do padrão de lignosulfonato de sódio ao comprimento de onda de 280 nm. Percebe-se que o coeficiente de extinção das ligninas foi próximo ao apresentado para o lignosulfonato, com valores de 9,7975 para a LigS, de 7,3286 para a LigB e 9,111 para o Ligno. Isso é um indicativo de semelhança nas estruturas e morfologia dos materiais analisados. Além disso, o método de extração por polpação álcali e precipitação ácida não provocaram abertura de anéis aromáticos (OLIVEIRA, 2015). As curvas apresentaram um bom ajuste, validando a lei de Lambert-Beer.

Figura 30: Absortividade das ligninas e do lignosulfonato na região UV

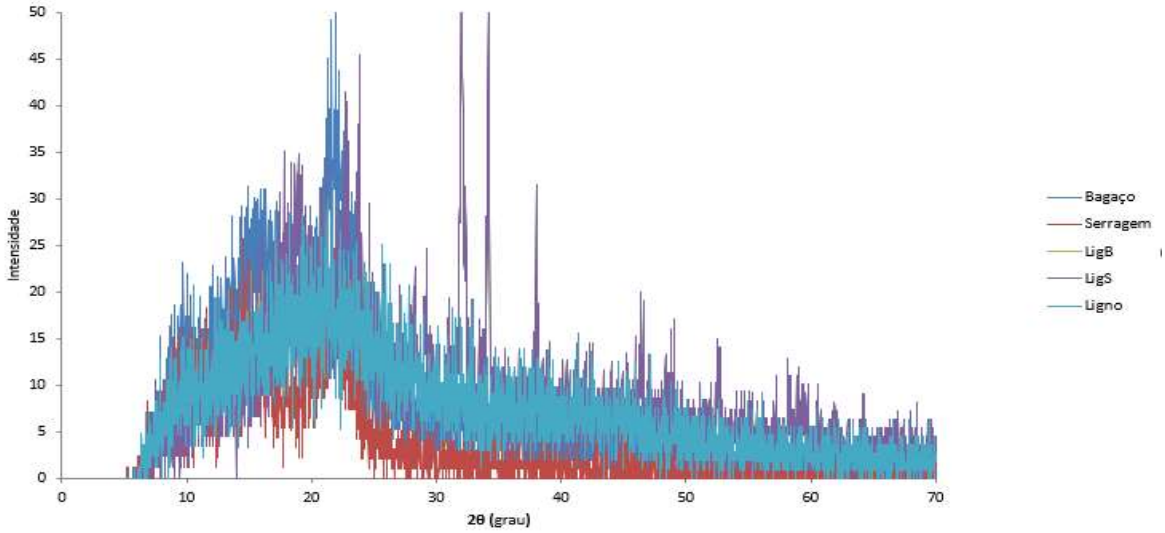


Fonte: [Autoria Própria, 2022]

4.7.4 Difração de Raio-X (DRX)

Pela Figura 31, verificou-se que a celulose, presente nas matérias-primas, é o único componente que apresenta estrutura parcialmente cristalina com o pico principal em 22,76º. Além disso, observou-se a presença de outros picos de difração que podem ser atribuídos aos componentes inorgânicos presentes no bagaço e na serragem. Os picos estreitos representam um maior grau de ordenamento estrutural, entretanto, essa análise mostrou-se bastante ruidosa, devido às características do equipamento utilizado e às amostras se caracterizarem como amorfa, o que dificulta a visualização e comparação entre os experimentos. Para minimizar o ruído e tornar os picos de intensidade mais claros, as amostras devem ser moídas de forma a apresentar granulometria ainda mais fina (DI BLASI, 2008).

Figura 31: Difração de Raio-X das matérias-primas, das ligninas e do padrão Ligno



Fonte: [Autoria Própria, 2022]

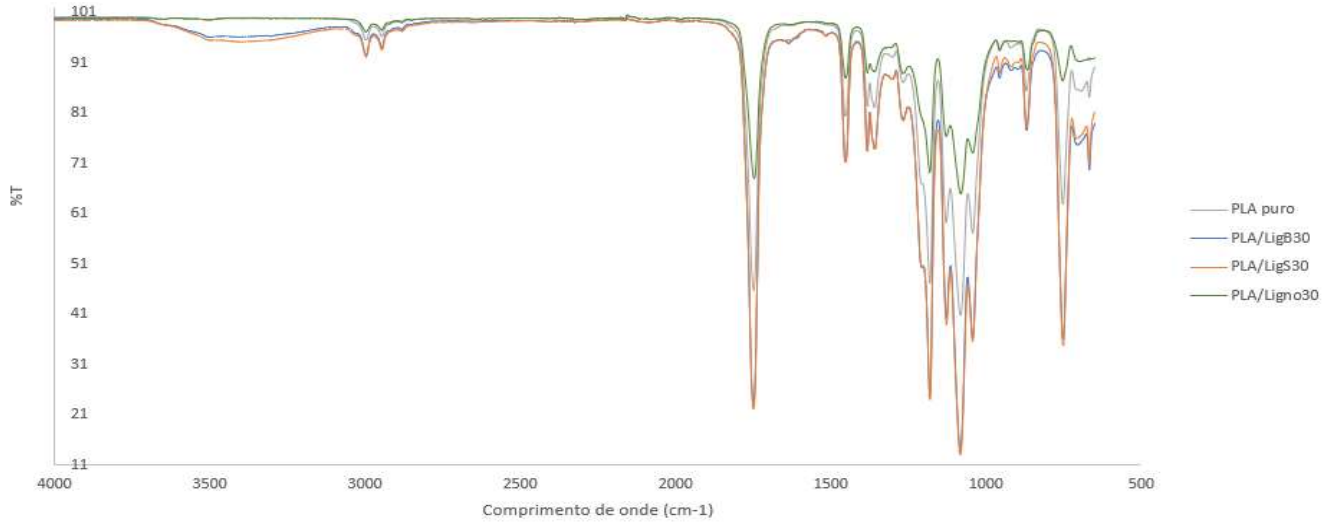
4.8 Avaliação dos biocompósitos de PLA e lignina

4.8.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 32, são observadas fortes bandas características do PLA. O estiramento do C=O vê-se próximo a 1700 cm^{-1}, e as bandas devidas ao estiramento assimétrico do CO, em 1200 cm^{-1}. Nota-se as bandas 2995-2945 cm^{-1} referentes ao grupamento C-CH_3; em 1453 cm^{-1} o estiramento de CH(CH_3) e três picos em 1128, 1082 e 1043 cm^{-1} relativos ao estiramento simétrico COC, assim como observado nos estudos de Quin (2010). A ausência de uma banda intensa na região 3000 cm^{-1} (estiramento do grupamento O-H) é um indicativo de ausência de subprodutos de hidrólise do PLA.

Os espectros do PLA puro e dos compósitos PLA/LigB, PLA/LigS e PLA/Ligno foram muito semelhantes, alterando, de forma geral, somente a intensidade. A maior diferença entre os espectros do PLA e PLA/Ligno para PLA/LigB e PLA/LigS ocorreu na região de 3000 a 3500 cm^{-1}, as ligninas obtidas apresentam a banda característica do estiramento de grupos hidroxílicos (OH) da presença de água com intensidade diminuída.

Figura 32: Espectros na região do infravermelho para o PLA e demais biocompósitos



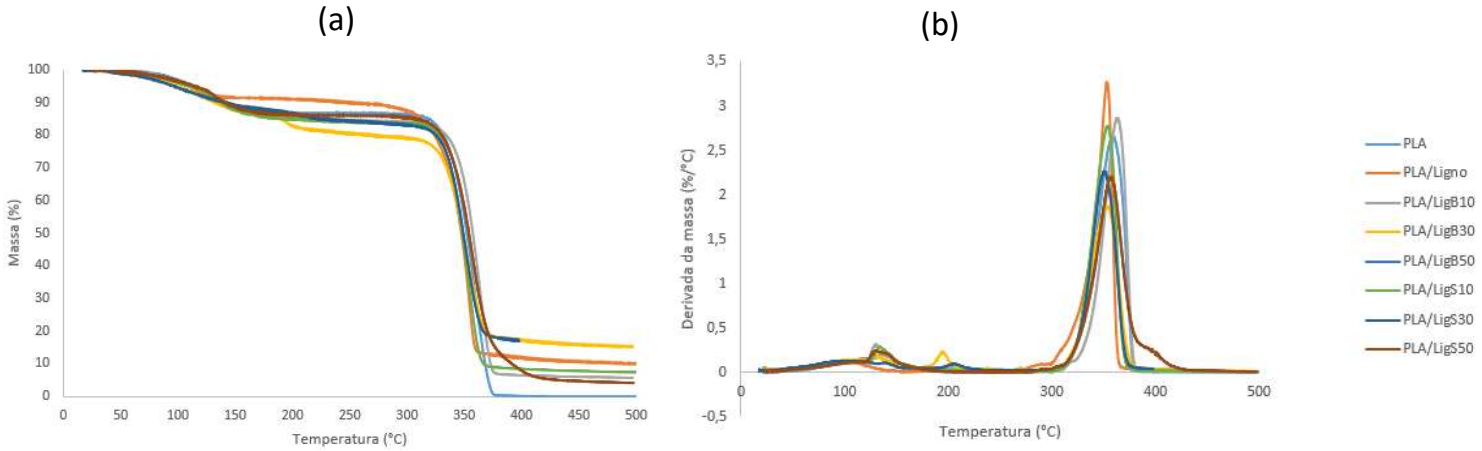
Fonte: [Autoria Própria, 2022]

4.8.2 Caracterização Térmica

A Figura 33 apresenta as curvas de TGA (a) e DSC (b) para o PLA puro e seus biocompósitos com lignina nos diferentes teores. As curvas foram semelhantes a exceção do teor de resíduos finais. O PLA puro apresentou estabilidade térmica até 300°C e apenas um patamar de perda de massa correspondente à sua degradação, que se inicia em 300°C alcançando maior velocidade de degradação em 350°C. Na temperatura final de ensaio, em 500°C, o PLA puro não apresentou parcela de resíduos.

Os compósitos de PLA/lignina apresentaram o mesmo comportamento térmico do PLA puro com, basicamente, um patamar de degradação, início a 300°C e maior velocidade em torno dos 350°C.

Figura 33: Curvas de TGA (a) e DSC (b) para o PLA e os compósitos formados



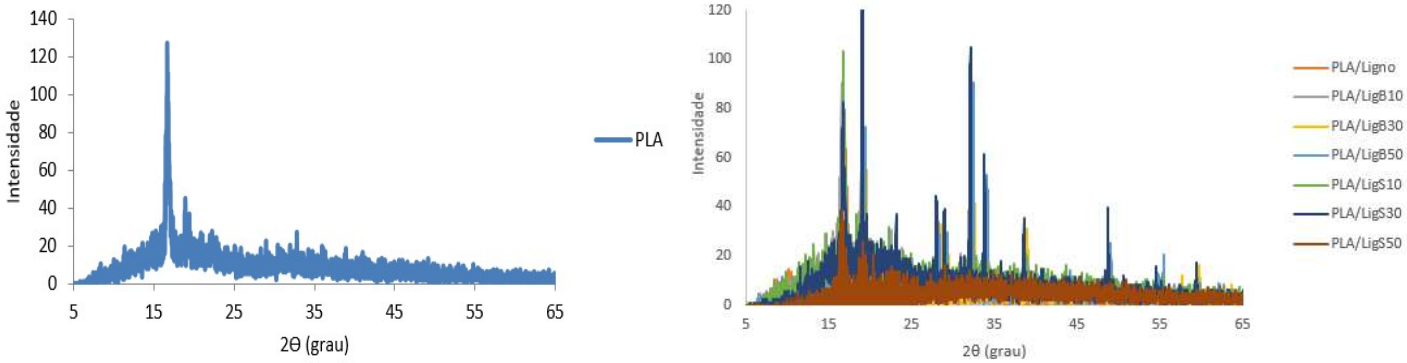
Fonte: [Autoria Própria, 2022]

4.8.3 Difração de Raio-X (DRX)

Na Figura 34, tem-se a análise de DRX para o PLA (a) e para os compósitos de PLA com lignina (b). O PLA é um polímero semicristalino com pico 600°. Na figura 34-b, percebe-se uma elevada diminuição nos valores de 2θ, isso pode indicar que ocorreu uma perda na estrutura cristalina.

Figura 34: Análise de DRX no PLA (a) e nos compósitos PLA/lignina (b)

(a) (b)



Fonte: [Autoria Própria, 2022]

4.8.4 Ensaios de Tração e Impacto Izod

Na Tabela 12 estão os resultados das análises de tração e impacto Izod feitos nos compósitos.

A resistência à tração da matriz de PLA puro resultou em um valor médio de 55,8 MPa. Silva (2019) encontrou valores de 56,68 ± 1,72 MPa para as mesmas condições. Com a inclusão das ligninas nas frações de 10% em massa, obteve-se uma leve redução nos valores de resistência à tração em relação à matriz pura, porém é observado um incremento na resistência à tração com o aumento da fração de lignina presente. A partir dos compósitos com 30% em massa de lignina são obtidos valores superiores de resistência à tração em relação à matriz polimérica pura. Para a formulação PLA/LigS50 e PLA/LigB50, o valor médio de resistência de tração foi 67,3 MPa e 70,1 MPa, respectivamente, indicando que as ligninas obtidas apresentaram características de reforço mecânico efetivo. Uma primeira diminuição para depois um aumento na resistência a tração a medida que se adiciona a fibra natural, também foi observado por Claro *et al.* (2014). Em seu trabalho, ocorreu um aumento na resistência do compósito de PLA e fibra de abacaxi híbrido a partir da adição de 15% em massa do último.

Observou-se que o PLA puro apresentou valor médio de 2,4 kJ/m² para a análise de resistência ao impacto Izod, valor que condiz com a literatura, Claro *et al.* (2014) encontrou 2,6 ± 0,1 kJ/m² para o PLA puro. A adição de lignina ao PLA apresentou um comportamento similar aos resultados de resistência à tração: inicialmente são observada uma redução ou manutenção dos valores de resistência ao impacto para as formulações com 10% em massa em relação à matriz de PLA pura. Esse comportamento, provavelmente, advém da orientação,

dispersão e distribuição para as formulações com menores frações. A partir das formulações com 30% em massa de lignina são observado um incremento dos valores da resistência ao impacto. A formulação com 50% m/m de LigS obteve 3,3 kJ/m^2, um incremento de 37,50% em relação à matriz pura, já a com 50% m/m de LigB obteve 3,4 kJ/m², um aumento de 41,67%, indicando que as ligninas atuam como reforço eficientemente.

Tabela 12: Tração e Impacto Izod para o PLA e os biocompósitos

Biocompósito	**Resistência a Tração (MPa)**	**Redução/Aumento da Resistência à Tração (%)**	**Resistência ao Impacto Izod (kJ/m²)**	**Redução/Aumento da Resistência ao Impacto Izod (%)**
PLA	55,8 ± 1,5	-	2,4 ± 0,2	-
PLA/LigS10	53,7 ± 0,4	- 3,76	2,3 ± 0,1	- 4,17
PLA/LigS30	64,8 ± 1,0	16,13	2,9 ± 0,2	20,83
PLA/LigS50	67,3 ± 0,6	20,61	3,3 ± 0,1	37,50
PLA/LigB10	55,2 ± 0,5	- 1,08	2,4 ± 0,1	0,00
PLA/LigB30	63,9 ± 0,4	14,52	2,8 ± 0,3	16,67
PLA/LigB50	70,1 ± 0,8	25,63	3,4 ± 0,2	41,67

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Dos resíduos lignocelulósicos caracterizados, verificou-se um maior rendimento de extração para a lignina presente no bagaço da cana, em relação à serragem de eucalipto. O método de polpação álcali foi mais eficaz no bagaço, pois o mesmo estava com a estrutura mais exposta, diferente do que aconteceu com a serragem. O rendimento do processo de extração foi de 74,71 ± 3,36% para o bagaço e 64,46 ± 7,66% para a serragem. O número Kappa para a lignina extraída do bagaço foi de 22,5 ± 1,9, enquanto que para a extraída da serragem foi de 35,2 ± 3,3. Além disso, foi mais fácil trabalhar com a lignina extraída do bagaço, a mesma apresentou uma massa mais concentrada e menos líquida. O processo de maceração e peneiramento também foram mais fáceis para a lignina extraída do bagaço, o material macerado teve tamanho menor e apresentou menos aglutinamento, sendo assim, passou pela peneira mais rapidamente.

Pelas análises de FTIR, foi possível identificar as ligações e grupos funcionais nas ligninas extraídas e nos biocompósitos obtidos. Os espectros das ligninas comparadas entre si e entre o lignosulfonato de sódio foram semelhantes, alterando apenas a intensidade das bandas, o que significa que o material extraído foi de fato a lignina.

O comportamento térmico dos compósitos foi análogo ao comportamento térmico do PLA, não houve grande perda de estabilidade térmica devido à introdução das ligninas e não houve inserção significativa de patamares de degradação diferentes ao do polímero puro.

Os compósitos de PLA/lignina apresentaram melhores propriedades mecânicas na tração e no impacto de Izod em relação ao PLA puro a partir do acréscimo de 30% em massa de lignina. O biocompósito de PLA e 50% em massa de lignina resultou em uma aumento de 25,63% na tração e de 41,67% na resistência ao impacto.

Dessa forma, a adição de lignina foi uma forma viável de trazer melhorias ao PLA, tornando-o menos frágil e mais dúctil, podendo assim, ser ampliado o seu uso industrial. Além, de conferir a lignina outra destinação final que não a queima, e lhe dar maior valor.

Sugere-se os seguintes itens para continuidade deste trabalho:

- Analisar outras formas de extrair a lignina, como polpação Kraft;
- Realizar outras análises como MEV, RMN, análise elementar;
- Determinar as massas molares das ligninas;
- Estudar outras fontes de lignina como casca de arroz, casca de coco;
- Calcular o valor para obtenção dos biocompósitos e quais as vantagens econômicas em relação ao PLA puro.

REFERÊNCIAS

ABREU, H.; CARVALHO, A.; OLIVEIRA, R.; SILVA, H.; SOUZA, K; AMPARADO, K. CHALITA, D. Métodos de análise em química da madeira. Seropédica. 2006.

ALBINATE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro/ RJ. Novembro de 2012.

ALESSIO, P.; CAVALHERI, A. S.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CONSTANTINO, C. J. L. Fabricação de filmes ultrafinos de ligninas de bagaço de cana-de-açucar via evaporação térmica a vácuo. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 27, p. 169-174, 2008.

ALEXANDRINO, A.M.; FARIA, H.G. de; SOUZA, C.G.M. de; PERALTA, R.M. Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por Pleurotus ostreatus (Jack:Fr). Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 2, n. 27, p. 364-368, abr./jun. 2007.

ALTIVO FLORESTA. O Eucalipto. Disponível em: < https://altivofloresta.com/site/eucalipto/>. Acesso em: 21 de julho de 2022.

AMATES, A. A.; BARROS, G. V.; YAMANISHI, V. F. Biopolímeros. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Florianópolis, 2009.

ASTM D638 Norma. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Annu B ASTM Stand. 2004;1–15.

ASTM International. ASTM D256 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. Annu B ASTM Stand. 2010;1– 20.

ASTM International D6400-04/2012. Standard specification for compostable plastics.

BADHAN, A. K.; CHADHA, B. S.; KAUR, J.; SAINI, H. S.; BHAT, M.K. Production of multiple xylanolytic and cellulolytic enzymes by thermophilic fungus Myceliophthora sp. IMI 387099. Bioresource Technology. v. 98, p. 504-510, 2007.

BARAKAT, Abdellatif; VRIES, Hugo de; ROUAU, Xavier. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. Bioresource Technology, [s.l.], v. 134, p.362-373, abr. 2013. Elsevier BV.

BASSA, Alexandre. Processo de polpação kraft convencional e modificado com madeiras de E. grandis e híbrido (E. grandis x E. urophylla). Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luis Queiroz”. Piracicaba, 2002.

BERNARDES, Giordano Pierozan. RELAÇÃO ESTRUTURA PROPRIEDADES-PROCESSAMENTO DE BLENDAS COMPATIBILIZADAS DE PLA-TPE. 2020. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

BERTONCINI, E. I. Geração de Resíduos da Indústria da Cana-de-açúcar. In: WORKSHOP: ASPECTOS AMBIENTAIS DA CADEIA DO ETANOL DE CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.vr/cana>. Acesso em: 25 de agosto de 2022.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin Biosynthesis. Annual Review of Plant Biology, v. 54, p. 519-546, 2003.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v.6.2, p.127-139, 2011.

BRYDSON, J. A. Plastics materials. Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 0080514081.

CAIRES, Nilmara. Eucalipto: porque se tornou a árvore mais plantada no Brasil? Disponível em: <https://agropos.com.br/eucalipto-no-brasil/>. Acesso em: 20 de julho de 2022.

CANDIDO, R. G. Produção de membranas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sua utilização na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico. 2015. 226f. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia Química de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

CANEVAROLO JR., S.V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3ª Edição. São Paulo: Artliber Editora, 2002, 208.

CANILHA, L.; MILAGRES, A.M.F.; SILVA, S.S.; SILVA, J.B.A. e; FELIPE, M.G.A.; ROCHA, G.J.M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de "desconstrução" da fibra vegetal. Revista Analytica, São Paulo, n. 44, p. 48-54, jan. 2010.

CARDONA, C.A.; QUINTERO, J.A. and PAZ, I.C. Production of bioethanol from the sugar cane bagasse: Status and Perspectives. Bioresource Technology. 2010;101:4754-60.

CARPITA, N.C.; GIBEAUT, D.M. Structural models of the primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the wall during growth. The Plant Journal, Malden, v. 3, p. 1-30, 1993.

CGEE. Química Verde no Brasil: 2010-2030. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

CHEN, Wenwen; QI, Chenze; LI, Yao; TAO, Hongyu. The degradation investigation of biodegradable PLA/PBAT blend: thermal stability, mechanical properties and pals analysis. Radiation Physics And Chemistry, [S.L.], v. 180, mar. 2021.

CIB. Cana-de-açúcar: Avanço beneficia o país. Conselho de informações sobre Biotecnologia. Pág. 20. São Paulo, 2009.

CLARO, P. I. C.; NETO, A. R. S.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Compósitos poliméricos reforçados com fibra de abacaxi híbrido em uma matriz de poli (ácido lático). VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Embrapa Gado de Leite, Juíz de Fora/MG. Setembro de 2014.

D'ALMEIDA, M.L. O.; KOGA, M. E. T.; FERREIRA, D. C.; PIGOZZO, R. J. B.; CHEBURIN, M. J. Composição química da madeira e matérias primas fibrosas. Celulose: Área Celulose e Papel. São Paulo, SENAI-SP, 2013. P. 11-35.

DA COSTA, Luiza Taynara Silvério. Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK. Universidade Estadutal Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciência Farmacêuticas Campus de Araraquara. Araraquara, São Paulo. 2020.

DELMER, D.P; AMOR, Y. Cellulose biosynthesis. The Plant cell. 1995;7:987-1000.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. Progress in Energy and Combustion Science, v. 34, n. 1, p. 47–90, 2008.

DOLARKIMYA. Ligno Sulfonato de Sódio. Disponível em: < https://dolarkimya.com.tr/pt/urun/ligno-sulfonato-de-sodio/>. Acesso em: 21 de setembro de 2022

DOMENEK, S.; COURGNEAU, C.; DUCRUET, V. Characteristics and Applications of Poly (lactide). Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications, p. 183-223, 2011.

ECYCLE. Tempo de decomposição do plástico. Disponível em: < https://www.ecycle.com.br/tempo-de-decomposicao-do-plastico/>. Acesso em: 30 de julho de 2022.

ELIAS, Rodolfo. Mar del plástico: uma revisión del plástico em el mar. Grupo Bioindicadores Bentónicos, Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Nº 27: 83-105. Argentina, 2015.

EMBRAPA. O Eucalipto. Disponível em: <https://www.embrapa.br/florestas/transferencia-de-tecnologia/eucalipto>. Dezembro de 2019. Acesso em: 20 de julho de 2022.

FECHINE, Guilhermino José Macêdo. Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial. Scielo - Editora Mackenzie, 2013.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood Chemistry, Ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, Berlin, 1989

FILHO, Iranildo José da Cruz. Separação dos principais componentes do cavaco de eucalipto, hidrólise enzimática da celulose e caracterização das frações obtidas. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2016.

FIORE, V.; DI BELLA, G.; VALENZA, A. The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. Composites: Part B. v 68. P 14-21. 2015.

FOELKEL, C. As Biorrefinarias Integrdas no Setor Brasileiro de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto. Eucalyptus Online Book e Newsletter, p. 1-270, 2012.

FONSECA, B.G. Destoxificação biológica de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar empregando as leveduras Issatchenkia occidentalis e Issatchenkia orientalis. 2009. 110 p. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. Química Nova, vol.29, n.4. São Paulo: 2006.

GARCIA, R. F. J. F. Influência da Massa Molar da Poli (E-C APROLACTONA) e da estrutura química dos compatibilizantes na morfologia e propriedades térmicas de blendas de poli(ácido lático) e poli(eCAPROLACTONA). Dissertação (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) – Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 86. 2018.

GARLOTTA, D. A literature review of poly (lactic acid). Journal of Polymers and the Environment, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001. ISSN 1566-2543.

GEORGES, 2011. GEORGES, Fernando. Caracterização da palha da cana-de-açúcar do rio grande do sul e de seus produtos de pirólise. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDIWING, C. H. (Eds). Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. John Wiley e Sons, 1971. Cap. 6.

GONÇALVES,A.R. Fracionamento do bagaço e palha da cana visando aos novos desafios para obtenção de etanol. Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.br/cana>. Acesso em: 25 de agosto de 2022.

GOUVÊA, Adriana de Fátima Gomes; CARVALHO, Ana Márcia Macedo; CARNEIRO, Angélica de Cássia. Extração de Lignina Kraft de Eucaliptp e Uso para Energia. Editora Appris. Curitiba, Paraná. 2018. p. 16.

GRABBER, J.H.; RALPH, J.; LAPIERRE, C.; BARRIÈRE, Y. Genetic and molecular basis of grass cell-wall degradability: lignin–cell wall matrix interactions. Comptes Rendus Biologies, Paris, v. 327, n. 5, p. 455-465, 2004.

HOCKING, M. B. Chemical technology and pollution control. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2005

HORST, D. J.; BEHAINNE, J. J. R.; JÚNIOR , P. P. A.; KOVALESKI, J. L. An experimental comparison of lignin yield from the Klason and Willstatter extraction methods. Energy for Sustainable Development, v. 23, p. 78-84, 2014.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Sumário Executivo 2019. Pág 4. São Paulo. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - LSPA. 2020. Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamentosistematico-da-producao-agricola.html?=&t=downloads>. Acesso em: 21 de julho de 2022.

ISIKGOR, Furkan H.; BECER, C. Remzi. Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. Polymer Chemistry, [s.l.], v. 6, n. 25, p.4497-4559, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).

JEFFRIES, T.W. Biodegradation of lignin-carbohydrate complexes. Biodegradation. 1990;1:163-76.

JÚNIOR, Sebastião V. C. Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Editora Art liber LDTA, 2002.

KOMURA, Rodrigo Kenji. Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Campus de Guaratinguetá. Guaratinguetá. São Paulo. 2015.

KORONIS, G.; SILVA, A.; FONTUL, M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. Composites: Part B. V. 44, p. 120-127. 2013.

LASPRILLA, Astrid Juliana Rincón. Síntese Do Poli-Ácido Láctico A Partir Do Ácido Láctico Para Aplicação Biomédica. Universidade Estadual De Campinas Faculdade De Engenharia Química. Campinas, 2011.

L. AVÉROUS. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A

Review.*J. Macromol. Sci.- Pol. R*. 2004, pág. 231-274.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol.Journal of Biotechnology. v. 56, p. 1-24, 1997.

Lee, S. Y.; Choi, J.; *Polim. Degrad. Stab.* 1998, *59*, 387.

LENZ, B.L. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to characterization of lignin. Tappi, v.13, p. 363-369, 1968.

LIU, Q.; ZHONG, Z.; WANG, S.; LUO, Z. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.90, p.213- 218, 2011.

LNNANO. Brasil planeja despoluir a água utilizando bagaço da cana. Pensamento Verde. Março de 2017. Disponível em: < https://lnnano.cnpem.br/brasil-planeja-despoluir-a-agua-utilizando-bagaco-da-cana/>. Acesso em: 03 de setembro de 2022.

LUCINTEL. Natural Fiber Composites Market Trend and Forecast 2011-2016: Trend, Forecast and Opportunity, 2010. Disponível em: <http://www.lucintel.com/reports_details.apsc?RepId=RPT1072>. Acesso em: 30 de julho de 2022.

LUZ, S.M. Estudos das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana. Tese (Doutorado) – USP – Escola de Engenharia de Lorena, 2008.

MACEDO, Roberto F. Em 2050, os oceanos terão mais plástico que peixes. 2016. Disponível em: < https://ferreiramacedo.jusbrasil.com.br/noticias/300569002/em-2050-os-oceanos-terao-mais-plastico-que-peixes#:~:text=%22As%20melhores%20pesquisas%20dispon%C3%ADveis%20hoje,peixes%20(por%20peso).%22>. Acesso em: 30 de julho de 2022.

MAJEED, K.; JAWAID, M.; HASSAN, A.; BAKAR, A.A.; ABDUL KHALIL, HP.S.; SALEMA, A.A.; INUWA, I. Potential materials for food packaging form nanoclay/natural fibers filled hybrid composites. Materials and Design. V.46, p. 391-410. 2013.

MARABEZI, K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de canade-açúcar. 2009. 142 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MAUSS, Cristiane Jaqueline. Efeito antioxidante de lignina em compostos elastoméricos para banda de rodagem de pneus. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Departamento de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre. 2020.

MORGADO, G. F. M. Avaliação da propriedade de memória de forma da blenda poli (ácido lático) (PLA)/poliuretano termoplástico (TPU) para aplicação em suturas médicas. Universidade Federal de São Paulo. Dissertação de Mestrado. São José dos Campos. 2021.

MORIYA, R.Y. Uso de xilanases e lacases de microorganismos no branqueamento de polpas organosolv de palha de cana-de-açúcar e estudo dos derivados celulósicos obtidos. 2007. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2007.

NASCIMENTO, R.A.A. Caracterização da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: identificação dos compostos de degradação e reações envolvidas. 2007. 130 p. Tese (Doutorado em Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

Nonato, R. V.; Mantelatto, P. E.; Rossell, C. E. V.; *Appl. Microbiol. Biotechnol. p.* 75, 8 ed. 2018.

Norma TAPPI 236 cm-85. TAPPI 1994. Kappa number of pulp.

OGATA, Bruna Harumi. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2013.

OLIVEIRA, F. C. Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado. 2015, 199 f. Dissertação (Doutorado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de Conversão de Biomassa), Universidade de São Paulo – USP – Lorena, São Paulo, 2015

OLIVEIRA,L.R.M. Estudo de alternativas viáveis de pré-tratamento e hidrólise do bagaço e palha de cana-de-açúcar para obtenção de etanol a partir de celulose. Projeto de Doutorado Direto – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2006.

OLIVEIRA, Janaíne Mônica. Obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de Poliácido Láctico (PLA) reforçados com fibras de curauá. Universidade de Brasília. Faculdade Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia. Brasília. 2016.

PAIS, M.S.; BARROSO, J.M. A célula vegetal. Biologia celular e molecular. Lisboa: Lidel, 2005. p. 524-529.

PEREIRA JR, N.; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA L. M. M. Biomass of Lignocelulosic Composition for fuel ethanol production within the context of biorefinery. Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ, 2008.

PINTO, B.; CALLONI, G. Obtenção de acetato de celulose a partir da casca de arroz. Novo Hamburgo. 2013.

PITARELO, A.P. Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de canade-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática. 2007. 125 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

PLÁSTICO INDUSTRIAL. Poli(ácido láctico) (PLA). Revista. 2021. Disponível em: < https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/3145-Poli(acido-lactico)-(PLA).html>. Acesso em: 13 de agosto de 2022.

POLYEXCEL. Veja o que é termoplástico, quais são suas características e aplicações. Março de 2021. Disponível em: < https://polyexcel.com.br/noticias-produtos/veja-o-que-e-termoplastico-quais-sao-as-suas-caracteristicas-e-aplicacoes/>. Acesso em: 30 de julho de 2022.

POTENCIAL FLORESTA. Conheça as vantagens do plantio e da comercialização de eucalipto. Disponível em: <https://potencialflorestal.com.br/conheca-as-vantagens-do-plantio-e-da-comercializacao-de-eucalipto/>. Fevereiro de 2020. Acesso em: 20 de julho de 2022.

PORTAL SÃO FRANCISCO. Plásticos Biodegradáveis. Disponível em: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/plasticos/plasticosbiodegradaveis.php>. Acesso em: 08 de agosto de 2022.

QIAN, Shaoping et al. Poly (lacticacid) biocompósitos reinforced with ultrafinebamboo- char: Morphology, mechanical, thermal, and water absorption properties. Journal of Applied Polymer Science, v. 133, n. 20, 2016.

QUINELATO, Cristiane. Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Campus de São José do Rio Preto. São José do Rio Preto. 2016.

RABELO, S.C.; CARRERE, H.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A.C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. Bioresource Technology, Philadelphia, v. 102, p. 7887-7895, 2011.

RAMOS, L.P. Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agroindustriais. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAJE DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, 2000, São Paulo. Anais... São Paulo: Secretaria Estadual do Meio Ambiente, 2000. p. 125-126.

RAZERA, I.A.T. Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica, 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2006.

RECICLOTECA – Centro de Informações sobre Reciclagem e Meio Ambiente. Materiais Recicláveis: Plástico. Disponível em:< http://www.recicloteca.org.br/plastico.asp?Ancora=3>. Acesso em: 08 de agosto de 2022.

RECICLOTECA – Centro de Informações sobre Reciclagem e Meio Ambiente. Plástico: história, composição, tipos, produção e reciclagem. Outubro de 2020. Disponível em: < https://www.recicloteca.org.br/material-reciclavel/plastico/>. Acesso em: 09 de outubro de 2022.

SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. Bioresource Technology. v. 99, p. 5270 – 5295, 2008.

SANDERSON K. Lignocellulose: A chewy problem. Nature. 2011;474:12-4.

SANTANA, Leonardo; ALVES, Jorge Lino; NETTO, Aurélio da Costa Sabino et al., Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. Matéria (Rio de Janeiro), v. 23, n. 4, 6 dez. 2018. FapUNIFESP.

SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. A. Lignins ocurrence, formation, structure and reactions. New York: Willey Interscience, 1971.

SCHLITTLER, L.A.F.S. Engenharia de um Bioprocesso para Produção de Etanolde Bagaço de Cana-de-açúcar. 174p Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SHAH, D.U; PORTER, D.; VOLLRATH, F. Can silk become and effective reinforcing fiber? A property comparison with flax and glass reinforced composites. Composites Science and Technology, v. 101, p. 173-183, 2014.

SHARMA, J. Development of Biotechnological Tools for the Genetic Improvement of selected elite clones of Eucalyptus tereticornis Sm. Dissertation Thapar Institute of Engineering and Technology, 2006.

SILVA, A. L. Obtenção e caracterização de compósitos de PLA e fibras de taquara-lixa (*Merostachys skvortzovii*). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Materiais. Dissertação de Mestrado. Curitiba, 2019.

SILVA, P. H. F. Fracionamento da biomassa lignocelulósica pelo processo organosolv. Universidade de Brasília. Brasília, 2017.

SILVA, L. G. Produção de novos materiais a partir da lignina de bagaço de cana-deaçúcar e kraft. 2014. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2014. (a)

SILVA, Valdic Luiz da. Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose. 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014. (b)

SILVA, V. F. N. Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico. 116p. Tese (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2009.

SOUZA, P. L. L. Avaliação da influência de agente compatibilizantes orgânico e os teores dos constituintes de blendas de PLA/PP. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Engenharia de Materiais. Porto Alegre. Maio de 2021.

STRADIOTTO, N.R; LEMOS, E.G.M. Resíduos agrícolas e agroindustriais: potencialidades de uso na produção de etanol. In: Bioenergia. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. Capítulo 10.

SREENIVASAN, V.S.; RAJINI, N.; ALAVUDEEN, A. ARUMUGAPRABU, V. Dynamic mechanical and thermos-gravimetric analysis of Sansevieria cylindrical/polyester composite: Effect of fiber length, fiber loading and chemical treatment. Composites: Part A. v. 41, p 1329-1335. 2010.

TAMANINI, C.; HAULY, M.C.O. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 25, n. 4, p. 315- 330, out./dez. 2004.

UNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR. Setor sucroenergético. Disponível em: <http://www.unica.com.br/faq/>. Acesso em: 08 de agosto de 2022.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, v.86, p.1781-1788, 2007.

YOSOMIYA, R.; MORIMOTO, K.; NAKAJIMA, A.; IKADA, Y.; SUZUKI, T. Adhesion and bonding in composites. New York. Marcel Dekker Inc. 1990.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H.Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in HotCompressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods, Energy Fuels.v.22, p. 46-60, 2008.

WANG, M., WU, Y., LI, Y.D., et al., Progress in toughening Poly(Lactic Acid) with renewable polymers‖, Polymer Review, v. 57, n. 4, pp. 557-593, Feb.2017.

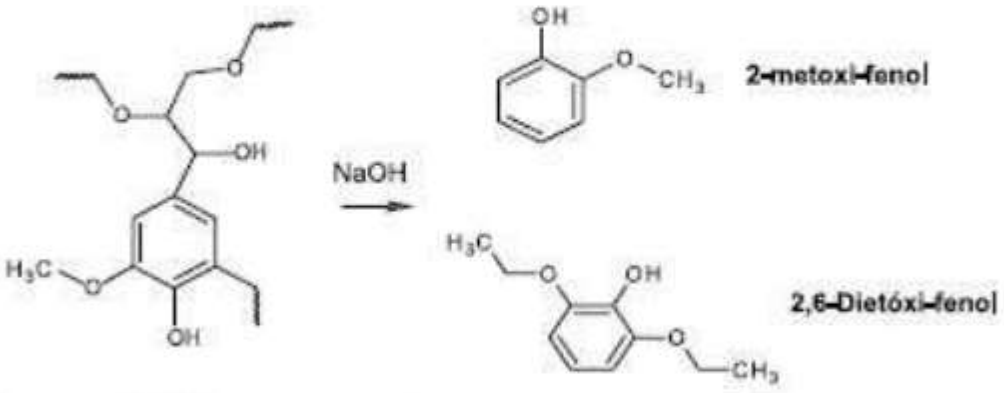
WORMEYER, K.; INGRAM, T.; SAAKE, B.; BRUNNER, G.; SMIRNOVA, I. Comparação de diferentes métodos de pré-tratamento para materiais lignocelulósicos. Parte II: Influência de pré-tratamentos nas propriedades da lignina da palha de centeio. Bioresource Technology. 102, p. 4157-4164.

ZAMUDIO, M. A. M.; ALFARO, A.; ALVA, H.; GARCÍA, J. C.; GARCÍA-MORALESA, M.; LÓPEZA, F. Biorefinery of paulownia by autohydrolysis and soda-antharaquinone delignification process. Characterization and application of lignin. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 90, p. 534-542, 2015.

ZHU, Y. L.; PILON-SMITS, E. A. H.; JOUANIN, L.; TERRY, T. Overexpression of glutathione synthetase in *Brassica juncea* enhances cadmium accumulation and tolerance. Plant Physiol. 1999. 73–79.

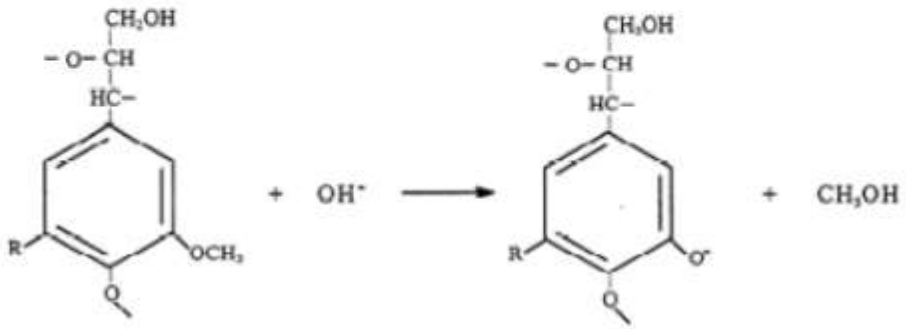
ANEXO A

Hidrólise alcalina da lignina



Fonte: ALBINANTE et al., 2013.

Clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons hidróxidos (OH^-) durante o processo Álcali



Fonte: ZHU et al., 1999.