



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E TÉRMICAS DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE LIGNINA E POLIESTIRENO

GUIMARÃES*¹, H. R.; TANNOUS², K.

¹Aluno da FEQ/UNICAMP ²Professora da FEQ/UNICAMP
Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas
Cidade Universitária “Zeferino Vaz”
Av. Albert Einstein, 500 - CEP 13083-852 - Campinas - SP – Brasil
email: katia@feq.unicamp.br

RESUMO - Filmes de blendas lignina/poliestireno foram realizados mediante evaporação de solvente (tetrahidrofurano) nas proporções de 7,5 %, 15 % e 30 %, lignina/poliestireno. Os filmes foram caracterizados morfológicamente mediante microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, onde se constatou que com o aumento da concentração de lignina produzem-se filmes mais quebradiços e pouco dissolvidos no polímero. Além disso, os filmes foram submetidos à alta temperatura (até 900 °C) a fim de verificar sua decomposição (termogravimetria) e transição vítrea (calorimetria). Com a análise termogravimétrica verificou-se que: a decomposição dos componentes da blenda ocorreu em etapas processuais, indicando que a lignina e o PS não se encontram ligados intimamente; a temperatura máxima de decomposição das blendas foi em torno de 450 °C; o aumento da concentração de lignina diminuiu a taxa de decomposição dos filmes. Pela análise calorimétrica diferencial de varredura, observou-se que há apenas uma temperatura de transição vítrea para cada blenda, sendo estes: 87 °C para o filme de 7,5 % lignina/PS, 88 °C para 15 % lignina/PS e 95 °C para 30 % lignina/PS. A presença de apenas uma temperatura de transição vítrea indica uma boa miscibilidade entre os componentes.

Palavras chave: termogravimetria, calorimetria, filmes poliméricos

INTRODUÇÃO

A lignina é um polímero natural abundante nas plantas vasculares (15-30 % da composição) cuja função é: auxiliar no transporte de água e nutrientes; é responsável pela resistência mecânica dos vegetais; servir como proteção contra ataque de micro-organismos (Bianchi, 1999; Camargo, 2009).

Este componente é uma macromolécula

formada por unidades fenilpropanóides ligadas entre si. As três principais unidades estruturais são: p-hidroxifenil, guaiacil e siringil. Essas unidades unem-se através de ligações éter e carbono (Bianchi, 1999). A estrutura da lignina pode variar bastante dependendo tanto do tipo de planta, quanto das condições às quais se encontra como clima da região e sua etapa de desenvolvimento.

Basicamente, nas folhosas (ex.: eucalip-

to) há uma predominância das unidades guaiacil e siringil, enquanto em coníferas (ex.: pinus), a lignina é composta principalmente de unidades guaiacil. Já as gramíneas possuem proporções significativas de p-hidroxifenil (Benar, 1996).

A grande fonte de lignina vem da indústria de papel, onde esta é um dos principais subprodutos da polpação da madeira. Como a lignina confere resistência e cor escura ao papel, faz-se necessário extraí-la dependendo da finalidade do produto. O método mais comum de polpação é o método Kraft, ou “Sulfato”, que utiliza Na_2S e NaOH para separar a lignina da celulose por meio de hidrólise. A maior parte desse resíduo de lignina é queimada no processo de polpação, gerando energia para a planta industrial (Camargo, 2009).

Stewart (2008) analisou diversas aplicabilidades para a lignina. Apesar de sua heterogeneidade ser um fator limitante, a lignina é uma boa candidata para aplicações em resinas fenólicas. Outras aplicações, da lignina como agente reticulante, são em resinas epóxi, adesivos e poliolefinas.

A lignina vem sendo largamente estudada quanto a sua utilidade em blendas poliméricas. Camargo (2009) estudou diferentes blendas de lignina com PHBV (poli3-hidroxitirato-3-hidroxicvalerato) em uma proporção de 50 % (massa lignina/massa polímero). Os autores realizaram filmes e corpos de prova, preparados via extrusora e biodegradação das blendas resultantes. Como resultado, o autor obteve uma imiscibilidade da mistura, no entanto houve um aumento da biodegradação das blendas.

Outro estudo realizado foi de Kadla e Kubo (2004), onde os autores analisaram as interações intermoleculares em blendas de lignina, em diferentes proporções, com PVA (alcool polivinílico), PP (polipropileno), PET (politereftalato de etileno) e PEO (óxido de polietileno). As blendas foram consideradas miscíveis nos casos do PET e do PEO. No caso do PEO, justificou-se essa miscibilidade pelas interações das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da lignina e os oxigênios dos grupos éter, enquanto a miscibilidade lignina/PET acontece, apesar de não haver ligações fortes de hidrogênio entre

as moléculas.

Nas análises de Pouteau *et al.* (2004), filmes foram realizados mediante extrusão da lignina com diferentes polímeros, sendo estes: polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), óxido de polimetileno (PMO), óxido de polietileno (PEO), poliestireno (PS), poliacrilonitrila (PAN), policloreto de vinila (PVC), e PVC plastificado, acetato de polivinila (PVAc), poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxicvalerato) (PHBV), poli(adipato de etileno) (PEA) e polibutileno succinato co-adipato (PBSA), tendo suas compatibilidades observadas através de micrografias. Os autores constataram as melhores compatibilidades para o PS, PBSA, PVC e PEA, superando inclusive o PEO verificado no estudo anterior. No entanto para o PS, com o aumento da quantidade de lignina, houve aumento na compatibilidade, diferente dos outros polímeros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A amostra de lignina foi cedida pela empresa Suzano Papel e Celulose, extraída da madeira *Eucalyptus Grandis*.

O diâmetro médio das partículas da amostra de lignina, bem como sua distribuição granulométrica, foi obtido por difração a laser Mastersizer S (modelo S-MAM 5005 da marca Malvern, Reino Unido). A análise foi feita com a amostra dispersa em etanol. Três diâmetros médios puderam ser determinados a partir da distribuição granulométrica: diâmetro relativo ao volume igual a 231,32 μm ; diâmetro relativo à área superficial igual 30,44 μm ; e diâmetro com 50% das partículas menores que 188,21 μm .

Sua massa específica real foi determinada utilizando um picnômetro de gás de Hélio (marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1330 V2.02), onde o volume da amostra foi determinada pela variação de pressão de um gás com volume conhecido. A massa específica real da amostra, e respectivo desvio padrão, foram de $(1364,7 \pm 0,0002) \text{ kg/m}^3$.

Com relação ao poliestireno, utilizou-se diâmetro médio de Sauter, medido por peneiramento, e massa específica aparente por

deslocamento de líquido (picnometria) usando água como meio líquido. O diâmetro médio foi de $(3,98 \pm 0,02)$ mm e massa específica de (1003 ± 2) kg/m³.

Preparo dos filmes

Os filmes foram elaborados pelo processo de evaporação de solvente conforme: PS puro; blendas de lignina e poliestireno nas proporções de 7,5 %, 15 % e 30 % (massa lignina/massa de PS).

Primeiramente, foi utilizado tetra-hidrofurano (THF) para solubilizar o poliestireno e dispersar a lignina, em frascos separados, obtendo soluções de concentração 1g sólido/10 ml THF. Estas soluções foram deixadas em repouso, tampadas por 24 horas para evitar evaporação do solvente e garantir que todo o sólido fosse dissolvido.

As dispersões de lignina/THF e soluções de PS/THF foram então misturadas nas quantidades adequadas para a obtenção dos filmes, sob agitação magnética por uma hora, e em seguida despejadas em moldes de silicone, deixadas tampadas por uma placa de Petri.

Os moldes permaneceram tampados pela placa por uma semana, para evitar a evaporação rápida do solvente, que poderia causar bolhas em excesso nos filmes.

Caracterização Morfológica

Para a análise da superfície e estrutura morfológica dos filmes foi utilizado o método da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento foi da marca Leica LEO 440i (Cambridge, Inglaterra). Para a cobertura de ouro das amostras, utilizou-se um metalizador Polaron, modelo Sputter Coater SC 7620 (Uckfield, Inglaterra). A análise foi feita tanto para a superfície das amostras quanto para as fraturas dos filmes depois de imersos em nitrogênio líquido.

Para complementar as análises, foram realizadas micrografias da superfície dos filmes por microscópio óptico (MO) da marca Leica, modelo DMLM (Cambridge, Inglaterra), sem a utilização de tingimento.

Caracterização Térmica

As amostras de lignina, PS natural e as blendas, foram submetidas à termodecomposição através da técnica de termogra-

vimetria (TGA), realizado em um equipamento Shimadzu TGA-50 (Japão), com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio, vazão de 50 ml/min, com temperatura variável entre 25 °C e 900 °C.

Também para as mesmas amostras, mediu-se a capacidade calorífica através da transição vítrea mediante um calorímetro diferencial de varredura (DSC), da marca Shimadzu DSC-50 (Japão). Um aquecimento inicial (até 200°C) com nitrogênio (10°C/min, 50 ml/min) foi realizado a fim de eliminar o histórico térmico da amostra (Camargo, 2009). Após o resfriamento da mesma, procedeu-se com o aquecimento de 10°C/min com atmosfera de nitrogênio a 50 ml/min até 400°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização morfológica

Na Figura 1, observam-se as micrografias aplicando a técnica de criofratura com nitrogênio líquido sobre filmes de PS puro e blendas.

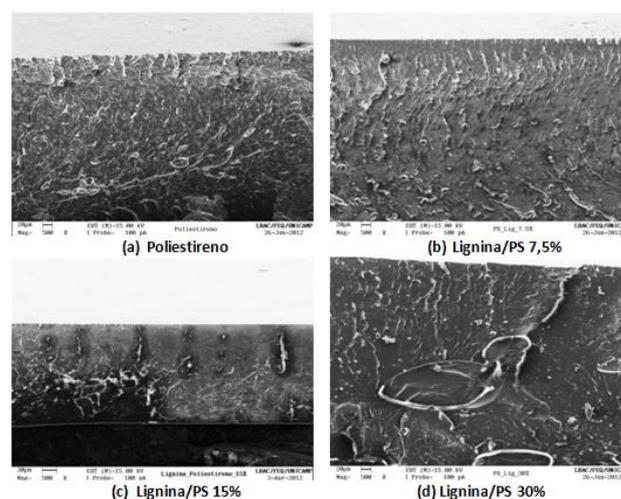
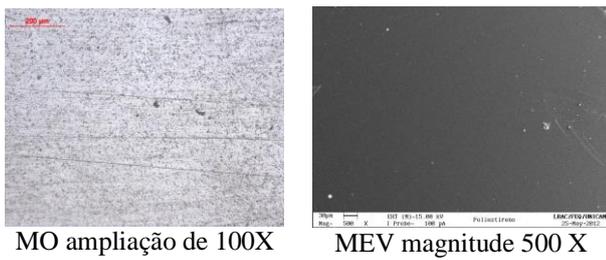


Figura 1: MEV de filmes criofraturados

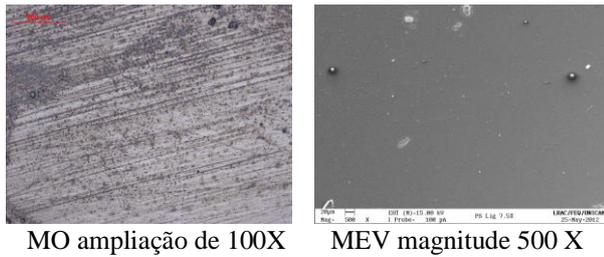
É possível observar que com o aumento da concentração de lignina (Figuras 1a à 1d), a superfície torna-se irregular, com maiores fissuras. No filme com 30 % lignina/PS (Figura 1d), além de maiores irregularidades, nota-se provavelmente aglomerados de lignina não dispersos no polímero, devido à alta concentração de lignina.

Para ajudar na observação desse fenômeno, na Figura 2, compararam-se as

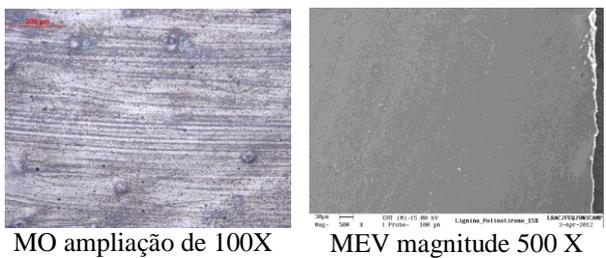
imagens de MEV e MO da superfície dos filmes para as diferentes proporções.



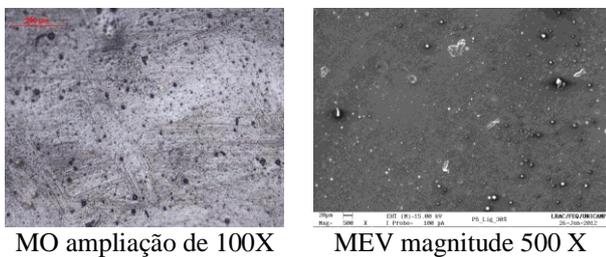
MO ampliação de 100X MEV magnitude 500 X
(a) Filme de poliestireno puro



MO ampliação de 100X MEV magnitude 500 X
(b) Filme de Lignina/PS - 7,5%



MO ampliação de 100X MEV magnitude 500 X
(c) Filme de Lignina/PS - 15%



MO ampliação de 100X MEV magnitude 500 X
(d) Filme de Lignina/PS - 30%

Figura 2: Imagens da superfície dos filmes nas diferentes blendas

Com relação às proporções 7,5 % e 15 % (Figuras 2b e 2d) pode-se dizer que o filme com 15 % possui menos aglomerados que o filme com 7,5 %. Apesar de ser um resultado estranho partindo-se do pressuposto que maiores proporções geram mais aglomerados, Pouteau [2004] encontrou dados semelhantes, observando que a compatibilidade da lignina no PS melhora com o aumento da concentração até um valor limite desta, diferente de outros polímeros testados.

Para o filme com 30 % lignina/PS, verifica-se a presença de grandes aglomerados

de lignina, indicando que a blenda passou o limite da miscibilidade.

A presença de bolhas (Figura 1d) pode dificultar a comparação entre os filmes, sendo dependente do modo de preparo das amostras e da evaporação do solvente.

Caracterização Térmica

Na Figura 3, têm-se as curvas termogravimétricas das diferentes amostras. Nota-se que o filme de PS apresenta comportamento diferente do PS natural, possivelmente devido a espessura do filme com relação ao material granulado, causando diferentes reações de decomposições.

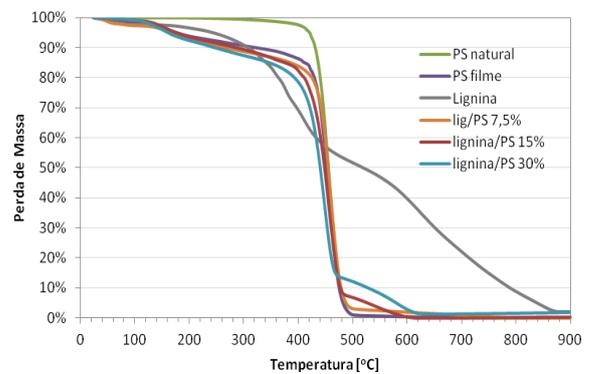


Figura 3: TGA das amostras

Com o aumento da concentração de lignina, a curva termogravimétrica tende cada vez mais à curva da lignina pura, principalmente até a temperatura de 450 °C.

A degradação da lignina passa a ter início à temperaturas mais baixas, por volta de 200°C, referente à primeira etapa, correspondente a quebra das ligações entre as unidades, com liberação de fenóis.

A segunda etapa de degradação da lignina, referente à decomposição dos anéis aromáticos de sua estrutura, acontece no intervalo de 480-620 °C. Entre 480-500 °C ocorre a perda de massa, referente a degradação do PS, sendo uma queda brusca, como nota-se pela curva do PS natural. Porém, no caso das blendas essa curva é mais suave, prolongando-se até temperaturas acima de 600 °C, graças a degradação da lignina.

Sendo assim, com o aumento da concentração de lignina há também um aumento da temperatura final de decomposição.

Na Figura 4, representam-se as curvas derivativas (DrTGA) da variação de massa por tempo em função da temperatura. Nota-se que o aumento da proporção de lignina acompanha uma diminuição na taxa de massa remanescente. Além disso, a temperatura de máxima degradação dos filmes, para todas as amostras, foi aproximadamente 450 °C.

Com base nas Figuras 3 e 4, nota-se que a mistura lignina/PS não interage no sentido de formar um novo composto, já que a decomposição dessa mistura acontece em etapas deferentes, decompondo-se independentemente.

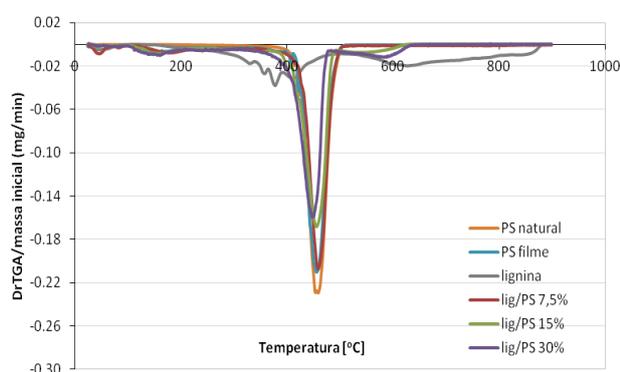


Figura 4: DrTGA das amostras em função da temperatura

Na Figura 5, pode-se observar as curvas de calorimetria das diferentes amostras até 400 °C.

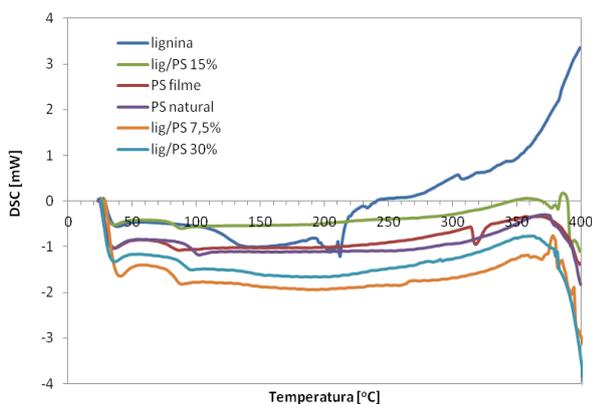


Figura 5: DSC das amostras

Como uma análise mais geral, é possível observar que o comportamento dos filmes de poliestireno segue a mesma tendência, com uma queda inicial até por volta de 40 °C,

indicando o início do processo e estabilização do equipamento, após o qual as curvas apresentam-se lineares. Em seguida, ocorre então um “degrau” na curva, por volta de 90 °C, indicando mudança da capacidade calorífica da amostra, característica da transição vítrea. As curvas continuam praticamente lineares até aproximarem-se de 400 °C, onde apresentam um pico endotérmico, provavelmente referente à decomposição do material, como visto na análise do TGA.

O comportamento da lignina também é parecido, com a diferença de que sua transição vítrea acontece a temperaturas maiores, por volta de 140°C. Vale notar que o fenômeno da decomposição pode ser indicado tanto por um pico endotérmico, quanto exotérmico na curva DSC.

Vê-se também que a temperatura de transição vítrea (Tg) da lignina é em torno de 140 °C, valor presente no intervalo de 100 a 150 °C encontrado na literatura (Tejado *et al.*, 2006).

Para o PS natural, a Tg está em torno de 102 °C e para o PS filme, essa temperatura é de aproximadamente 86 °C. Segundo a literatura, a Tg do PS é em torno de 100 °C (Callister, 2003), próxima do valor encontrado para o PS natural. A diferença entre os valores encontrados para o PS filme e o natural pode ser explicada pelo método de obtenção do filme. A transição vítrea é caracterizada pela reorganização das moléculas do material, passando de um estado vítreo para um estado amorfo. Como o PS foi dissolvido para se fazer o filme, suas moléculas apresentam uma organização diferente da apresentada pelo PS granulado. Com essa nova morfologia, a transição dá-se mais facilmente, acontecendo, à uma temperatura mais baixa do que a original.

Com a adição de lignina aos filmes, nota-se que o valor da Tg muda, sendo em torno de 87°C para 7,5 %, 88 °C para 15 %, e 95 °C para 30 %. Nota-se que, conforme o aumento da concentração de lignina, a Tg tende a aumentar, aproximando-se do valor da Tg da lignina, e afastando-se do valor da Tg do PS puro.

Outro fato observado é que aparentemente, os filmes de PS com lignina possuem apenas uma Tg, indicando ser uma

boa miscibilidade entre os componentes.

CONCLUSÃO

Através dos diferentes testes realizados, pode-se dizer que a lignina possui uma boa miscibilidade com o poliestireno, visto pelo fato de só haver uma temperatura de transição vítrea nas blendas. Entretanto, não há uma interação mais profunda, como na formação de ligações intermoleculares, já que a degradação dos filmes deu-se em etapas separadas para o PS e para a lignina. Também, sob a concentração de 30% lignina/PS, a compatibilidade com o polímero diminuiu.

Para aprofundamento do estudo blendas poliméricas com lignina é indicado: testes com outros polímeros; modificar a obtenção das blendas, a fim de obter um filme de melhor qualidade; utilizar outros métodos para a evaporação do solvente ou a mistura dos polímeros através de uma extrusora, e realização de mais testes (ex.: testes mecânicos) para a análise das propriedades dos corpos de prova.

ABREVIACÕES

DrTGA	derivada da curva termogravimétrica
DSC	calorimetria diferencial de varredura
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MO	microscopia óptica
PS	poliestireno
Tg	temperatura de transição vítrea (°C)
TGA	análise termogravimétrica
THF	tetrahidrofurano

REFERÊNCIAS

- BENAR, P. (1996), Ligninas acetosolv e formacell de eucalipto e de bagaço de cana: Isolamento, fracionamento, caracterização e uso como componente de resinas fenólicas do tipo resol, IQ/UNICAMP, Campinas (tese de doutorado), 114p.
- BIANCHI, M. L. (1999). Branqueamento de polpas Kraft com H₂O₂ e reação de oxidação de composto modelo de lignina catalisados por polioximetatos, IQ/UNICAMP, Campinas (tese de doutorado), 104p.

- CALLISTER, W. D. (2003); *Materials science and engineering: an introduction*, editor John Wiley, Nova Iorque, Estados Unidos, 192p.
- CAMARGO, F. A. (2009). Obtenção e caracterização das blendas de lignina (sulfonadas, bagaço de cana-de-açúcar, eucalipto) e taninos com o poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)/PHBV. FEQ/UNICAMP, Campinas (tese de doutorado), 115p.
- KADLA, J. F.; KUBO, S. (2004). Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 35, n.3, 395–400.
- POUTEAU, C.; BAUMBERGER, S.; CATHALA, B.; DOLE P. (2004); Lignin-Polymer blends: evaluation of compatibility by image analysis. *Comptes Rendus Biologies*, v. 327, n. 9-10, 935–943.
- STEWART, D. (2008). Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*, v. 27, n. 2, 202–207.
- TEJADO, A., PEÑA, C., LABIDI, J., ECHEVERRIA, J.M., MONDRAGON, I., (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 8, 1655-1663.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos aos colegas do LaProM, aos funcionários do LRAC e do LCPP/FEQ pelo auxílio técnico, à Profa. Dra. Ana Rita Morales, a empresa Suzano Papel e Celulose pela doação da lignina e ao CNPq pela bolsa concedida.