



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



# **Produção e Caracterização de Filmes de Poli(ácido láctico) e Lignina para Embalagens de Alimentos**

*Autor: Alessandra Andrade Lopes*

*Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jordana Corralo Spada*

Porto Alegre, maio de 2022



Autor: Alessandra Andrade Lopes

# Produção e Caracterização de Filmes de Poli(ácido láctico) e Lignina para Embalagens de Alimentos

*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*

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jordana Corralo Spada

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Daniele Misturini Rossi, UFRGS

Me. Wagner Augusto Muller, UFRGS

Porto Alegre

2022

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me apresentado com as oportunidades e por todo suporte que precisei.

A minha mãe, sem ela nada disso seria possível. Obrigada por acreditar em mim, principalmente nos dias que nem eu acreditava. Obrigada por batalhar tanto por nós. Essa conquista é nossa. Conseguimos!

A minha família, que algumas vezes não me entendeu, mas me incentivou a fazer tudo que quis. Agora percebo que é necessário muito amor para fazer isso.

Aos meus amigos e colegas de caminhada na UFRGS, em especial Juliana, Mariane e Natália, vocês foram extremamente essenciais em todo esse processo. Serei eternamente grata a vocês.

A minha orientadora Jordana que aceitou e traçou essa ideia comigo. Foi extremamente solícita e compreensiva. Você é incrível.

Aos meus professores da UFRGS, em especial a Professora Marla que plantou a plantinha da pesquisa no meu coração e foi uma das inspirações desse trabalho.

Ao ISI de Engenharia em Polímeros pelo auxílio na parte prática do trabalho. Principalmente, as minhas colegas de trabalho e amigas Gislene e Gisele, por todos os papos de corredor, discussões, auxílio e carinho.

## RESUMO

Os biopolímeros têm sido amplamente estudados visando à substituição total ou parcial de polímeros convencionais de origem fóssil em diferentes áreas, já que possuem tempo de degradação inferior, além de não sintetizarem substâncias tóxicas, quando descartados corretamente. Diante disso, é de interesse melhorar as propriedades físico-mecânicas dos mesmos para aumentar seu ramo de aplicação. Essas melhorias podem ser obtidas através da confecção de compósitos. Dentre as opções de reforços sustentáveis estão as fibras lignocelulósicas. A lignina é o componente responsável pela resistência mecânica das plantas e é isolada em grandes quantidades como um subproduto dos processos de polpação para a produção de papel e celulose. Neste trabalho, a lignina Kraft Pinnus Seca (LKPS) foi utilizada como agente de reforço na preparação de compósitos à base de poli(ácido láctico) (PLA), através do método de *casting*. As amostras obtidas foram caracterizadas em relação às suas propriedades físico-químicas e mecânicas. Foram produzidas amostras compostas de PLA com 0, 5, 10 e 25% de lignina em relação à massa de sólidos total, sendo a amostra de PLA puro considerada como controle. As amostras foram caracterizadas quanto à espessura, densidade, morfologia, estrutura química, cor, brilho, capacidade de absorção de água, hidrofobicidade e propriedades mecânicas. A adição de lignina promoveu variações significativas nos valores de densidade e espessura. Foi possível observar uma boa dispersão da lignina através da análise morfológica para o compósito com 5%, já nos compósitos de 10 e 25%, houve aglomeração considerável das partículas de LKPS. Através dos espectros de FTIR foi possível observar a sobreposição de picos característicos de PLA e lignina Kraft, indicando que a interação dos mesmos é inteiramente física, já que não foi observada a formação de novas bandas. O material obtido apresentou caráter hidrofílico (ângulo de contato menor do que 90°) e a variação nos resultados aumentou com o aumento de lignina, evidenciando a heterogeneidade da amostra com o aumento do reforço. A capacidade de absorção de água aumentou com a adição de lignina, porém permaneceu baixa para os tempos avaliados. E, por fim, apesar de pequenas alterações no valor de alongamento de ruptura, o valor de tensão de ruptura diminuiu com a adição de lignina.

**Palavras-chave:** lignina, poli(ácido láctico), compósito, Kraft, biopolímero

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo Kraft.....	4
Figura 2 – Configurações isoméricas da molécula de PLA.....	7
Figura 3 – Representação de compósitos com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente.....	8
Figura 4 – Gráfico da distribuição do tamanho de partícula da LKPS pelo método Fraunhofer a seco.....	16
Figura 5 – Imagens de microscopia ótica da amostra de Lignina Kraft Pinnus Seca nas magnificações 500 e 1000x.....	17
Figura 6 – Espectro De Absorção Na Região Do Infravermelho Da Amostra De Lignina Kraft Pinnus Seca.....	17
Figura 7 – Aspecto visual dos compósitos produzidos: (a) PLA puro, (b) PLA com 5% de LKPS, (c) PLA com 10% de LKPS e (d) PLA com 25% de LKPS.....	18
Figura 8 – Imagens de microscopia ótica da amostra de PLA puro nas magnificações 150, 500 e 1000x.....	19
Figura 9 – Imagens de microscopia ótica da amostra de PLA com 5% de LKPS nas magnificações 150, 500 e 1000x.....	20
Figura 10 – Imagens de microscopia ótica da amostra de PLA com 10% de LKPS nas magnificações 150, 500 e 1000x.....	20
Figura 11 – Imagens de microscopia ótica da amostra de PLA com 25% de LKPS nas magnificações 150, 500 e 1000x.....	21
Figura 12 - Espectro de absorção na região do infravermelho do filme de PLA puro e dos compósitos com LKPS.....	23
Figura 13 - Espectro de absorção na região do infravermelho do filme de PLA puro, dos compósitos com LKPS e da LKPS.....	24
Figura 14 – Capacidade de absorção de água do filme de PLA e dos compósitos nos tempos de imersão de 5, 10 e 30 minutos em água.....	26

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.....	6
Tabela 2 – Tipos de matrizes, resíduos (reforço) e processos utilizados na produção de diferentes compósitos.....	9
Tabela 3 – Cor e brilho no sistema de cores CIE L*a*b* do filme de PLA e dos compósitos com PLA e lignina.....	21
Tabela 4 – Espessura Média e Densidade Aparente Média dos Compósitos Produzidos.....	22
Tabela 5 – Ângulo de contato com água destilada dos compósitos obtidos medidos instantaneamente, e após 1 e 3 minutos.....	24
Tabela 6 – Propriedades mecânicas do filme de PLA puro e do compósito PLA com 5% LPKS.....	26

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAG – Ácido Acético Glacial

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BfR – Instituto Alemão de Avaliação de Risco

FDA – *Food and Drug Administration*

FGV – Fundação Getúlio Vargas

FTIR - Infravermelho Por Transformada De Fourier

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores

LKPS – Lignina Kraft Seca

MERCOSUL – Mercado Comum do Sul

MMA – Ministério do Meio Ambiente

IDEC – Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor

PLA – Ácido Lático

RDC – Resolução de Diretoria Colegiada

## SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Objetivo	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Embalagens para Alimentos	2
2.2	Produção de Papel e Celulose e Liberação da Lignina	3
2.2.1	Processo Kraft	4
2.3	Biopolímeros	5
2.3.1	Poli(ácido láctico)	6
2.4	Compósitos	8
3	Materiais e Métodos	12
3.1	Formulação e processo de produção dos compósitos	12
3.2	Caracterização da lignina e dos compósitos	13
3.2.1	Análise Granulométrica a Laser	13
3.2.2	Espessura	13
3.2.3	Densidade Aparente	13
3.2.4	Morfologia	13
3.2.5	Estrutura química das matérias-primas e compósitos	13
3.2.6	Caráter hidrofílico	14
3.2.7	Capacidade de absorção de água	14
3.2.8	Cor	14
3.2.9	Propriedades mecânicas	14
4	Resultados	16
4.1	Caracterização da Lignina	16
4.2	Escolha do Solvente	18
4.3	Formulação e Método de Produção dos Compósitos	18
4.4	Aspecto Visual e Morfologia	18
4.5	Cor	21
4.6	Espessura e Densidade Aparente	22
4.7	Estrutura Química das Matérias-Primas e Compósitos	23
4.8	Caráter Hidrofílico	24
4.9	Capacidade de Absorção de Água	25
4.10	Propriedades Mecânicas	26
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	28

REFERÊNCIAS	29
ANEXO A	34

## 1 Introdução

O impacto ambiental ocasionado pelo uso crescente e descarte incorreto de embalagens, tem estimulado estudos que visam o desenvolvimento de novos materiais, tecnologias e serviços. Aliado a isso, existe a pressão dos consumidores que faz com que empresas multinacionais adotem cada vez mais soluções ambientalmente amigáveis dentro do processo produtivo.

Quando descartados corretamente, polímeros biodegradáveis degradam-se em tempo muito inferior aos de origem fóssil, além de não produzirem substâncias tóxicas ao ambiente na sua decomposição sendo, na maioria das vezes, compostáveis. Dentre esses materiais biodegradáveis, destaca-se o poli(ácido láctico) (PLA), um polímero de origem renovável amplamente explorado com propriedades equivalentes às apresentadas por polímeros “convencionais” de origem fóssil. No entanto, o custo de produção ainda limita sua aplicação.

Além do uso de matrizes biopoliméricas, a utilização de fibras naturais advindas de resíduos industriais como reforço em compósitos tem ganhado destaque, pois além de melhorarem as propriedades físico-mecânicas do material, levam à redução de custos e menor impacto ambiental. Fibras lignocelulósicas já estão presentes na produção de adesivos, aditivos, antioxidantes e estabilizantes. Quando presentes em compósitos, podem levar a melhorias significativas nas propriedades mecânicas, em comparação aos reforços convencionais, como as fibras de vidro.

Diversas fontes de fibras lignocelulósicas vem sendo incorporadas em compósitos, como tortas advindas do processamento de óleos vegetais, cascas de frutas, casca de arroz e bagaço de cana. Neste trabalho, o foco será na lignina gerada no processo de produção de papel e celulose. O Brasil é um grande produtor de papel e celulose, e por consequência, como subproduto, é gerado um enorme volume de lignina. Atualmente, a lignina é fortemente utilizado como produto de queima direta para geração de energia, cerca de 98% de sua geração. Os outros 2% são utilizados em aplicações de alto valor agregado, como dispersante, aditivo e também fonte de diversas moléculas menores.

Logo, visando à produção de um material ambientalmente amigável e a melhoria das características associadas a ele, o presente trabalho propõe a incorporação de lignina gerada no processo de produção de celulose como agente de reforço em compósitos à base de PLA.

### 1.1 Objetivo

Esse trabalho tem como objetivo desenvolver um método de preparo para a obtenção de um compósito biodegradável à base de PLA e lignina como reforço utilizando a técnica de *casting*, assim como caracterizar os materiais desenvolvidos. A influência da incorporação de diferentes quantidades de lignina na matriz de PLA será avaliada em relação às seguintes propriedades: espessura, densidade aparente, morfologia, estrutura química, caráter hidrofílico, capacidade de absorção de água, cor e propriedades mecânicas.

## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentadas definições, dados e informações relevantes sobre embalagens alimentícias, produção de celulose e liberação da lignina. Além disso, será feita uma breve fundamentação sobre a definição de compósitos e biopolímeros, dando ênfase ao poli(ácido láctico), também conhecido como PLA.

### 2.1 Embalagens para Alimentos

De acordo com a ANVISA (Resolução de Diretoria Colegiada - RDC nº 91, de 11 de maio de 2001), “embalagem para alimentos é o artigo que está em contato direto com alimentos, destinado a contê-los, desde a sua fabricação até a sua entrega ao consumidor, com a finalidade de protegê-los de agente externos, de alterações e de contaminações, assim como de adulterações.”. Além disso, embalagens produzidas para esse determinado fim necessitam respeitar boas práticas de fabricação para que durante seu uso não produzam algum malefício para o consumidor, como por exemplo migração de algum componente para o alimento.

Através do estudo exclusivo macroeconômico da indústria brasileira de embalagem, realizado pela FGV, o valor bruto da produção física de embalagens atingiu o montante de R\$ 92,9 bilhões em 2020, um aumento de 22,3% em relação aos R\$ 75,9 bilhões alcançados em 2019 (ABRE, 2020).

No Brasil, a competência de regulamentar, controlar e fiscalizar os produtos e serviços que envolvam risco à saúde pública é atribuída à ANVISA de acordo com o artigo 8º da Lei n. 9782/99. Dentre estes produtos, estão as embalagens para alimentos, e ainda as instalações físicas e tecnologias envolvidas no processo de produção das mesmas.

Os regulamentos sobre embalagens do Brasil são harmonizadas no MERCOSUL e, portanto, qualquer alteração nesses regulamentos requer discussão e consenso naquele âmbito. E o MERCOSUL, por sua vez, utiliza como referências regulamentos de embalagens e materiais para contato com alimentos da Comunidade Européia, do *Food and Drug Administration* (FDA) dos Estados Unidos da América e do Instituto Alemão de Avaliação de Risco (BfR), entre outras.

A regulamentação de embalagens é organizada por tipo de material; embalagens e equipamentos que entram em contato com alimentos são regidas principalmente pela RDC nº 91/01, onde é estabelecido os critérios gerais e a classificação dos materiais, como por exemplo celulósicas, elastoméricas, metálicas, plásticas, celulose regenerada e vidro.

Em 2017, o mercado brasileiro de embalagens alimentícias era liderado pelo papelão (32%), seguindo pelo plástico (22,5%), vidro (19,3%), com fatias menores para papel, metais e flexíveis (DATAMARK, 2017). Atualmente, o montante de plástico produzido para esse fim chega a 1595 toneladas/ano, sendo que aproximadamente 95-99% do material plástico é fabricado a partir de fontes não renováveis (plásticos sintéticos) pelas indústrias petroquímicas (SHAIKH et al, 2021).

Segundo o antigo MMA e IDEC, cerca de 80% das embalagens são descartadas após serem utilizadas uma única vez e como nem todas seguem para reciclagem, este volume ajuda a

superlotar os aterros e lixões, exigindo novas áreas de depósito. Além disso, foi descoberta uma enorme quantidade de lixo boiando no meio do oceano Pacífico, em torno de 100 milhões de toneladas de detritos, sendo uma boa quantidade composta de embalagens e sacolas plásticas (SÃO PAULO, 2019). E, ainda, estima-se que resíduos plásticos provoquem anualmente a morte de mais de um milhão de aves e de outros 100 mil mamíferos marinhos.

Diante deste cenário de impacto ambiental tem-se estimulado estudos que visem o desenvolvimento de novos materiais e processos que visem soluções com responsabilidade social e com o mínimo de impacto ambiental.

## **2.2 Produção de Papel e Celulose e Liberação da Lignina**

Para melhor entendimento da origem e importância da lignina utilizada neste trabalho, serão fornecidas breves informações a respeito do mercado do papel e celulose no Brasil, assim como alguns detalhes do processo de produção que libera a lignina como resíduo.

A lignina é um constituinte das paredes celulares de quase todas as plantas terrestres. É o segundo polímero natural mais abundante no mundo, superado apenas pela celulose (RANGEL, 2019). Ela está presente em muitas espécies vegetais com teores que variam de 15 a 36%, e não possui uma estrutura química única, mas sim, uma classe de materiais constituída de carbono, hidrogênio e oxigênio. Segundo SALIBA (2001), trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo em vegetais e tecidos vasculares. Sabe-se que a lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de microrganismos.

A celulose é um dos componentes dos vegetais que, juntamente com a lignina, compõem a rígida parede celular vegetal, representando a maior parte da madeira das árvores e arbustos. No Brasil, as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose são as árvores plantadas de pinus e de eucalipto, responsáveis por mais de 98% do volume produzido (IBÁ, 2018). O Brasil está entre os países com as maiores áreas de florestas plantadas destinadas à produção de celulose e papel (FAO, 2015; IBÁ, 2018; SANQUETTA et al, 2018), sendo 64% o volume de celulose direcionado para o mercado externo do total produzido no país.

No ano de 2018, foram investidos cerca de R\$ 6,5 bilhões no plantio de florestas e na indústria de papel, permitindo que a produção industrial alcançasse a marca de 19,5 Mt de celulose e 10,5 Mt de papéis (IBÁ, 2018). Já em 2019, o setor florestal teve impacto de R\$ 97,4 bilhões na economia, fechando o ano com US\$ 10,3 bilhões de saldo na balança comercial, atingindo o segundo melhor resultado dos últimos 10 anos (IBÁ, 2020).

Em relação às questões ambientais, 7,4 milhões de hectares são certificados na modalidade manejo florestal, garantindo a sustentabilidade e as boas práticas do setor, assim, a cada 1 hectare de floresta plantada, conserva-se aproximadamente 0,7 hectare de área natural. Também, os 9 milhões de hectares de árvores plantadas absorvem 1,88 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> da atmosfera, cooperando para o desenvolvimento sustentável da indústria (IBÁ, 2020).

São diversos os processos existentes para a produção de celulose e papel, desde a colheita da madeira até a secagem e embalagem das folhas. Existem quatro tipos de processos usados

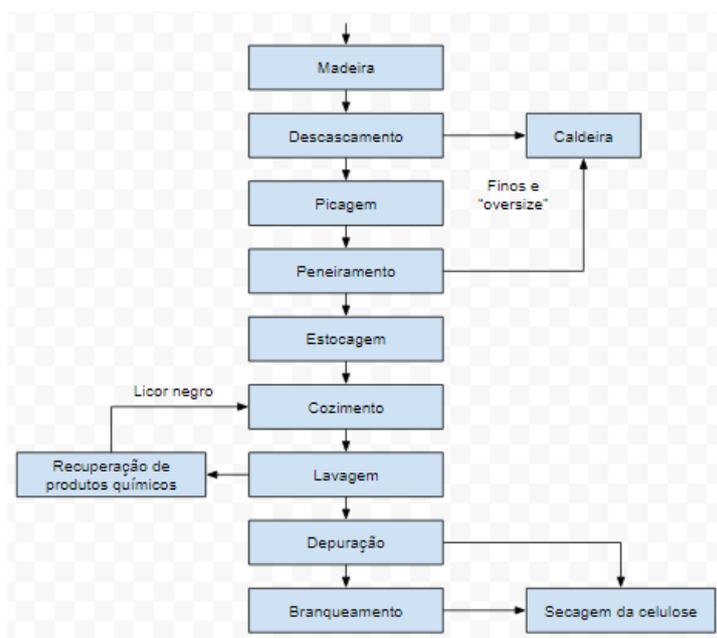
após a estocagem para a separação das frações lignocelulósicas, podendo ser classificados como mecânicos, físicos, biotecnológicos ou químicos. Os processos mais utilizados para a produção de celulose são químicos, que utilizam reagentes específicos para cozinhar, sob pressão, o material lignocelulósico (CASTRO, 2009).

No Brasil, cerca de 81% do processamento de madeira é realizado pelo processo Kraft ou Sulfato, e aproximadamente 12% pelo processo à Soda; o restante passa por outros processos (CASTRO, 2009).

### 2.2.1 Processo Kraft

O processo Kraft é um processo químico que visa dissolver a lignina, preservando a resistência das fibras e liberando as fibras constituídas basicamente de holocelulose (celulose e hemiceluloses), obtendo-se dessa maneira uma pasta forte, com rendimento entre 50 a 60%. É muito empregado para a produção de papéis cuja resistência seja o principal fator, como aqueles destinados para sacolas de supermercados e sacos para cimento, por exemplo. Esse método apresenta vantagens frente às outras rotas como ciclos mais curtos de cozimento, recuperação economicamente viável dos reagentes e produção de pastas de alto rendimento (CASTRO, 2009). A Figura 1 apresenta o fluxograma simplificado do processo Kraft, sendo que as primeiras etapas estão relacionadas à recepção e preparo da madeira como o descascamento, picagem, peneiramento e estocagem. A etapa de cozimento será comentada com mais detalhes a seguir.

Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo Kraft



Adaptado de CASTRO (2009).

As reações que ocorrem no processo, durante a etapa de cozimento, são complexas e ainda não totalmente entendidas. Os cavacos de madeira são aquecidos em um digestor com o licor de cozimento e a lignina é quimicamente quebrada em fragmentos pelos íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), provenientes do hidróxido de sódio e pelos íons hidrosulfitos ( $\text{SH}^-$ ), oriundos do sulfeto de sódio, presentes no licor de polpação usado para cozimento dos cavacos. Os fragmentos da lignina são então dissolvidos como íons fenolato ou carboxilato (GOMES, 2009).

A deslignificação durante o processo Kraft ocorre em três fases distintas: a primeira é a remoção inicial rápida de lignina, caracterizada como um processo de extração; seguindo-se com uma reação de primeira ordem para a remoção da maior parte da lignina; por fim, a remoção da lignina residual. Tipicamente, os cozimentos Kraft são completados a um conteúdo de lignina residual de 3 % para folhosas, como o eucalipto (KLOCK et. al, 2013).

Após o cozimento, as fibras de celulose passam por várias etapas de branqueamento para remover a lignina residual e produzir uma polpa de papel forte, branca e estável. A lignina e a hemicelulose dissolvidas na etapa de cozimento são conhecidas como “licor negro” e são enviadas para um sistema de recuperação onde são queimadas. Essa etapa de recuperação é crucial para o funcionamento de uma fábrica Kraft – ela fornece grande parte da energia necessária para operar a fábrica e regenera os produtos químicos inorgânicos de polpação.

Os produtos à base de lignina são uma oportunidade interessante para as empresas que produzem celulose. Em muitas fábricas, a produção de celulose é limitada pela capacidade térmica do forno de recuperação. A remoção de uma parte da lignina do licor negro é atualmente a maneira mais econômica de aumentar a produção de celulose sem grandes gastos de capital. A lignina isolada fornece uma fonte de receita adicional de valor agregado para a fábrica.

Conforme comentado anteriormente, o Brasil produz milhares de toneladas de celulose, e com isso, libera quantidade similar de lignina. Grandes empresas como Klabin e Suzano, já iniciaram linhas de pesquisas e produtos à base desse material, como resinas fenólicas, antioxidantes para compostos elastoméricos, termoplásticos e dispersantes. Em 2019, a Suzano inaugurou a primeira fábrica de lignina de eucalipto certificada do mundo. Com capacidade de 20 mil toneladas por ano, a fábrica está localizada em Limeira (SP).

### 2.3 Biopolímeros

Dentre as classes de biopolímeros, aqueles de origem renovável e biodegradáveis têm vantagens frente aos polímeros tradicionais, visto que além de apresentarem ciclo de vida mais curto e biocompatibilidade, geram impactos socioeconômicos positivos e menores impactos ambientais. Isso porque os polímeros produzidos a partir do petróleo, com exceção da policaprolactona, apresentam longo ciclo de vida, não biodegradabilidade, alto dano ambiental causado pela extração e refino dos mesmos, além de serem responsáveis pela maior parte de resíduos sólidos gerados.

Segundo BRITO (2011), alguns biopolímeros apresentam grande potencial para substituição em determinadas aplicações de polímeros provenientes de fontes fósseis. A Tabela 1 apresenta a possibilidade de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros. Os biopolímeros apresentados na tabela são o amido, o poli (ácido láctico) – PLA, o polihidroxibutirato – PHB, e o polihidroxibutirato-co-polihidroxihexanoato –

PHBHx. Dentre os biopolímeros citados, destaca-se o PLA que apresenta potencial de substituição para o polietileno de alta densidade, polipropileno, poliestireno, poliamida e polietilenotereftalato.

Tabela 1 – Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.

Polímeros	PVC	PEAD	PEBD	PP	OS	PMMA	PA	PET	PC
<b>Amido</b>	-	+	+	+	+	-	-	-	-
<b>PLA</b>	-	+	-	+	+	-	+	+	-
<b>PHB</b>	-	+	-	++	+	-	-	-	-
<b>PHBHx</b>	+	++	++	++	+	-	-	+	-

++ substituição completa; + substituição parcial; - não substitui

PVC – policloreto de vinila

PEAD – polietileno de alta densidade

PEBD – polietileno de baixa densidade

PP – polipropileno

PS – poliestireno expandido

PMMA - polimetilmetacrilato

PA – poliamida

PET – polietilenotereftalato

PC - policarbonato

Adaptado de BRITO (2011).

No entanto, os biopolímeros apresentam desvantagens devido às limitações técnicas de processabilidade. Em contrapartida, muitos grupos de pesquisa vêm estudando maneiras para facilitar e viabilizar seu processamento, como a introdução de blendas, compósitos e nanocompósitos. Ao misturar polímeros ou com a inclusão de agentes de reforço, propriedades como resistência térmica e à água, propriedades mecânicas e reológicas, permeabilidade à água e gases e taxa de degradação são geralmente melhoradas.

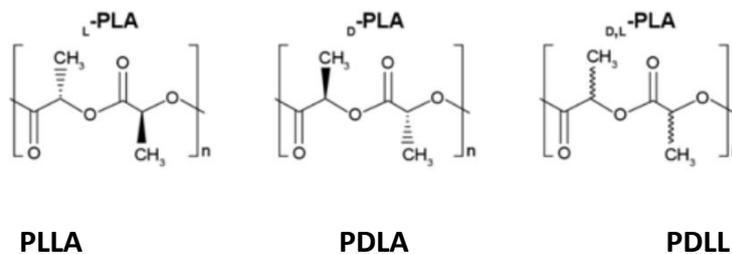
### 2.3.1 Poli(ácido láctico)

O Poli(ácido láctico), polilactato ou PLA é um polímero termoplástico biodegradável obtido de fontes renováveis, através da fermentação de vegetais ricos em amido, como mandioca, cana-de-açúcar e milho, sendo produzido e comercializado mundialmente em larga escala. Para a produção de PLA são utilizadas bactérias ácido lácticas, que são microrganismos no formato de cocos (*Streptococcus*, *Pediococcus* e *Leuconostoc*) ou bacilos (*Lactobacillus*, *Bifidobacterium*) que apresentam rota metabólica homo e/ou heterofermentativa (SILVA, 2018).

Na Figura 2, pode-se observar as configurações isoméricas (PLLA, PDLA e PDLLA) do monômero de PLA. Os homopolímeros l - poliácido láctico (PLLA) e d - poliácido láctico (PDLA) apresentam estrutura regular e uma fase cristalina, já o polímero obtido por mistura racêmica

dos isômeros do lactídeo, l,d - poliácido láctico (PDLLA) terá um grau de cristalinidade menor. Ao misturar estes isômeros é possível adaptar as propriedades dos polímeros formados (AURAS, 2004; KATIYAR, 2017).

Figura 2 – Configurações isoméricas de PLA.



Fonte: SONG et al. (2018).

Estudos econômicos demonstram que o PLA é um material economicamente viável para ser utilizado na confecção de embalagens. Estudos na área da saúde mostram que o nível de ácido láctico que migra da embalagem, produzida a partir do PLA, para o alimento é inferior à quantidade de ácido láctico usado como ingrediente de muitos alimentos. Assim, o PLA é, de fato, indicado para aplicação em embalagens de produtos alimentícios. Além disso, estudos recentes mostram o PLA sendo amplamente aplicado como embalagem ativa para alimentos por meio de adição de agente ativos (OLIVEIRA, 2020).

Algumas vantagens desse polímero são a biocompatibilidade, compostabilidade, reciclabilidade mecânica e química. Em comparação aos plásticos convencionais, tais como o poliestireno (PS) e polietileno (PE), que demoram de 500 a 1000 anos para se degradarem, o PLA se sobressai, pois sua degradação leva de seis meses a dois anos para acontecer (ECYCLE, 2022). Quando descartado corretamente, o material é degradado via rota aeróbica, transformando-se em água, gás carbônico e biomassa (XIAO et al., 2012).

Apesar das vantagens, o PLA não tem uma boa resistência térmica; se ele ficar exposto ao sol por um certo tempo pode amolecer, perdendo sua integridade estrutural. Esse amolecimento da peça pode começar a acontecer a partir de 60°C. Além disso, esse material tem alta resistência a carga estática, mas baixa resistência à tração. Para reduzir sua fragilidade, é possível a inserção de fibras naturais ou a produção de blendas para melhorar esses aspectos (3DLAB, 2020).

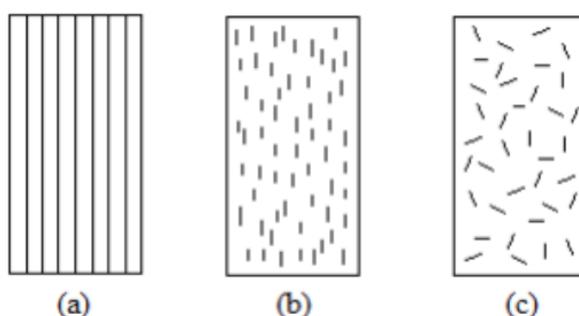
No Brasil, uma das principais distribuidoras de plástico PLA é o Grupo Ravago, empresa controladora da Entec Polímeros e Entec Brasil, um dos primeiros membros e conselheiro estratégico do Conselho de Reciclagem de Plásticos da Saúde (HPRC). A outra é a Naturework, que distribui o PLA produzido pela empresa Ingeo, que também pertence à Naturework. Outra

grande fabricante é a Basf, empresa química alemã global e líder mundial na área química, fundada em 1865.

## 2.4 Compósitos

Compósito é o material conjugado formado por pelo menos duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma matriz polimérica contínua e uma outra fase de reforço, normalmente na forma de fibras dispersas (BRASKEM, 2002). As fibras utilizadas podem ser contínuas ou descontínuas, alinhadas ou com distribuição aleatória; na Figura 3 pode ser encontrada representações dessas configurações.

Figura 3 – Representação de compósitos com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente.



Fonte: AROUCHE, 2016.

Esse conjugado é produzido para formar um material com propriedades que não se encontram nos materiais isoladamente. A maior parte das matrizes biodegradáveis apresenta propriedades mecânicas inferiores aos polímeros tradicionais. Na tentativa de solucionar este problema, tem-se como alternativa, o uso de fibras naturais como reforço de matrizes (MACEDO, 2007).

O uso de fibras vegetais como reforços em compósitos poliméricos teve início na década de 60, porém, foram substituídas pelas fibras sintéticas entre os anos 70 e 80 devido ao seu melhor desempenho. A partir da década de 90, por conta de questões ambientais e busca por materiais renováveis, retomou-se o uso de fibras vegetais, além de estarem relacionadas a um menor custo (SILVA, 2003).

As fibras naturais têm como componentes básicos celulose, hemicelulose e lignina (VIEIRA, 2010), sendo que a composição de cada tipo de fibra determina e está diretamente ligada às suas propriedades físicas e mecânicas (BARBOSA, 2011).

As vantagens de utilizar fibras lignocelulósicas como reforço são a sua baixa densidade, capacidade de aumento de rigidez da estrutura, biodegradabilidade, disponibilidade e baixo custo. No entanto, a tendência à absorção de umidade pode comprometer as propriedades

mecânicas do compósito com o passar do tempo, além de problemas relacionados à baixa adesão à matriz e baixa estabilidade térmica durante o processo.

Diversos estudos com a inserção de fibras naturais em matrizes poliméricas oriundas de diferentes fontes têm sido publicados nos últimos anos. Na Tabela 2 encontram-se listados alguns trabalhos publicados nos últimos quinze anos, relacionados à utilização de resíduos lignocelulósicos como reforço em compósitos poliméricos, levando-se em conta a matriz utilizada, o tipo de resíduo e o processamento escolhido. É possível observar a existência de diferentes técnicas de processamento, resíduos e de matrizes.

Tabela 2 – Tipos de matrizes, resíduos (reforço) e processos utilizados na produção de diferentes compósitos.

MATRIZ	REFORÇO (RESÍDUO)	PROCESSAMENTO	REFERÊNCIA
PHB	Casca de coco	Termocompressão	Macedo (2007)
Poliéster insaturado	Bagaço de cana-de-açúcar	Termocompressão	Sanchez (2010)
PLA	Nanopartículas de Lignina	Extrusão e <i>casting</i>	W. Yang (2015)
Amido de mandioca	Casca de arroz	<i>Casting</i>	Kargarzadeh, Johar e Ahmad (2017)
PLA e amido	Casca de arroz e amido	Termocompressão	Copstein (2019)
PLA	Fibras de taquaralixa	Moagem seguida por injeção	Silva (2019)
PLA; PHB; PLA/PHB	Hemicelulose	<i>Casting</i>	Mendes (2020)
PLA	Celulose e lignina Kraft	Extrusão	Rosa (2020)
PLA	Nanofibras lignocelulósicas	Extrusão	Chihaoui et al. (2021)
PLA	Nanopartículas de lignina	Extrusão/Injeção	Yan et al. (2022)

Dentre os trabalhos elencados na Tabela 2, Yan et al. (2022) prepararam biocompósitos com diferentes frações de PLA e lignina esterificada, extraída do resíduo de *Pinnus* com solvente eutético e fracionada com etanol e acetona. A adição de lignina tratada melhorou as

propriedades mecânicas, estabilidade térmica, biocompatibilidade e propriedades antimicrobianas. Outra observação interessante desse trabalho é que as propriedades mecânicas foram negativamente afetadas pela falta de homogeneidade da massa molar da lignina, afetando a utilização da mesma em aplicações de elevado valor agregado. Sendo esse efeito minimizado ou contornado pelos pré-tratamentos realizados no trabalho, fracionamento com solvente orgânico e modificação da lignina por esterificação.

Também ressalta-se o estudo de Mendes (2020) que apresenta um estudo de solubilidade de hemicelulose, PHB e PLA em clorofórmio e ácido acético glacial, assim como o uso de agente de acoplamento para melhorar a adesão matriz-reforço; as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos também foram avaliadas. A autora optou por produzir o compósito por evaporação do solvente, também conhecido como *casting*, através da observação da temperatura de transição vítrea da hemicelulose. Os melhores resultados foram obtidos pelas blendas de PHB com hemicelulose utilizando o ácido acético como solvente, onde houve melhores interações intermoleculares, apesar dos polímeros em estudo serem mais solúveis em clorofórmio. Já as blendas com PLA apresentaram superfície craquelada, mas apresentaram maior temperatura de degradação em relação às com PHB, com picos mais intensos evidenciando sua degradação de forma rápida.

Rosa (2020) obteve resultados favoráveis para proporções baixas de celulose (5, 10 e 20%) e lignina Kraft (2,5%) na matriz de PLA via extrusão, sendo que mantiveram uma tendência estável para as propriedades físicas, mecânicas e térmicas e contribuíram com a melhoria da biodegradabilidade dos biocompósitos. Observou-se os efeitos de cada agente no compósito e concluiu-se que a adição de lignina contribuiu para estabilizar e melhorar a resistência ao calor, reduzir ligeiramente a absorção de água, além de aumentar a cristalinidade do compósito. De maneira geral, conclui-se que o resíduo de celulose e lignina Kraft apresentaram potencial como carga de enchimento, reduzindo os custos de PLA e gerando um material com maior valor agregado, mas com aplicabilidade em produtos leves e não estruturais.

Sanchez (2010) realizou um tratamento alcalino nas fibras de cana-de-açúcar a fim de melhorar as propriedades mecânicas de um compósito de resina de poliéster instaura com essas fibras, já que com o intumescimento ocorre um distanciamento das cadeias celulósicas, fazendo com que haja a disponibilização de grupos que antes eram inacessíveis a agentes químicos; esse tratamento se mostrou eficiente, visto que quando comparado com compósitos sem tratamento, houve um aumento nos valores de resistência mecânica, mas ainda assim, não foram superiores à resina sem reforço.

Por sua vez, Silva (2019) não fez o uso de agentes de acoplamento e nem tratamentos prévios, foi feita uma mistura simples de PLA e fibras de taquara-lixia (30% em massa) por moinho de facas seguido por injeção; o processo de mistura foi eficiente, mesmo não sendo o processo usual de termoplásticos. Devido à baixa adesão matriz-reforço, as propriedades mecânicas dos compósitos foram inferiores quando comparados ao PLA puro.

Diante do exposto, o presente trabalho propõe a produção de compósitos com PLA e lignina por *casting*. Aliados os componentes podem gerar melhorias nas propriedades mecânicas. Entretanto, as fibras são materiais hidrofílicos que podem resultar em pobres

propriedades de barreira à umidade, baixa resistência à água e aumento na fragilidade do compósito.

### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados, assim como as análises que foram conduzidas.

Para produção dos compósitos utilizou-se como matriz polimérica o poli(ácido láctico) (PLA) Ingeo™ Biopolymer 2003D da Natureworks (propriedades típicas apresentadas no Anexo I) em formato de pellets. O método utilizado para a obtenção da lignina foi o processamento Kraft de celulose e tem como fonte botânica madeira de Pinus, portanto a lignina em estudo tem como nome lignina Kraft de Pinus Seca (LKPS) e foi fornecida purificada em forma de pó por uma empresa situada no estado de São Paulo.

#### 3.1 Formulação e processo de produção dos compósitos

Baseado em Mendes (2020), foram preparadas formulações utilizando como base 0,022 g/cm<sup>2</sup> de polímero no suporte. Com o objetivo de determinar a quantidade de LKPS a ser adicionada no compósito, foram testadas três frações mássicas: 5, 10 e 25% sobre a massa constante de PLA. Além dessas formulações, também foram produzidos filmes de PLA puro para fins comparativos. A quantidade de solvente adicionada foi na proporção de 10 mL para cada 1 g de sólidos (PLA + lignina).

Para a escolha do solvente, foram preparados quatro sistemas com o polímero, variando o solvente. Os solventes testados foram: clorofórmio, diclorometano, ácido acético glacial e ácido acético comercial. Para a escolha do solvente foram avaliadas características como solubilidade e toxicidade.

Para a preparação dos compósitos, todos os componentes foram pesados em balança analítica (METTER TOLEDO, Modelo AE 160). Primeiramente, todos os componentes foram misturados com auxílio de agitador magnético com aquecimento (VELP, Modelo ARE), aproximadamente 120°C, para facilitar a solubilização do polímero, assim como a incorporação da LKPS no mesmo, durante 120 minutos. Então, as misturas obtidas foram dispostas em placas de Petry de vidro, com 8,5 cm de diâmetro.

Foram testadas 2 diferentes metodologias para a secagem dos compósitos, conforme descrito a seguir:

- Método 1: secagem das amostras em estufa com circulação e renovação de ar (MARCONI, Modelo MA035) em temperatura de 120°C, entre a temperatura de ebulição do AAG e a temperatura de fusão do PLA, conforme metodologia descrita por Mendes (2020), durante 1 hora.
- Método 2: secagem das amostras em estufa a vácuo (MARCONI, Modelo MA030) em temperatura de 50 °C e pressão de -100 mmHg, durante 2 horas.

Para os dois métodos testados, o procedimento após a secagem das amostras consistiu no resfriamento das placas dentro de dessecador durante 24 horas, para então ocorrer a remoção dos compósitos do suporte, a fim de não haver a ruptura do filme ainda quente. As

amostras obtidas foram mantidas dentro do dessecador à temperatura e umidade controladas,  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $52 \pm 5\%$  até a realização das análises.

## **3.2 Caracterização da lignina e dos compósitos**

### *3.2.1 Análise Granulométrica a Laser*

A avaliação da granulometria da LKPS foi feita por difração a laser (CILAS, Modelo 1090) aplicando-se a teoria Fraunhofer. Esta análise tem o objetivo de medir a distribuição do tamanho de partículas através da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Microscopia do Instituto SENAI de Inovação de Engenharia em Polímeros.

### *3.2.2 Espessura*

A espessura dos filmes foi determinada a partir da média de três pontos aleatórios de cada amostra com auxílio do espessímetro digital (TESA, Modelo Digico 10). O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório Físico-mecânico do Instituto SENAI de Inovação de Engenharia em Polímeros.

### *3.2.3 Densidade Aparente*

A densidade aparente foi determinada a partir da relação entre a massa (g) e o volume ( $\text{cm}^3$ ) das amostras, utilizando balança de precisão (METTLER TOLEDO, Modelo AE160), paquímetro digital (MITUTOYO, Modelo Absolute) e espessímetro digital (TESA, Modelo Digico 10). Os valores apresentados correspondem à média da triplicata. Os equipamentos foram disponibilizados pelo Laboratório de Físico-mecânico do Instituto SENAI de Inovação de Engenharia em Polímeros.

### *3.2.4 Morfologia*

A superfície das amostras foi analisada utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL, Modelo JSM 6010LA). Para tanto, as amostras foram recobertas com uma sobreposição de fina camada de ouro, e as imagens foram obtidas no modo elétrons secundários (SEI), voltagem de 15kV, em alto vácuo, distância de trabalho (WD) de 12mm, nas ampliações de 150, 500 e 1000x. O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Microscopia do Instituto SENAI de Inovação de Engenharia em Polímeros.

### *3.2.5 Estrutura química das matérias-primas e compósitos*

Os compósitos produzidos foram avaliados através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier empregando reflexão total atenuada (FTIR-ATR) com objetivo de identificar as ligações químicas presentes e verificar possíveis interações entre polímero e reforço. Foi utilizado espectrofotômetro de bancada (THERMO SCIENTIFIC, Modelo Is50) e os ensaios foram realizados no modo transmitância na faixa de  $4000$  a  $650 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando 32 varreduras por amostra. O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Instrumentação do Instituto SENAI de Inovação de Engenharia em Polímeros.

### 3.2.6 Caráter hidrofílico

O caráter hidrofílico do compósito produzido foi determinado pela medida de ângulo de contato utilizando tensiômetro óptico (BIOLINS SCIENTIFIC, Modelo *Theta Lite*), através do método *Sessile Drop*. Para tanto, gotejou-se água destilada, com auxílio de uma microseringa, sobre a superfície das amostras. Foram então feitas fotografias das amostras e medidos os ângulos de contato através das imagens obtidas com auxílio do software *OneAttention*. As medidas foram realizadas em triplicata para cada uma das formulações, instantaneamente e após 1 e 3 minutos de aplicação da gota de 2 µL. O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Microscopia do Instituto SENAI de Inovação de Engenharia em Polímeros.

### 3.2.7 Capacidade de absorção de água

O ensaio de capacidade de absorção de água tem como objetivo avaliar a resistência à água das amostras. Tal resistência é essencial visto que a água absorvida afeta as propriedades do material, como as propriedades mecânicas e porosidade. Foi realizado uma adaptação do método de Cobb, descrito na norma NBR NM ISO 535:1999 (ABNT, 1999). Esse método se baseia no aumento da massa das amostras após tempos pré-definidos de contato direto com água. As amostras, previamente pesadas, foram colocadas em contato com água destilada por 5, 10 e 30 min. Após decorrido o tempo pré-estabelecido, as amostras foram retiradas da água, o excesso foi removido com auxílio de um papel absorvente e as amostras foram novamente pesadas. Os ensaios foram realizados em triplicata. O cálculo da capacidade de absorção de água foi expresso como o percentual de massa de água absorvida por massa de amostra original, sendo o resultado apresentado como a média de quatro amostras testadas. O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório Químico do Instituto SENAI de Inovação de Engenharia em Polímeros.

### 3.2.8 Cor

O ensaio de colorimetria é utilizado para quantificar e descrever a percepção da cor ao olho humano. O equipamento utilizado nesse ensaio é o espectrofotômetro (BYK GARDNER, Modelo *Spectro-guide 45/0 Gloss*) que converte a resposta luminosa da amostra em valores numéricos do espaço de cor CIE L\*a\*b\* através do software *color sample-link*. O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Tintas do Instituto SENAI de Inovação de Engenharia em Polímeros.

A Equação 1 foi utilizada para a determinação da diferença total de cor ( $\Delta E$ ). Nesta equação a amostra controle se refere ao filme puro de PLA.

$$\Delta E^* = [(L_{amostra}^* - L_{controle}^*)^2 + (a_{amostra}^* - a_{controle}^*)^2 + (b_{amostra}^* - b_{controle}^*)^2]^{1/2} \quad 1$$

### 3.2.9 Propriedades mecânicas

O ensaio de tração consiste na aplicação de uma força de tração axial num corpo de prova padronizado, promovendo o alongamento do mesmo até fraturá-lo. Através dele, é possível determinar o gráfico de tensão-deformação e medir diversas propriedades, como resistência à tração, módulo de elasticidade, tensão no escoamento e na ruptura. O equipamento

utilizado nesse ensaio foi a máquina universal de ensaios (EMIC, DL2000), com célula de carga de 50kN e velocidade de 50 mm.min<sup>-1</sup>, baseado na norma ASTM D882 (ASTM, 2018) e os dados são obtidos durante todo o processo. O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório Físico do Instituto SENAI de Inovação de Engenharia em Polímeros.

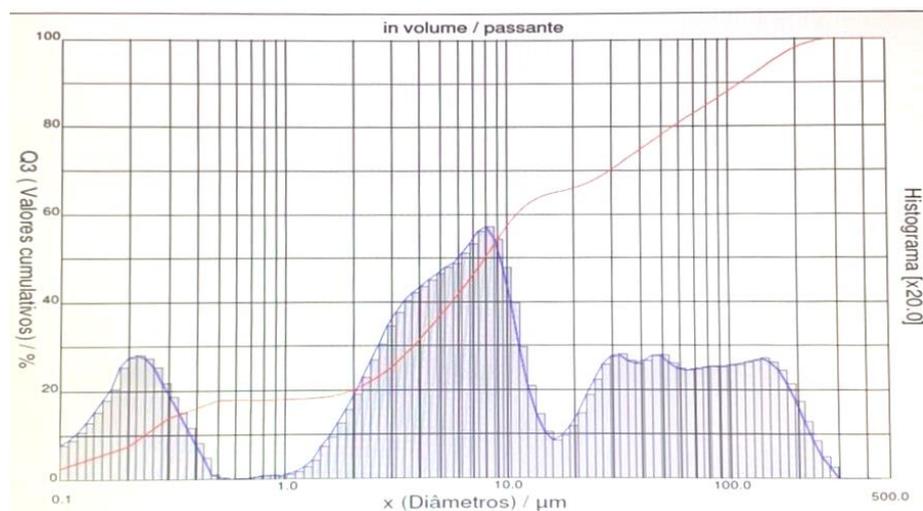
## 4 Resultados

Neste capítulo será apresentado o método escolhido para a produção dos compósitos, assim como os resultados das caracterizações, tanto da lignina, quanto dos compósitos obtidos nas diferentes formulações.

### 4.1 Caracterização da Lignina

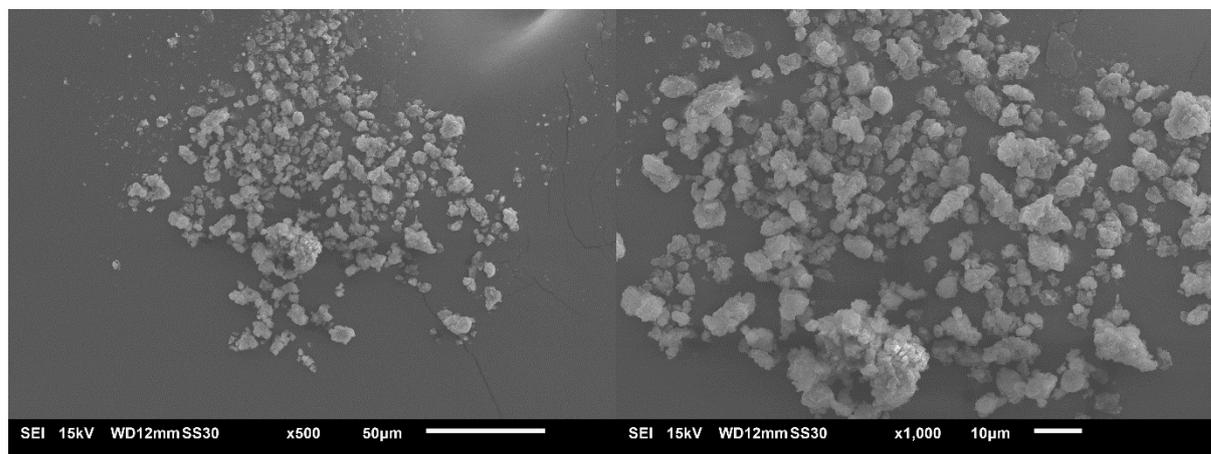
Na Figura 4 é apresentada a distribuição do tamanho de partícula da LKPS. Observa-se que o diâmetro a 10, 50 e 90% é cerca de 0,23, 7,94 e 113,83  $\mu\text{m}$ , respectivamente, obtendo um diâmetro médio de 33,31  $\mu\text{m}$ . Além disso, através do histograma foi possível verificar que a amostra apresenta uma distribuição de tamanhos trimodal, com uma ampla faixa de tamanho de partículas entre 0,1 a quase 500  $\mu\text{m}$ .

Figura 4 – Distribuição do tamanho de partícula da LKPS pelo método Fraunhofer a seco.



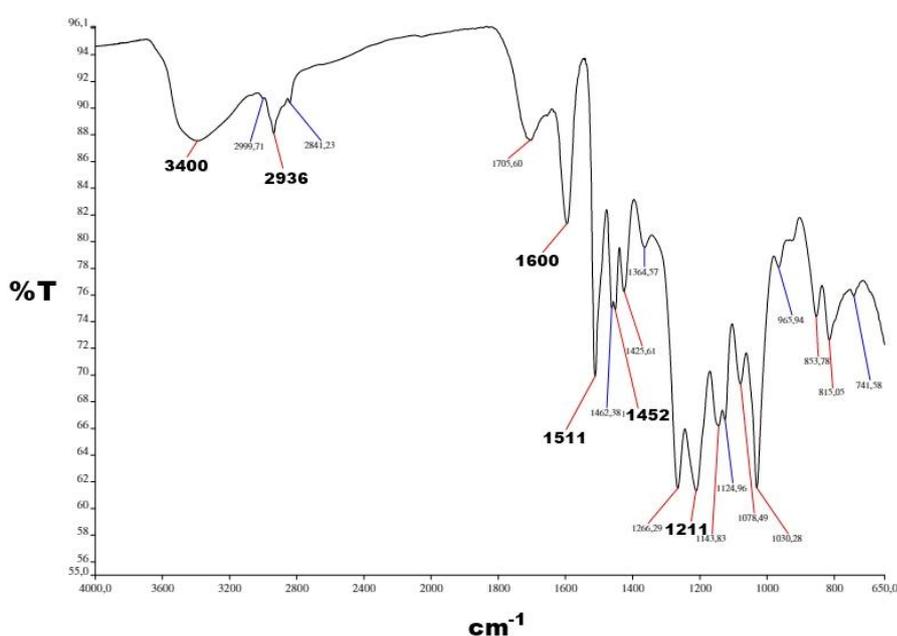
A variedade de tamanho das partículas de LKPS foi confirmada na análise de microscopia. Na Figura 5, é possível observar a presença de aglomerados e partículas menores, assim como a rugosidade e irregularidades na superfície deste material.

Figura 5 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de lignina Kraft Pinnus Seca nas magnificações 500 e 1000x.



Na Figura 6 está apresentado o espectro de absorção na região do infravermelho da LKPS. A LKPS apresentou bandas características em  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao alongamento das vibrações da ligação H-O-,  $2936\text{ cm}^{-1}$  devido à ligação  $-\text{OCH}_3$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  devido à ligação C=O,  $1511$  e  $1452\text{ cm}^{-1}$  devido à presença de anel aromático, assim como uma banda em  $1211\text{ cm}^{-1}$  relacionada à ligação C-O. Essas bandas são típicas de lignina de madeira dura (SALIBA et al, 2001).

Figura 6 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de lignina Kraft Pinnus Seca.



## 4.2 Escolha do Solvente

Como observado em diversos estudos, o PLA é solúvel em clorofórmio e diclorometano. No entanto, ambos possuem alta toxicidade, característica indesejada nessa aplicação, visto que o compósito formado estará em contato com alimentos. O ácido acético também apresenta boa compatibilidade com esse polímero em alguns estudos (MENDES, 2020).

Dentre os quatro solventes testados, optou-se por seguir utilizando o ácido acético glacial, porque foi o que mostrou solubilização adequada do PLA, além de possui menor toxicidade quando comparado com o clorofórmio e diclorometano.

Cabe ressaltar que com o ácido acético comercial, 4,3% de ácido acético, não se obteve solubilização satisfatória, tornando inviável sua aplicação, apesar do mesmo possuir baixa toxicidade.

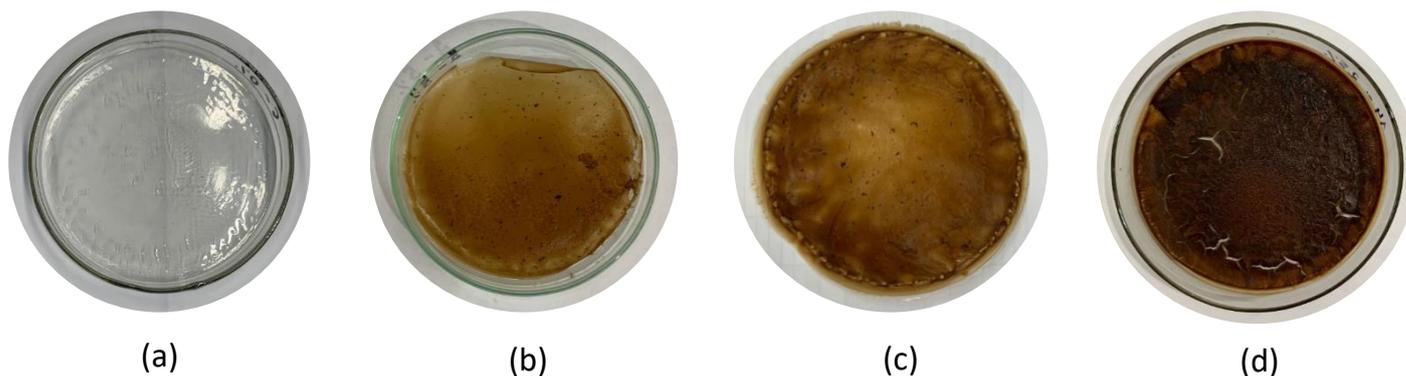
## 4.3 Formulação e Método de Produção dos Compósitos

Os compósitos formados pelo método 1 de secagem, realizada em estufa com circulação e renovação de ar, apresentaram fissuras e alta fragilidade. Possivelmente, isso ocorreu devido à rápida evaporação do solvente. Desse modo, optou-se pela utilização do método 2 de secagem, realizada em estufa a vácuo com baixa temperatura durante 2 horas. O aspecto visual obtido através dessa rota foi o mais satisfatório, o qual será observado a seguir na Figura 7, exceto para o compósito PLA com 25% de LKPS que apresentou fissuras em ambos os métodos de secagem. Cabe ressaltar que esses resultados poderiam ser melhorados com a inserção de agentes plastificantes.

## 4.4 Aspecto Visual e Morfologia

Imagens dos compósitos formados de PLA, PLA com 5, 10 e 25% de LKPS podem ser observadas na Figura 7. De modo geral, as amostras apresentaram dispersão visualmente homogênea, apesar de existirem algumas regiões mais ricas em lignina, onde foi possível verificar a presença de aglomerados de LKPS, indicando que o método de mistura utilizado pode ter sido ineficiente e não foi o mais adequado. A inclusão de métodos de mistura com sonicação ou uso do ultraturrax poderiam melhorar a dispersão da lignina na matriz, tornando o filme mais homogêneo.

Figura 7 – Aspecto visual dos compósitos produzidos: (a) PLA puro, (b) PLA com 5% de LKPS, (c) PLA com 10% de LKPS e (d) PLA com 25% de LKPS.



As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura nas ampliações de 150, 500 e 1000x para os compósitos de PLA puro, PLA com 5, 10 e 25% de LKPS encontram-se nas Figuras 8, 9, 10 e 11, respectivamente. Para a amostra de PLA puro observa-se uniformidade e homogeneidade no filme. Nas micrografias dos filmes com lignina, é possível observar a presença de aglomerados de LKPS, que também podem ser vistas a olho nu conforme as fotografias das imagens mostradas anteriormente.

Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do filme de PLA puro nas ampliações 150, 500 e 1000x.

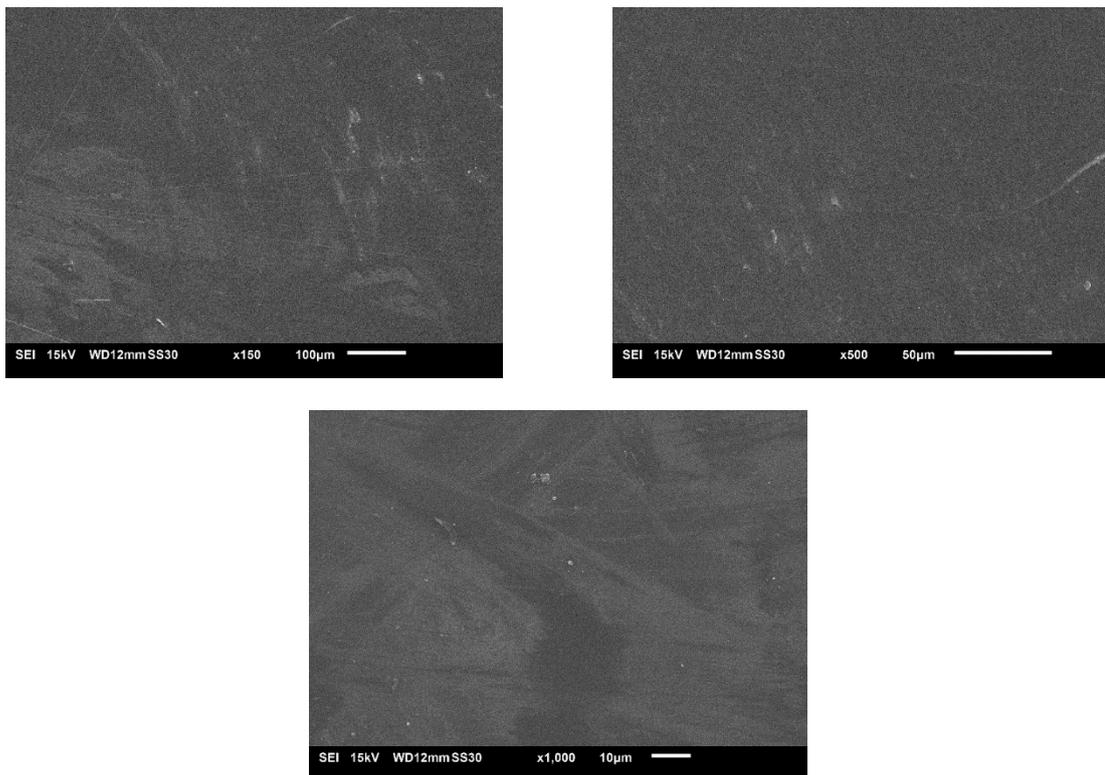


Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto de PLA com 5% de LKPS nas magnificações 150, 500 e 1000x.

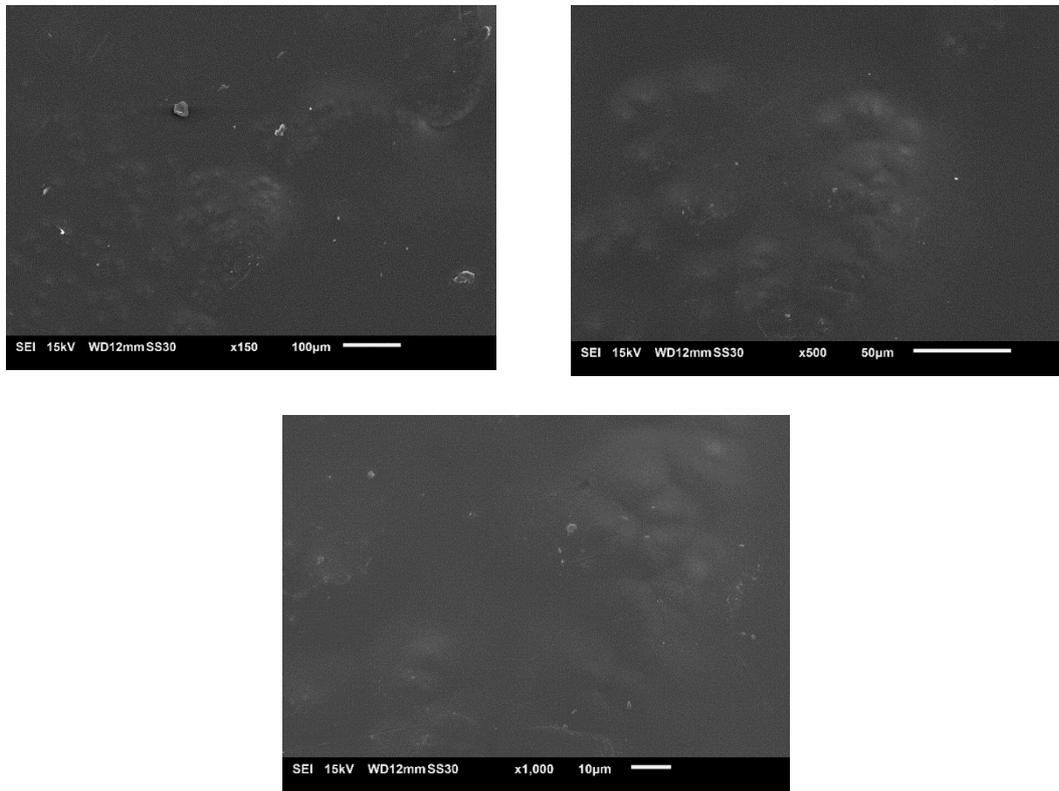


Figura 10 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto de PLA com 10% de LKPS nas magnificações 150, 500 e 1000x.

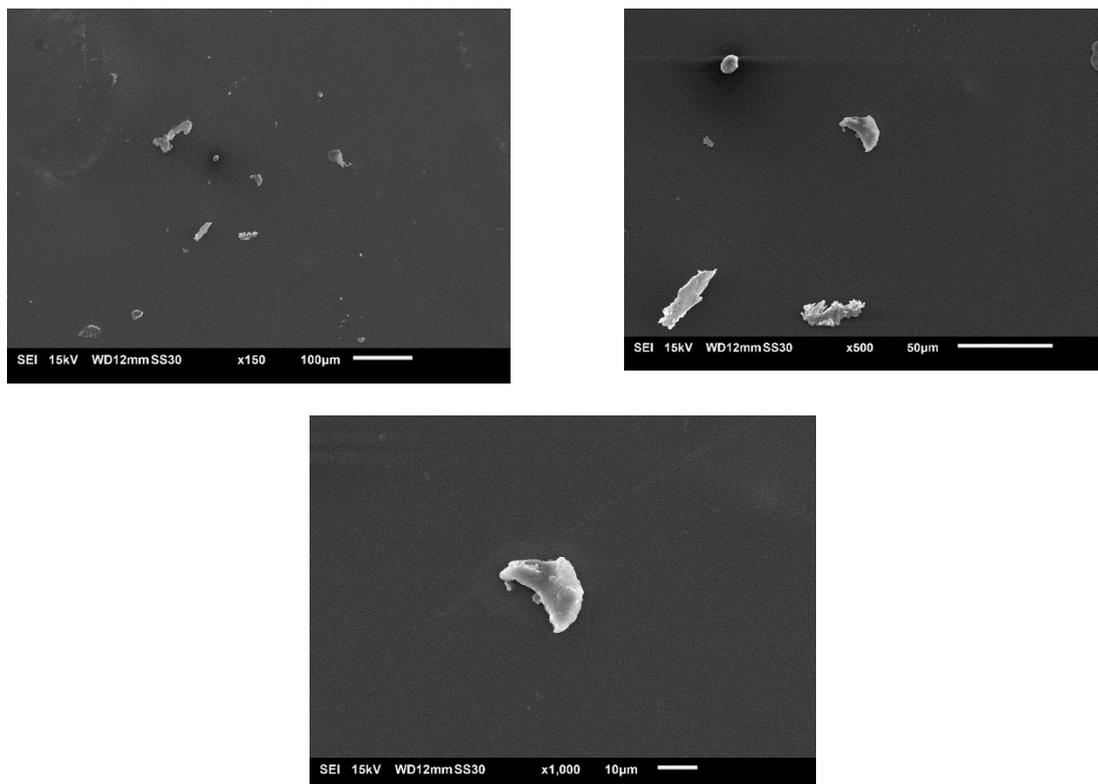
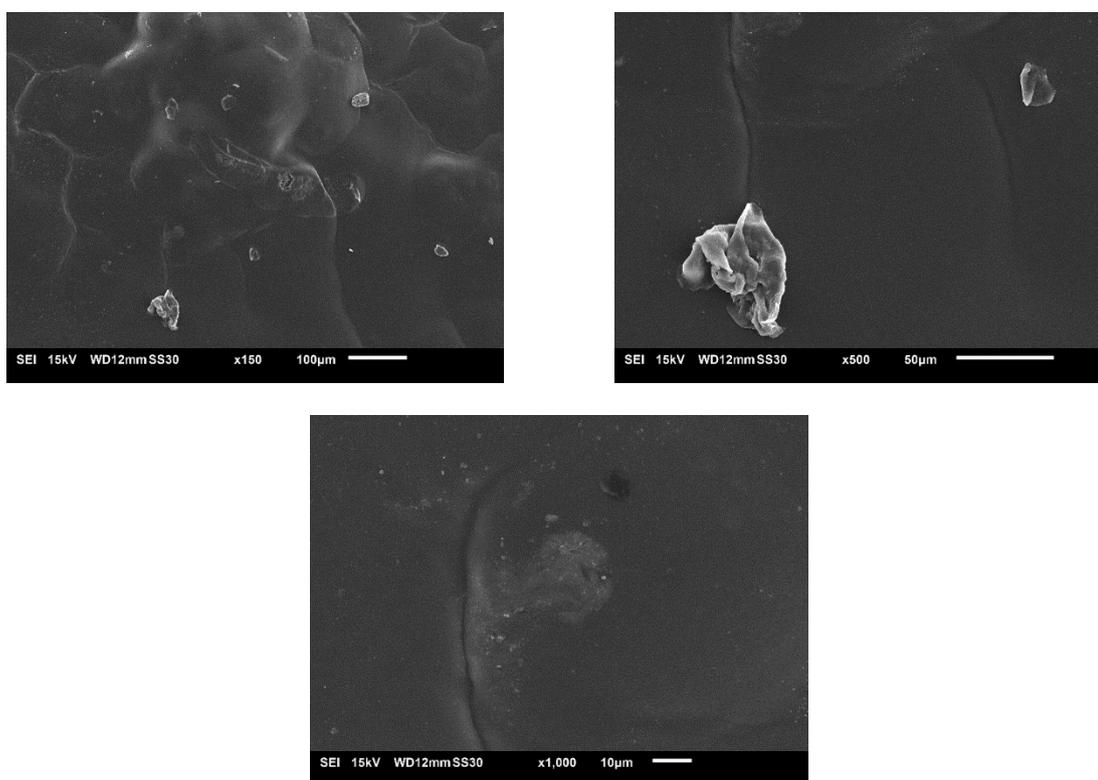


Figura 11 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito de PLA com 25% de LKPS nas magnificações 150, 500 e 1000x.



#### 4.5 Cor

Os resultados de cor dos compósitos encontram-se na Tabela 3 baseados no sistema de cores CIE  $L^*a^*b^*$ .

Tabela 3 – Cor no sistema de cores CIE  $L^*a^*b^*$  do filme de PLA e dos compósitos com PLA e lignina.

Amostra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*(*)$
PLA	87,8	-1,1	3,6	-
PLA + 5% LKPS	47,5	14,6	37,1	54,7
PLA + 10% LKPS	31,7	17,7	23,7	62,5
PLA + 25% LKPS	23,3	6,4	6,9	65,1

(\*) Diferença de cor da amostra em relação ao padrão PLA.

Com o aumento na proporção de LKPS nos compósitos, é possível observar uma diminuição considerável no valor de  $L^*$ , que é relacionado com o brilho e transparência da amostra, sendo explicado devido à própria coloração da LKPS.

Os valores de  $a^*$  e  $b^*$  estão relacionados com a coloração da amostra. Valores de  $a^*$  positivo indicam que a amostra está mais próxima da cor vermelha e  $a^*$  negativo mais próxima da cor verde, assim como valores de  $b^*$  positivo indicam maior proximidade da cor amarela e  $b^*$  negativo indicam maior proximidade da cor azul. Aumentando a quantidade de 5 para 10% de lignina, ocorreu aumento nos valores de  $a^*$  e  $b^*$ , ou seja, a amostra apresentou tonalidades mais avermelhadas e amareladas, o que pode ser claramente visualizado na Figura 7. Já na amostra com 25%, os baixos valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  são explicados pela coloração escura da lignina, sendo que nenhuma cor se sobrepõe.

Para fins comparativos, tem-se os valores de  $\Delta E^*$  que indicam a diferença de coloração do padrão PLA puro com os compósitos formados. Como esperado, com o aumento na proporção de LKPS há uma maior diferença na coloração, visto que o agente de reforço possui cor característica. Geralmente, valores de  $\Delta E^*$  superiores a 5 são considerados visíveis a olho nu (MELGOSA et al., 2001).

Para aplicações em embalagens para alimentos, a cor dos compósitos não seria uma desvantagem, pois alguns alimentos precisam de proteção contra a luz para não de degradar, como por exemplo, o leite em pó.

#### 4.6 Espessura e Densidade Aparente

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos de espessura e densidade aparente dos compósitos. Foi possível observar que houve um aumento de espessura e de densidade aparente com o aumento da incorporação de LKPS, o que já era esperado visto que a massa de polímero era constante, apenas variando a massa do reforço.

Tabela 4 – Espessura e densidade aparente dos compósitos produzidos.

Amostra	Espessura média (mm)	Densidade aparente média (g/cm <sup>3</sup> )
PLA	0,036 ± 0,004 <sup>a</sup>	0,21 ± 0,02 <sup>a</sup>
PLA + 5% LKPS	0,17 ± 0,03 <sup>b</sup>	0,37 ± 0,02 <sup>b</sup>
PLA + 10% LKPS	0,21 ± 0,05 <sup>bc</sup>	0,67 ± 0,02 <sup>c</sup>
PLA + 25% LKPS	0,27 ± 0,04 <sup>c</sup>	0,99 ± 0,02 <sup>d</sup>

Letras distintas na coluna diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

#### 4.7 Estrutura Química das Matérias-Primas e Compósitos

Os espectros de absorção na região do infravermelho do PLA puro (linha cinza) e dos compósitos produzidos com 5 (linha lilás), 10 (linha amarela) e 25% (linha laranja) de LKPS são encontrados na Figura 12. Nota-se que não houve grandes diferenças entre proporções vizinhas, mas percebe-se a sobreposição gradativa das bandas características da LKPS com o aumento da proporção da mesma nos compósitos. Portanto, pode-se concluir que a interação entre os componentes é de origem física, não sendo observada a formação de novos picos que poderiam indicar interações químicas entre os componentes. Isso fica evidente quando se compara os espectros de PLA com 25% LKPS com o espectro da LKPS pura (Figura 13).

Na Figura 12, onde encontra-se o filme de PLA puro (linha preta), destaca-se a banda em  $1748\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação C=O, e as bandas presentes na faixa de  $1270$  a  $1070\text{ cm}^{-1}$ , devido à ligação C-O.

Figura 12 - Espectro de absorção na região do infravermelho do filme de PLA puro e dos compósitos com lignina (LKPS).

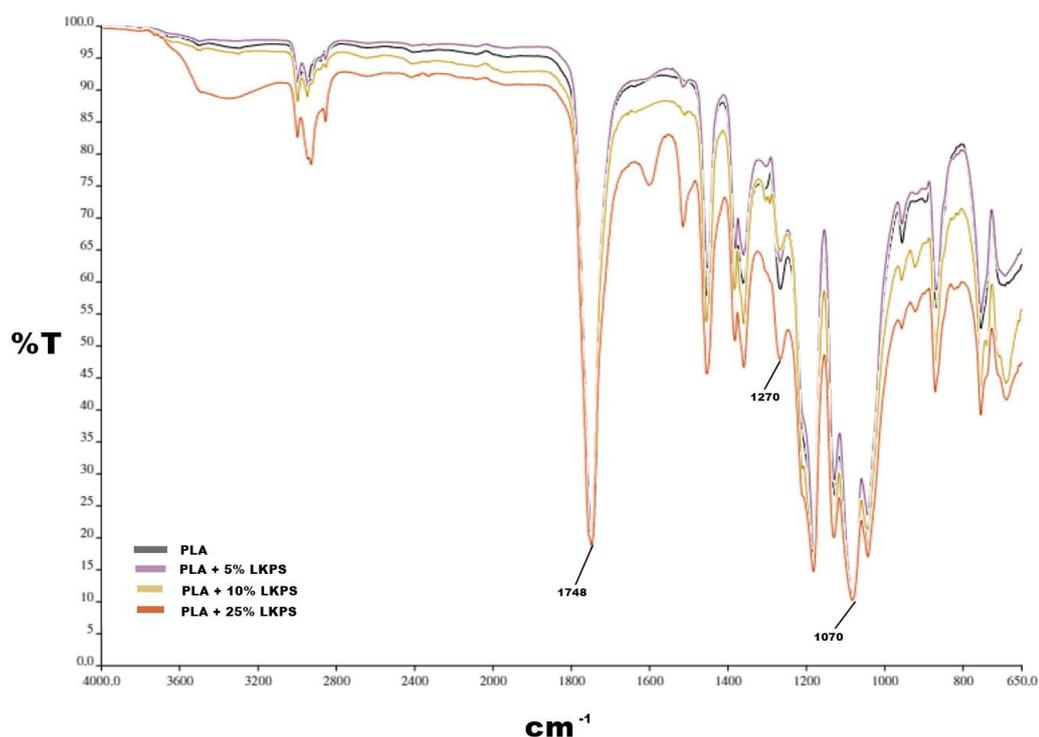
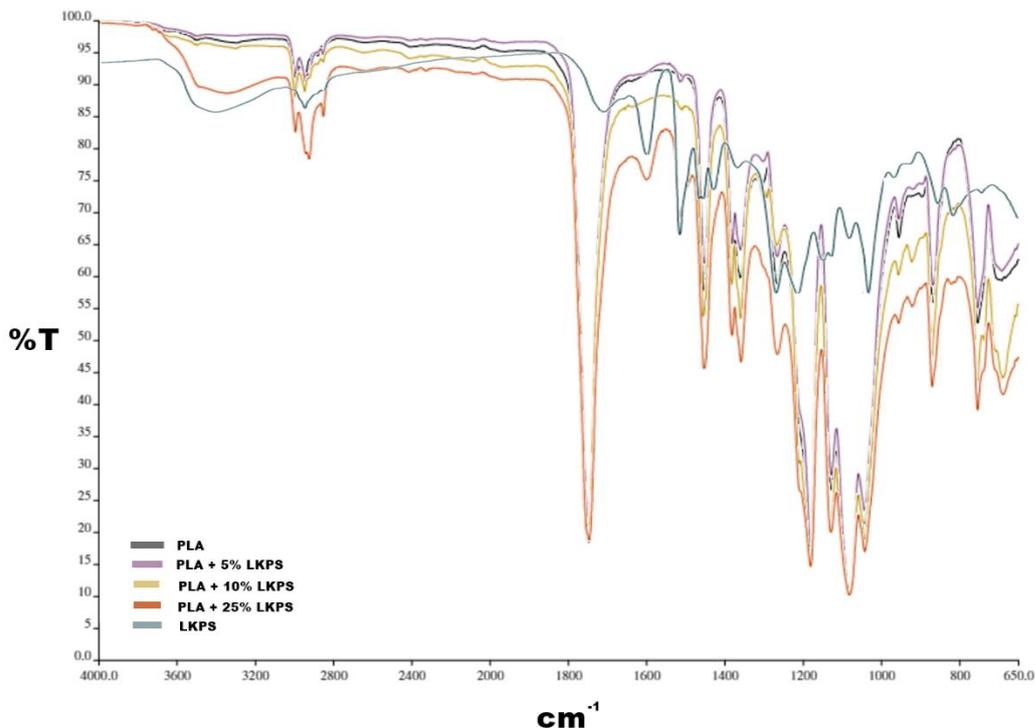


Figura 13 - Espectro de absorção na região do infravermelho do filme de PLA puro, dos compósitos com lignina e da lignina (LKPS).



#### 4.8 Caráter Hidrofílico

Os resultados de ângulo de contato dos compósitos, medidos instantaneamente, após 1 e 3 minutos, encontram-se na Tabela 5. Todas as amostras apresentaram ângulos inferiores a 90°, demonstrando característica hidrofílica.

Tabela 5 – Valores do ângulo de contato com água destilada do filme de PLA e dos compósitos obtidos, medidos instantaneamente, e após 1 e 3 minutos.

Amostra / Tempo	Instantâneo	1 minuto	3 minutos
PLA	78° ± 2 <sup>a</sup>	71° ± 1 <sup>a</sup>	67,2° ± 0,1 <sup>a</sup>
PLA + 5% LKPS	70,4° ± 0,5 <sup>b</sup>	67° ± 2 <sup>b</sup>	62,8° ± 0,6 <sup>b</sup>
PLA + 10% LKPS	67,6° ± 0,9 <sup>c</sup>	59,0° ± 0,6 <sup>c</sup>	54° ± 1 <sup>c</sup>
PLA + 25% LKPS	63,4° ± 0,8 <sup>d</sup>	50,9° ± 0,2 <sup>d</sup>	46 ± 2 <sup>d</sup>

Letras distintas na coluna diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Apesar de ser esperado um comportamento hidrofóbico para o PLA, a amostra obtida apresentou caráter hidrofílico, variando de 77° (instantâneo) a 67° (após 3 minutos). Esse resultado está de acordo com o observado por Copstein (2020), a qual obteve um resultado

variando de 73° (instantâneo) a 59° (após 3 minutos). Os resultados obtidos para os compósitos contendo LKPS variaram de 70 a 46°, dependendo da quantidade do agente de reforço e do tempo de contato. Esses resultados foram condizentes com os reportados por Oliveira (2018) que obtiveram valores variando de 62° (instantâneo) a 47° (após 3 minutos) para um compósito de PLA (70 % em massa) e fibra de embira (30 % em massa). No entanto, apesar do valor de ângulo de contato para o PLA puro ser próximo ao encontrado por Rosa (2020) (72,46° para 30 segundos), os valores dos compósitos produzidos por este trabalho se diferem dos valores encontrados por ele para seus compósitos de PLA com resíduo de celulose e lignina Kraft, onde com o aumento de reforço, pode-se observar um aumento de ângulo de contato.

Quando se avalia a evolução do ângulo de contato com o tempo, observa-se que há uma diminuição, explicado pela absorção da água. Essa redução também ocorreu ao aumentar a proporção de LKPS, fato atribuído a presença de grupos –OH desse componente, que podem ter contribuído ao aumento de molhabilidade, apesar da característica de insolubilidade parcial em água com caráter potencial hidrofóbico (SOUZA JUNIOR et al, 2019).

#### **4.9 Capacidade de Absorção de Água**

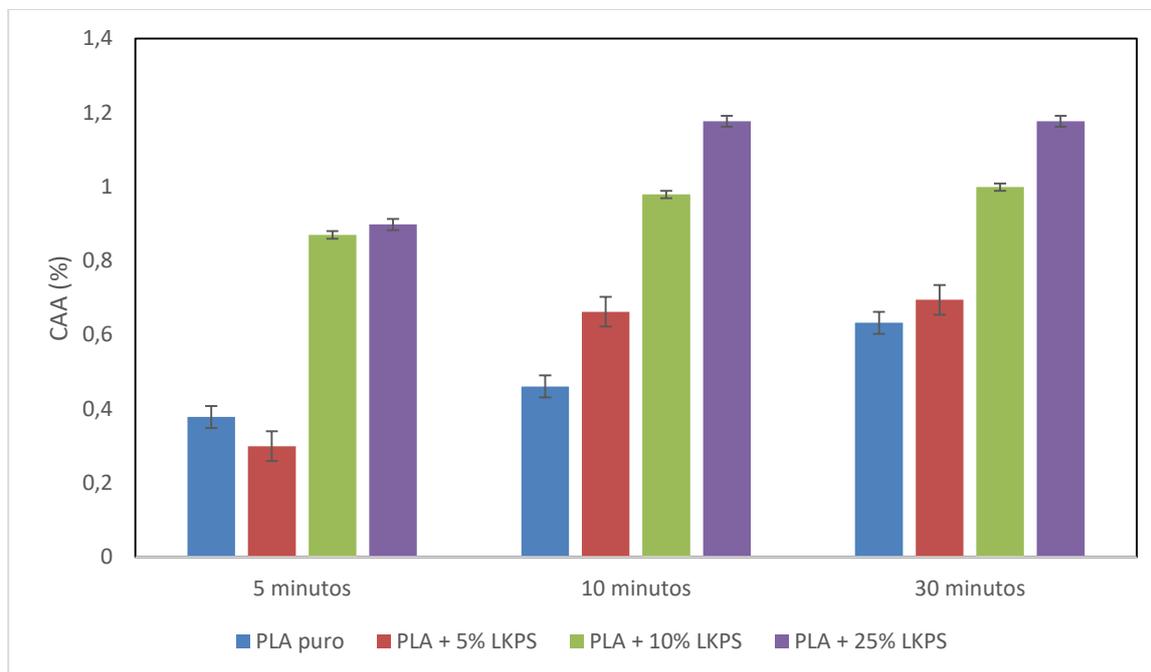
Os valores de capacidade de absorção de água dos compósitos obtidos para os tempos de 5, 10 e 30 minutos de contato encontram-se na Figura 14. O valor encontrado para o PLA ficou próximo de zero, confirmando o caráter hidrofóbico desse polímero, tendo sua maior absorção (0,7%) no tempo de 30 minutos. As amostras com LKPS apresentaram valores entre 0,3% e 1,2% nos tempos avaliados; esse leve aumento se deve à presença de grupos –OH na LKPS, levando a uma solubilidade parcial. A lignina Kraft é cerca de 12,7% solúvel (SANTOS et al, 2015).

A incorporação de resíduos na matriz de PLA também aumentou significativamente a absorção de água para Rosa (2020). Ao incorporar resíduos de celulose e lignina Kraft ao PLA, observou-se que a lignina atuou como agente estabilizador evitando o ganho de água. A absorção de água foi justificada pela presença e inchamento da celulose que resultou em microfissuras que contribuíram para a penetração da água.

Para Copstein (2019), o filme de PLA ficou próximo de zero, mostrando apenas um pequeno aumento de 1% para o tempo de 30 minutos. Ainda no trabalho da autora, as amostras com PLA e amido, e PLA, amido e casca de arroz variaram 2 a 7%, sendo a variação explicada pela característica hidrofílica do amido e da casca de arroz.

Os resultados obtidos podem ser vistos como vantajosos, já que com essa baixa capacidade de absorção as propriedades físico-mecânicas são mantidas constantes.

Figura 14 – Capacidade de absorção de água do filme de PLA e dos compósitos nos tempos de imersão de 5, 10 e 30 minutos em água.



#### 4.10 Propriedades Mecânicas

As propriedades obtidas por meio dos ensaios de tração do filme de PLA puro e do compósito PLA com 5% LKPS estão apresentadas na Tabela 6. Esse compósito foi escolhido por ser a composição mais homogênea dentre as demais.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas do filme de PLA puro e do compósito PLA com 5% de lignina (LKPS).

Material	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento de Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PLA	20 ± 1 <sup>a</sup>	2,14 ± 0,03 <sup>b</sup>	893 ± 13 <sup>a</sup>
PLA + 5% LKPS	11,9 ± 0,3 <sup>b</sup>	2,43 ± 0,05 <sup>a</sup>	651 ± 100 <sup>b</sup>

Letras distintas na coluna diferem entre si pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

A adesão de fibras lignocelulósicas à matriz polimérica levou a importantes modificações nas propriedades mecânicas do compósito. Pode-se observar que a tensão necessária para a ruptura da amostra diminuiu consideravelmente com o percentual de resíduo incorporado. Esse resultado foi condizente com o que foi encontrado por Rosa (2020); o autor justificou

esse fato a falta de adesão entre as fibras presentes no resíduo e a matriz de PLA. Além disso, a não homogeneidade da LKPS na matriz de PLA pode ter gerado pontos fracos no compósito.

No entanto, os resultados foram diferentes daqueles obtidos por Yan et al. (2022) que encontraram maiores valores de resistência à tração nos compósitos de PLA com lignina modificada, chegando a uma melhoria de 13% após a adição de 10% de lignina ao biopolímero. Assim como por Chihaoui (2022) que verificou que a incorporação de nanofibras de lignina à matriz de PLA nas proporções 4, 6 e 8% aumentou significativamente a resistência à tração em 113%, 196% e 243%, respectivamente. Como esses autores utilizaram lignina esterificada ou de menor tamanho de partícula, a adesão com a matriz de PLA foi melhorada.

Os valores de tensão de ruptura para o filme de PLA corroboraram com os valores do estudo de Godoi (2018), mas os valores encontrados para o alongamento de ruptura e o módulo elástico foram inferiores aos reportados por este mesmo autor, que foram aproximadamente 5% e 1600 MPa, respectivamente.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

No presente trabalho foi estudado um método de preparação de compósito de PLA e lignina, avaliando-se também sua estrutura e propriedades. A partir dos resultados, as seguintes conclusões podem ser listadas:

- Entre os métodos avaliados, a secagem com auxílio da estufa a vácuo apresentou o resultado mais satisfatório, resultando em um compósito não quebradiço com distribuição mais homogênea;
- A ocorrência de aglomerados de partículas de lignina mostrou que a agitação magnética não é o método de mistura mais indicado para a produção do compósito;
- A interação entre os componentes do compósito é de origem física, visto que não foram observadas formações de novas bandas nos espectros de FTIR;
- Apesar da capacidade de absorção de água ter aumentado com a adição de lignina, as amostras ainda apresentaram elevada resistência à água.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, verificou-se que o método empregado e a quantidade de lignina estudada não promoveram melhoras nas características dos compósitos, mas a quantidade de 5% poderia ser empregada sem prejuízos consideráveis nas propriedades. Isso pode ser considerado um fato positivo, já que a lignina é vista como um subproduto, reduzindo os custos relacionados à produção do material. Outro ponto importante é a cor do plástico que pode impedir a visualização do produto, sendo seu uso justificado em alimentos sensíveis à luz, já que materiais de cor âmbar são utilizados para este fim. Cabe ressaltar que para tal aplicação, outros testes de barreira à luz devem ser conduzidos. Dependendo do método de produção da embalagem, possíveis aplicações seriam na confecção de sacos, tampas e potes.

A seguir estão apresentadas algumas sugestões para estudos futuros:

- Buscar a proporção ótima de lignina nas formulações, a fim de encontrar a máxima incorporação que não promova piora nas propriedades dos compósitos;
- Avaliar o efeito de pré-tratamentos superficiais no reforço e uso de agentes compatibilizantes na adesão matriz-reforço e, conseqüentemente, nas propriedades das amostras;
- Avaliar a influência de modificações na lignina, como acetilação ou esterificação, na adesão matriz-reforço e nas propriedades das amostras;
- Avaliar o uso de extrusora, ultrassom ou ultraturrax na homogeneidade do compósito e interação dos componentes da amostra.

## REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM ISO 535:1999. **Papel e Cartão: Determinação da capacidade de absorção de água** – Método de Cobb. São Paulo, 1999.
- ABRE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS. **ESTUDO ABRE MACROECONÔMICO DA EMBALAGEM E CADEIA DE CONSUMO**. 2020. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2020-2/>>
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Perguntas E Respostas: Materiais em Contato com Alimentos**. 5ª edição. Brasília. Março, 2020.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução – RDC N°91, de 11 de maio de 2001**. 5ª edição. Brasília. Março, 2020.
- ASTM - **ASTM D882-18: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**, 2018.
- AURAS, R. HARTE, B. SELKE, S. **An Overview of Polylactides as Packaging Materials**, Ed 4(9), P. 835–864, 2004.
- AROUCHE, M. M. **Efeito da Umidade na Adesão de Juntas Coladas Cfrp-Aço**. 2016. Dissertação (Mestrado, Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Rio de Janeiro, 2016.
- BARBOSA, Anderson de Paula. **Características Estruturais E Propriedades De Compósitos Poliméricos Reforçados Com Fibras De Buriti**. 2011. Tese (Doutorado, Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF. Campos Dos Goytacazes, 2011. Disponível em: <[https://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Tese-de-doutorado-\\_fibras-de-Buriti\\_.pdf](https://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Tese-de-doutorado-_fibras-de-Buriti_.pdf)>
- BES, Káren et al. Extração E Caracterização Da Lignina Proveniente Do Pré-tratamento De Biomassa Para Produção De Etanol De 2ª Geração. **Engenharia Sanitária E Ambiental**. 2019. Volume 24, fevereiro. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1413-41522019156352>>
- BRASIL. Lei nº 9.782, de 26 de janeiro de 1999. Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 26 jan. 1999.
- BRASKEM - **Glossário de Termos Aplicados a Polímeros**. Boletim Técnico N° 08 PVC. Camaçari, 2002. Disponível no Site: <[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)>
- BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. Volume 62. pg. 127-139. 2011

CASTRO, Heizir F. **Processos Químicos Industriais II: Papel e Celulose**. USP, 2009. Disponível em:

<<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>>

CHHAOUI, Belgacem et al. **Lignin-containing cellulose fibrils as reinforcement of plasticized PLA biocomposites produced by melt processing using PEG as a carrier**. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114287>>

COPSTEIN, Amanda Neujahr. **Desenvolvimento De Compósitos À Base de Poli(Ácido Láctico) E Amido Com Incorporação De Casca De Arroz**. 2019 – UFRGS. Porto Alegre, 2019.

DALL'AGNOL, Thais Juliane. **Modelagem, identificação e controle do processo de produção de celulose em uma indústria de papel**. 2019. – UFSC. Florianópolis, 2019. Disponível em: <[https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/204768/Thais\\_Juliane\\_DallAgnol.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/204768/Thais_Juliane_DallAgnol.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>

DATAMARK - **Dados gerais: embalagens**, 2022. Disponível em: <<https://datamark.com.br/freestuff/>>

ECycle – **Plástico PLA: opção biodegradável e compostável**, 2022. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/plastico-pla/>>

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Global Forest Resources Assessment 2015**. Rome: 2015. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i4808e.pdf>>.

FILHO, Sérgio Roberto Pereira Silvino et. al. Estudo de competitividade na indústria de embalagens plásticas no Brasil. **ENEGEP**. Florianópolis, 2004. Disponível em: <[http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2004\\_Enegep0701\\_1772.pdf](http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2004_Enegep0701_1772.pdf)>

GODOS, Amanda Soares. **Caracterização de Filmes Elaborados Com Poli(ácido) Láctico (PLA) Incorporados Com Diferentes Óleos**. 2018. – UFGD. Dourados, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/bitstream/prefix/2160/1/AmandaSoaresGodoi.pdf>>

GOMES, Fabiana Aparecida. **Avaliação Dos Processos Kraft Convencional E Lo-Solids Para Madeira De Pinus Taeda**. 2009. Dissertação (Mestre, Recursos florestais) – USP. Piracicaba, 2009. Disponível em: <[https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11150/tde-23062009-083702/publico/Fabiana\\_Gomes.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11150/tde-23062009-083702/publico/Fabiana_Gomes.pdf)>

GPROR - Gerência de Processos Regulatórios. **Biblioteca de Alimentos**. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/regulamentacao/legislacao/bibliotecas-tematicas/arquivos/biblioteca-de-alimentos>>

IBA – Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório Anual 2020**. São Paulo, 2020.

IBA – Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório Anual 2017**. São Paulo, 2018.

KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD I. Starch Biocomposite Film Reinforced by Multiscale Rice Husk Fiber. **Composites Science and Technology**, volume 151, p. 147-155, 2017.

KLOCK, Umberto. ANDRADE, Alan Sulato de. HERNANDEZ, José Anzaldo. **Polpa E Papel**. 3ª edição. Curitiba: UFPR, 2013. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/polpaepapel/manualpolpa2013.pdf>>

LEMOS, Alessandra Luiza de. MARTINS, Ricardo Martins de. Desenvolvimento E Caracterização De Compósitos Poliméricos À Base De Poli(ácido láctico) E Fibras Naturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, volume 24, número 2, p.190-197, 2014. Disponível em : <<https://revistapolimeros.org.br/article/10.4322/polimeros.2014.047/pdf/polimeros-24-2-190.pdf>>

MACEDO, Jeremias S. COSTA, Marysilvia F. THIRÉ, Rossana M. S. M. Compósitos Biodegradáveis: Matrizes Poliméricas Reforçadas Com Resíduos Do Processamento De Fibras De Casca De Coco. **9º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**. Campina Grande, 2007. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/560.pdf>>

MELGOSA, M. et al. Algunas reflexiones y recientes recomendaciones internacionales sobre evaluación de diferencias de color. **Óptica Pura Y Aplicada**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 1–10, 2001.

MENDES, Ívia Maria Lourenço. **Obtenção E Caracterização De Blendas Poliméricas De Hemicelulose Com Polímeros Biodegradáveis**. 2020. Dissertação (Mestre, Materiais da Engenharia) – UnB. Brasília, 2020. Disponível em: <<https://repositorio.unb.br/handle/10482/40622>>

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – **Manual de Educação Para O Consumo Sustentável**. 2005. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/dmdocuments/publicacao8.pdf>>

OLIVEIRA, A. S.; CASAGRANDA, M. C.; OSORIO, S. D.; SANTANA, R. M. C. Influência da Incorporação e do tamanho da fibra de casca de embira no comportamento reológico e de superfície de matriz de poli(ácido láctico). **23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Foz do Iguaçu, 2018.

OLIVEIRA, Ana Carolina Salgado de. BORGES, Soraia Vilela. Poli (Ácido Láctico) Aplicado Para Embalagens De Alimentos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, volume 15, número 1, p.1-10, 2020.

RANGEL, Alexsander Rodrigues. **Contextualização Dos Polímeros No Ensino De Química Numa Perspectiva De Sustentabilidade Ambiental Para O Aproveitamento Dos Resíduos De Bananeiras**. 2019. Dissertação (Mestre, Magister Scientiae) – UFV. Viçosa, 2019. Disponível em: <<https://www.profqui.ufv.br/wp-content/uploads/2019/10/Disserta%C3%A7%C3%A3o-Alexsander-Rodrigues-Rangel.pdf>>

RAZERA, Ilce Aiko Tanaka. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006. Tese (Doutorado, Físico-Química) – USP. São Carlos, 2006. Disponível em: <[doi:10.11606/T.75.2006.tde-25102007-105313](https://doi.org/10.11606/T.75.2006.tde-25102007-105313)>

ROSA, Thiago Souza da. **Biocompósitos de Poli(ácido Láctico) Com Resíduo Industrial De Celulose E Lignina Kraft**. 2020. Tese (Doutorado, Engenharia Florestal) – UFPR. Curitiba, 2020. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/69037/R%20-%20THIAGO%20SOUZA%20DA%20ROSA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>

SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões et al. **Ligninas: métodos de avaliação e caracterização química**. Cien. Rural, Santa Maria, v. 31, n. 5, pág. 917-928, outubro de 2001. Disponível em <[http://old.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-84782001000500031&lng=en&nrm=iso](http://old.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782001000500031&lng=en&nrm=iso)>

SALVE, Ana Paula. **Métodos de Extração E Aproveitamento da Lignina Porveniente De Biomassa Vegetal**. – UFSCar. São Carlos, 2020. Disponível em: <[https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/13702/TG-Ana%20Paula%20Salve\\_final.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/13702/TG-Ana%20Paula%20Salve_final.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>

SANCHEZ, Elisabete MS et al. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**. São Carlos, volume 20, número 3. Outubro, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000034>>

SANQUETTA, C.R. et al. Dinâmica em superfície, volume, biomassa e carbono nas florestas plantadas brasileiras: 1990- 2016. **BIOFIX Scientific Journal**, volume 3, número 1 p.152-160, 2018a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5380/biofix.v3i1.58384>>.

SANTOS, Larissa C et al. Solubilidade Da Lignina Kraft Em Diferentes Solventes E Sua Compatibilidade Com Adesivo Comercial. **CBCTEM**. Belo Horizonte, 2015. Disponível em: <<http://www.sbctem.org.br/cbctem/2/residuos/arquivo12.pdf>>

SÃO PAULO. PL 0133/2019, de 15 de março de 2019. Justificativa. Câmara Municipal de São Paulo. São Paulo, SP, 15 mar. 2019.

SHAIKH, Salman. YAQOOB, Mudasir. AGGARWAL, Poonam. Na overview of biodegradable packaging in food industry. **Current Research in Food Science**. Elsevier, 2021. Disponível em: <[https://www.bioz.com/articles/showDocs/?q=Curr\\_Res\\_Food\\_Sci\\_2021\\_Jul\\_30\\_96e7&uq=natureworks%20pla&v=PMC8349771](https://www.bioz.com/articles/showDocs/?q=Curr_Res_Food_Sci_2021_Jul_30_96e7&uq=natureworks%20pla&v=PMC8349771)>

SILVA, Amanda Leite. **Obtenção E Caracterização De Compositos De Pla E Fibras De Taquaralixa (Merostachys Skvortzovii)** – UTFPR. Dissertação (Mestrado, Engenharia de Materiais). Curitiba, 2019. Disponível em: <[https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4696/2/CT\\_PPGEM\\_M\\_Silva%2C%20Amanda%20Leite%20da\\_2019.pdf.pdf](https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4696/2/CT_PPGEM_M_Silva%2C%20Amanda%20Leite%20da_2019.pdf.pdf)>

SILVA, Liliâne Andrade da. **Potencial Probiótico De Bactérias Lácticas Isoladas De Leite Caprino: Aspectos De Segurança E Funcionalidade**. 2018. Tese (Doutorado, Ciência e Tecnologia de Alimentos) – UFPB. João Pessoa, 2018. Disponível em: <[https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/19879/1/LilianeAndradeDaSilva\\_Tese.pdf](https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/19879/1/LilianeAndradeDaSilva_Tese.pdf)>

SILVA, Rosana Vilarim da. **Compósito De Resina Poliuretano Derivado De Óleo De Mamona E Fibras Vegetais**. 2003. Tese (Doutorado, Ciência e Engenharia de Materiais) – USP. São Carlos, 2003. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-29082003-105440/publico/teseRosanaVilarimdaSilva.pdf>>

SONG, R.; MURPHY, M.; LI, C.; TING, K., SOO, C.; ZHENG, Z. Current **Development of Biodegradable Polymeric Materials for Biomedical Applications**. Drug Desing, Development and Therapy, v. 12, p 3117-3145, 2018.

SOUSA JUNIOR, R. R. de et al. Improvement of Polypropylene Adhesion by Kraft Lignin Incorporation. **Materials Research**, volume. 22, número 2. 2019.

VIEIRA, Marília Motomura Gonçalves. **Desenvolvimento De Compostos Poliméricos Biodegradáveis Modificados Com Cargas E Fibras Naturais Vegetais**. 2010. Dissertação (Mestrado, Ciência E Engenharia De Materiais) – UFSCar. São Carlos, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/812/3214.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>

XIAO, L.; WANG, B.; YANG, G.; GAUTHIER, M. **Poly(lactic acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications**. INTECH Open Access Publisher: Rijeka, Croácia, p. 247–282, 2012.

ZANUNCIO, Antônio José Vinha. COLODETTE, Jorge Luiz. Teores De Lignina E Ácidos Urônicos Na Madeira E Polpa Celulósica De Eucalipto. **Árvore**. Viçosa, volume 35, abril. 2011. Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S0100-67622011000200018>>

3DLAB – SOLUÇÕES EM IMPRESSÃO 3D. **PLA: Tudo o que você precisa saber sobre o filamento PLA**. 2020. Disponível em: <<https://3dlab.com.br/pla-tudo-o-que-voce-precisa-saber-sobre-o-filamento-pla/#:~:text=o%20filamento%20PLA%3F,Pe%3%A7as%20que%20ficar%3%A3o%20expostas%20ao%20sol,partir%20de%2060%C2%BC.>>>

## ANEXO A

Anexo I – Tabela de propriedades típicas do PLA Ingeo™ Biopolymer 2003D da Natureworks encontradas em sua folha de dados técnicas

<b>Propriedades físicas</b>		
<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>	<b>Método ASTM</b>
Densidade relativa	1,24	D792
Índice de Fluididez g/10 min (210 °C, 2,16 Kg)	6	D1238
Claridade	Transparente	
<b>Propriedades Mecânicas</b>		
<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>	<b>Método ASTM</b>
Resistência à tração na ruptura (MPa)	53	D882
Resistência à tração no escoamento (MPa)	60	D882
Módulo de tração (GPa)	3,5	D882
Alongamento na tração (%)	6	D882
Impacto Izod (J/m)	16	D256
Temperatura de distorção ao calor (°C)	55	E2092