

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA**

FRANCIELE NATIVIDADE LUIZ

**PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MADEIRA
SINTÉTICA DE BLENDS EXTRUDADAS COM POLITEREFTALATO
DE ETILENO (PET) E LIGNINA KRAFT**

DISSERTAÇÃO

**MEDIANEIRA
2016**

FRANCIELE NATIVIDADE LUIZ

**PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MADEIRA
SINTÉTICA DE BLENDA EXTRUDADAS COM POLITEREFTALATO
DE ETILENO (PET) E LIGNINA KRAFT**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Medianeira.

Discente: Franciele Natividade Luiz

Orientador: Dr. Paulo Rodrigo Stival
Bittencourt

Coorientadora: Dr^a. Edna Possan

**MEDIANEIRA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

L952p

Luiz, Franciele Natividade

Processamento e avaliação físico/química de madeira sintética de blendas extrudadas com politereftalato de etileno (PET) e lignina kraft/Franciele Natividade Luiz– 2016.

66f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Paulo Rodrigo Stival Bittencourt.

Coorientadora: Edna Possan.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2016.

Inclui bibliografias.

1.Lignina. 2.Degradação ambiental.3. Tecnologias Ambientais-Dissertações. I.Bittencourt, Paulo Rodrigo Stival,orient. II.Possan, Edna,coorient. IV.Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambientais. V. Título.

CDD: 600

Biblioteca Câmpus Medianeira
Marci Lucia NicodemFischborn 9/1219



TERMO DE APROVAÇÃO

PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MADEIRA SINTÉTICA DE BLENDA EXTRUDADAS COM POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET) E LIGNINA KRAFT

Por

FRANCIELE NATIVIDADE LUIZ

Essa dissertação foi apresentada às 14:00 horas, do dia vinte e cinco de agosto de dois mil e dezesseis, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de tratamento e valorização de resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt (Orientador – PPGTAMB)

Profa. Dra. Edna Possan (Coorientadora – PPGTAMB)

Prof. Dr. Fernando Reinoldo Scremin (Membro Interno– UTFPR)

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Membro Externo – UNIOESTE)

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa

*A minha família, em especial ao Davi Miguel que está
chegando para trazer luz a minha vida!!!*

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo agradeço a Deus, aos meus pais que incessantemente me apoiaram em todas as minhas decisões, ao meu esposo Tiago que está ao meu lado em todos os momentos e sempre me incentivando a alcançar meus objetivos.

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná em especial ao campus de Medianeira e a todos os professores do PPGTAMB.

Agradeço a UNILA pela disponibilidade em ceder a estrutura para a realização dos ensaios de DRX em especial ao professor Rodrigo Basso que doou seu tempo para a realização das análises, agradeço a UEL pela realização das análises de MEV e a indústria Trombini por ceder o licor negro utilizado nessa pesquisa.

Agradeço ao apoio do professor Paulo Bittencourt por sua orientação e seu tempo cedido para tirar dúvidas em relação a essa pesquisa, assim como minha co-orientadora professora Edna Possan pelas correções e sugestões que me nortearam e por estar sempre disponível para me atender da melhor forma possível.

Agradeço ao professor e amigo Fernando Reinoldo Scremin pela ajuda inestimada, por estar sempre presente quando precisava, por auxiliar na interpretação dos resultados e por me aguentar nos momentos de desespero.

A amiga Marivane por desde o início se mostrar prestativa e disponível em ajudar em todo o desenvolvimento da pesquisa, pelos conselhos e sugestões.

A Emilene pela amizade desde a graduação e por nossas idas e vindas a Medianeira, tenho o maior prazer em ter você como amiga e colega de estudos, no TCC, nas disciplinas do Mestrado, no Profop e espero que tenhamos mais parcerias como essa!

Por fim agradeço a todos os amigos que apareceram nestes dois anos, em especial aos colegas de laboratório Fernanda, Vitor, Elaine, Fernando.

Muito Obrigada!

A persistência é o caminho do êxito.
Charles Chaplin

RESUMO

LUIZ, Franciele Natividade. **Processamento e avaliação físico-química de madeira sintética de blendas extrudadas com politereftalato de etileno (PET) e lignina kraft.** 2016. 66 f. Dissertação (Pós-graduação em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

O politereftalato de etileno (PET) é um poliéster termoplástico com ampla utilização em diversos segmentos industriais, especialmente o de bebidas, que quando descartado inadequadamente, torna-se um passivo ambiental, podendo ocasionar a poluição ambiental, perda da biodiversidade local e até mesmo a proliferação de vetores de doenças. Na busca de opções para a minimização de impactos ambientais provenientes do descarte de materiais poliméricos, surge como alternativa a produção de blendas poliméricas, que, ainda pode agregar valor a outros subprodutos industriais, como a lignina. A lignina é um dos biopolímeros predominantes em plantas, como a celulose e hemicelulose, possui grande disponibilidade, e pode ser obtida por meio de resíduos da indústria de papel e celulose. Com o objetivo de agregar valor a estes resíduos, neste estudo, foram utilizadas embalagens de PET virgem cristal, obtidos de pré-formas, triturados e higienizados, e lignina kraft (LK), obtida por meio da purificação do licor negro, resíduo da indústria de papel e celulose para a formação de blendas. As blendas foram extrudadas em teores de 1, 2, 5 e 10% de LK/PET (m/m). Posteriormente investigaram-se as características térmicas, por meio da análise termogravimétrica (TGA) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC) e as características químicas e morfológicas com a difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Constatou-se sob as condições deste estudo, que os sistemas PET/LK inferiores a 10%, apresentaram melhor estabilidade mecânica, menor alteração do perfil cristalino, interação e miscibilidade nas blendas. Sendo que a utilização da massa residual de indústrias de papel (lignina kraft) torna-se uma alternativa promissora na produção de substitutos para a madeira, devido a relativa facilidade e o baixo custo de obtenção, assim como a quantidade de matéria prima disponível, tanto da LK quanto de PET descartado, resultando na valorização destes dois resíduos.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, Madeira sintética, Lignina Kraft; Politereftalato de Etileno.

ABSTRACT

LUIZ, Franciele Natividade. **Processing and physicochemical evaluation of synthetic wood blends with extruded polyethylene terephthalate (PET) and kraft lignin.** 2016. 66 f. Dissertação (Pós-graduação em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

Polyethylene terephthalate (PET) is a thermoplastic polyester widely used in a variety of industrial processes, especially beverages, which, when improperly disposed of, becomes an environmental liability, leading to environmental pollution, loss of local biodiversity and even Proliferation of disease vectors. In the search for options to minimize environmental impacts from the disposal of polymeric materials, the production of polymer blends is an alternative, which can still add value to other industrial byproducts, such as lignin. Lignin is one of the predominant biopolymers in plants, such as cellulose and hemicellulose, has high availability, and can be obtained through waste from the paper and cellulose industry. In order to add value to these residues, in this study, crystal virgin PET containers, obtained from preforms, crushed and sanitized, and kraft lignin (LK) obtained by purification of black liquor, Paper and pulp for the formation of blends. The blends were extruded at contents of 1, 2, 5 and 10% LK/PET (m/m). Subsequently, the thermal characteristics were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) and chemical and morphological characteristics with X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and electron microscopy of Scanning (SEM). Under the conditions of this study, PET/LK systems lower than 10% showed better mechanical stability, less alteration of the crystalline profile, interaction and miscibility in the blends. Since the use of the residual mass of paper industries (kraft lignin) becomes a promising alternative in the production of substitutes for wood, due to the relative ease and the low cost of obtaining, as well as the amount of raw material available, both of LK and of PET discarded, resulting in the valorization of these two residues.

Keywords: Polymer Blends, Synthetic Wood; Lignin Kraft; Polyethylene terephthalate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Estrutura química do politereftalato de etileno (PET).....	21
Figura 2 - Modelo de Reação química para a formação do PET.....	22
Figura 3 - Morfologia da madeira contendo os principais componentes.	24
Figura 4–Copolímeros - Precursores primários da lignina a) Álcool transconiferílico, b) Álcool trans-sinapílico e c) Álcool para-trans-cumarílico.....	25
Figura 5 - Estrutura da Lignina proposta por Adler em 1977.....	26
Figura 6 – Representação esquemática de um gráfico de tensão <i>versus</i> deformação.	32
Figura 7 – Fluxograma com as etapas simplificadas da pesquisa.	34
Figura 8 – a) Amostra de Licor Negro, b) obtenção da lignina Kraft, c) amostra de lignina kraft seca, d) amostra de PET moído;.....	35
Figura 9 - Extrusora utilizada pra a confecção dos corpos de prova a) estação de mistura com os tempos definidos b) injeção dos corpos de prova c) recarga do equipamento de injeção dos corpos de prova.	36
Figura 10 - Molde utilizado para confecção dos corpos de prova segundo ASTM D-638.	37
Figura 11 - Difratorômetro Panalytical, modelo Empyrean (UNILA, 2016);	38
Figura 12 -Texturômetro utilizado no estudo.	39
Figura 13 – DSC para o PET virgem transparente.	40
Figura 14 - TG/DTG e DSC da LK purificada.	41
Figura 15 - Espectro FTIR PET com bandas características.....	42
Figura 16 - Espectro FTIR LK.....	43
Figura 17 - Espectro FTIR LK, faixa 2000 a 600 cm^{-1}	43
Figura 18 – Microscopias eletrônicas de varredura da lignina, a), b) e c) 20 μm , d) e), e f) 50 μm de ampliação. As microfotografias evidenciam a rugosidade da estrutura da lignina.....	44
Figura 19 - Termograma DSC para amostra de PET e blendas.....	45
Figura 20 - TG amostras das misturas de PET/LK e PET	47
Figura 21 - TG e DTG PET e PET/LK 1%.	47
Figura 22 - Espectro FTIR comparativo do PET e misturas a 2% e 10%.	49
Figura 23 - Difratorogramas para as blendas poliméricas PET/LK e PET em diferentes temperaturas.	50
Figura 24 – Difratorogramas do PET e suas composições.	51
Figura 25 -Corpos de prova, a) PET, b)LK 1%, c) LK 2%, d)LK 5%, e) LK10%.	52
Figura 26 – Gráfico da análise de tração mecânica empregada para os corpos de prova das blendas PET/LK.....	53
Figura 27 - Microscopias eletrônicas de varredura da blenda PET/LK 2%, a)2 μm 2.400X, b) 2 mm 50X, c)20 μm 3.000X, d) 50 μm 1.600X ee) 200 μm 400X de ampliação.	55
Figura 28 - Microscopias eletrônicas de varredura da blenda PET/LK 10%, a) 2 mm 50X, b) 2 μm 2.400X, c)20 μm 3.000X, d) 50 μm 1.600X e e) 200 μm 400X de ampliação.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Técnicas de fabricação de WPC's aplicadas por diferentes autores.	29
Tabela 2 - Condições para Extrusão das Misturas PET/LK.	36
Tabela 3 - Valores de energia e temperaturas para os processos energéticos observados.	46
Tabela 4 – Valores obtidos para o parâmetro de homogeneidade da amostra de PET LK 1%.	48
Tabela 5 - Bandas encontradas características da Lignina.	49
Tabela 6–Modulo de Young das blendas de PET.	54

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_f	Entalpia de fusão
LK	Lignina Kraft
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Primeira Derivada da Termogravimetria
DRX	Difração de Raios-X
E	Módulo de Elasticidade
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PET	Poli (tereftalato de etileno)
T_f	Temperatura de fusão
TG	Termogravimetria
T_g	Transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão cristalina
UV-vis	Espectroscopia no Ultravioleta Visível
WPC's	Compósitos de madeira plástica
α_c ou X_c	Grau de cristalinidade
ΔH	Variação de Entalpia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 DEGRADAÇÃO AMBIENTAL	17
2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS – GERAÇÃO E RECICLAGEM	18
2.3 MATERIAIS POLIMÉRICOS	19
2.4 POLITEREFTALATO DE ETILENO – PET	21
2.5 LIGNINA KRAFT (LK)	22
2.6 BLENDA POLIMÉRICAS	27
2.7 COMPÓSITOS DE MADEIRA PLÁSTICA (WPC's)	28
2.8 CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS E BLENDA POLIMÉRICAS	30
3. OBJETIVOS	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 MATERIAIS	34
4.2 MÉTODOS	34
4.2.1 Purificação da Lignina Kraft	34
4.2.3 Caracterização do PET e Lignina Kraft	35
4.2.4 Blendas PET/Lignina Kraft	35
4.2.5 Extrusão das blendas de PET/LK	36
4.2.6 Análise Termogravimétrica e a Calorimetria Exploratória Diferencial	37
4.2.7 Difração de Raios-X (DRX)	37
4.2.8 Espectrometria de absorção na região do infravermelho (FTIR)	38
4.2.9 Ensaios de Tração Mecânica	38
4.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PET E DA LK	40
5.2 ANÁLISES TÉRMICAS DAS BLENDA	45
5.3 CARACTERIZAÇÕES DE FTIR	48
5.4 CARACTERIZAÇÃO POR DRX	49
5.5 CARACTERIZAÇÃO DE TRAÇÃO	52
5.6 CARACTERIZAÇÃO DE MEV	54
6. CONCLUSÕES	58
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm se multiplicado no cenário urbano brasileiro, trazendo à tona consequências ocasionadas pelo consumo desordenado, falta de gestão dos recursos naturais, geração de resíduos e de emissões.

Anualmente milhões de toneladas de resíduos são produzidos pela sociedade brasileira. Somente no estado do Paraná, em 2014, foram coletadas cerca de 8.262 toneladas de resíduos sólidos urbanos diariamente (ABRELPE, 2014; CRUBELLATE; VASCONCELOS, 2003).

Destaca-se que parte destes resíduos possui potencial de reaproveitamento por meio da reciclagem (COSTA, G. K. S., 2016; DE PAULA; DA SILVA, 2016; MEDEIROS, 2016). Considera-se que em todos os processos produtivos é preferível a redução da geração do resíduo na fonte, pois, quando o resíduo é passível de reutilização, este se torna uma alternativa viável economicamente e contribui para a minimização dos impactos ambientais. Ainda, quando este resíduo é reciclável, ou seja, pode ser utilizado como matéria-prima para a fabricação de um novo produto, este, pode atender uma demanda social, ambiental e econômica (DE SOUZA COSTA, 2004).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico, entre os maiores produtores mundiais de plástico¹ se destacam a China com 24,8%, a Europa com 20% e a América Latina 2,1%. O Brasil por sua vez produz 2,7% do plástico do planeta, que corresponde a 6,5 milhões de toneladas anuais (ABIPLAST, 2014b).

Entre os polímeros comumente utilizados, o politereftalato de etileno – PET se destaca por suas boas propriedades mecânicas e químicas, aliado ao custo relativamente baixo (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). A versatilidade e as qualidades químicas e mecânicas destas moléculas permitiram que as primeiras garrafas surgissem por volta de 1970 nos Estados Unidos e Europa (JARDIM; YOSHIDA; MACHADO FILHO, 2012).

Com o tempo, o uso de PET como embalagens foi aumentando, o que ocasionou problemas ambientais decorrentes da disposição dos resíduos. O setor produtivo, por forças de legislação, metas para o desenvolvimento sustentável entre

¹ Termo comumente empregado para materiais poliméricos termoplásticos.

outros fatores, deu início aos processos de reciclagem. Segundo a ABIPET a reciclagem do PET apresentou um elevado crescimento entre os anos de 1994 a 2012, período posterior a ECO 92, evento no qual iniciou-se o estabelecimento de metas para o desenvolvimento sustentável (NOVAES, 1992), nesse período o índice passou de 18,8% para 58,9% respectivamente. Em relação ao PET reciclado 65% é para a produção de *flakes*², 25% garrafas e 10% aparas (ABIPET, 2012).

Uma das mais versáteis aplicações para a reciclagem do PET é misturá-lo com outro polímero formando uma blenda polimérica, o que pode resultar em um material com propriedades diferenciadas. A produção de blendas atrai interesse do setor científico e industrial sendo uma ferramenta que pode proporcionar um material que pode ser modulado dependendo da composição. Neste sentido, a compatibilidade das substâncias envolvidas na produção é de suma importância para atender propriedades mecânicas satisfatórias de acordo com o uso esperado (UEHARA, 2013).

A combinação de polímeros como o PET na elaboração de blendas com lignina é estudada, pois, envolve diretamente a aplicabilidade de dois subprodutos obtidos em escala industrial, que podem apresentar compatibilidade em sua estrutura (CANETTI; BERTINI, 2007; 2009; POUTEAU *et al.*, 2004).

A Lignina Kraft (LK) pode ser encontrada em grande escala como subproduto da etapa de polpação da madeira, sua molécula apresenta uma natureza polimérica com estrutura complexa, que é característica de polímeros naturais, predominantemente aromática, e aproximadamente insolúvel em solventes orgânicos corriqueiros (DIAS, 2014).

O Brasil é o quarto maior produtor de celulose e nono maior produtor de papel do mundo, havendo uma demanda de recursos energéticos no processo industrial e além da geração de resíduos provenientes da polpação da madeira, conhecido como licor negro, que em grande parte é constituído por lignina. Em 1970 o licor contribuía com 17,9% na matriz energética da indústria servindo de produto complementar na queima em caldeiras utilizadas na produção, em virtude da demanda existente, em 2012 esse número foi de 66,20% (BRACELPA, 2014).

Estudos que busquem a aplicação envolvendo a reciclagem de polímeros como materiais de engenharia são de extrema importância, a fim de valorizar os

²Do inglês flocos, lascas.

resíduos e obterem-se materiais com viabilidade de implementação e redução de impactos ambientais negativos, e de promover a sustentabilidade ambiental.

Com base no exposto, considera-se essencial a busca por novas tecnologias para reciclagem/reutilização de polímeros que levem em consideração a redução da degradação ambiental. Assim, este estudo avaliou comportamento térmico e mecânico da formação de blendas de resíduos de PET com Lignina Kraft (LK) recuperada de um efluente de uma fábrica de papel e celulose, com a finalidade de produzir madeira sintética a partir da extrusão da mescla destes dois resíduos industriais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEGRADAÇÃO AMBIENTAL

A degradação ambiental tem sensibilizado o ser humano, que começa a repensar sua relação com o meio ambiente. Com isso, busca-se um padrão de desenvolvimento no qual se possa ter um equilíbrio entre consumo e os recursos naturais existentes, de forma sustentável. Assim, o desenvolvimento sustentável levanta questões com propósito de reduzir os impactos ocasionados, pelas atividades humanas no meio ambiente (COSTA, S. L., 2011; JACOBI, 2006; PHILIPPI; ROMÉRO; BRUNA, 2004).

A sociedade conviveu por muito tempo com uma visão de que os recursos naturais são inesgotáveis, e que sempre estarão disponíveis, fato que não condiz com a situação ambiental do planeta, assim surgiram alertas para a população a fim de esclarecer a escassez de recursos, a partir dessa preocupação, algumas regiões, empresas e instituições passaram a adotar mecanismos sustentáveis como a coleta seletiva que já é adotada por muitas cidades (SANTOS *et al.*, 2006).

Outro fato que direciona o olhar para as questões ambientais é o aumento das exigências em produtos e processos, seja por meio da legislação pertinente ou do mercado internacional, faz com que as grandes indústrias comecem a repensar a sua política ambiental, e buscarem minimizar as perdas e aperfeiçoar os ganhos, com isso o mercado tende a uma redução no uso dos recursos naturais e a um maior reaproveitamento dos resíduos (DERISIO, 2007).

A geração de resíduos passíveis de reciclagem tornou-se um instrumento econômico que visa atender a uma demanda social de oportunidades, contudo, ainda existe a necessidade, de instrumentos políticos eficientes para que as cidades possam se adequar de forma mais eficiente as legislações ambientais (JACOBI, 2006). Assim, buscar alternativas tecnológicas para a minimização/aproveitamento de resíduos pode contribuir para o fortalecimento do desenvolvimento sustentável almejado.

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS – GERAÇÃO E RECICLAGEM

No Brasil, a Lei nº 12.305/10 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) contendo os instrumentos importantes para permitir o avanço necessário do País no que tange ao enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos oriundos do manejo inadequado dos resíduos sólidos. A Lei, ainda prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos, evidenciando como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos que podem propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos (aquilo que tem valor econômico agregado e pode ser reciclado ou reaproveitado) e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos (aquilo que não pode ser reciclado ou reutilizado) (BRASIL, 2010).

Conforme a referida legislação em seu artigo 3º tópico XVI, os resíduos sólidos são materiais, substâncias, objetos ou bens descartados que são resultantes de atividades humanas em sociedade. Ainda quanto à classificação, o artigo 13º considera quanto à origem, como resíduos domiciliares (originários de atividades domésticas em residências urbanas), os resíduos de limpeza urbana, os resíduos sólidos urbanos (que contemplam os resíduos residenciais e de limpeza pública), os resíduos industriais (gerados nos processos produtivos e instalações industriais), entre outros. Quanto à periculosidade podem ser classificados em resíduos perigosos, de “classe A-I”, àqueles que, em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com Lei, regulamento ou norma técnica, e resíduos não perigosos, de “classe B”, àqueles não enquadrados apresentam tais razões citadas aos resíduos perigosos (BRASIL, 2010).

Pode-se considerar que a quantidade de resíduos sólidos que é produzido pelas populações reflete-se da relação estabelecida não somente com o nível de riqueza, mas também é refletido na capacidade econômica para consumir, e nos valores e hábitos de vida, determinantes do grau de disposição para a concretização do consumo (GODECKE; NAIME; FIGUEIREDO, 2013). A população brasileira, em geral, geram cerca de $359 \text{ kg.habitante}^{-1}.\text{ano}^{-1}$ de resíduos sólidos urbanos (BRASIL, 2009).

O processo de reciclagem pode ser definido pela Lei 12.305 de 2010 como a transformação de resíduos que envolve a alteração de suas propriedades físico-químicas com vista a transformação em insumos ou novos produtos (BRASIL, 2010). Contudo a referida Lei, indica que antes disso a não geração ou minimização da geração e a reutilização têm prioridade.

Já a política dos 3 R's, que trata da redução, reutilização e reciclagem é importante, pois preconiza que a geração mínima deve ser priorizada através da alteração dos níveis e padrões de consumo. A reutilização e a reciclagem buscam maximizar o aproveitamento a partir do nível mínimo de geração de resíduo (BARTHOLOMEU; CAIXETA-FILHO, 2011).

2.3 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os polímeros são grandes moléculas formadas por monômeros que se unem quimicamente por meio de ligações covalentes. Os materiais poliméricos são utilizados pelo homem há muito tempo e podem ser classificados em homopolímeros ou heteropolímeros, fato dependente da sua formação, que ocorre com um ou mais tipo de monômeros. Polímeros sintéticos são conhecidos como plásticos e podem se originar de compostos orgânicos naturais (LINO, 2011; SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais são representados pela celulose, proteínas do leite, amido, lignina entre outros, sendo que há algum tempo são empregados em processos produtivos tendo em vista seu apelo sustentável, utilizados primeiramente como alimento e posteriormente como roupas, fontes de energia e tantas outras utilidades. Com a evolução da química, houve o progresso da utilização de polímeros com destaque para a preparação de materiais baseados em recursos renováveis, por meio da modificação química de polímeros naturais, que originaram os primeiros polímeros sintéticos (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Os polímeros compreendem os materiais comumente denominados de plásticos e borrachas. Muitos deles são compostos orgânicos que possuem sua química embasada no carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos,

com estruturas moleculares muito grandes, estes materiais tipicamente possuem baixas densidades e podem ser muito flexíveis (CALLISTER, 2008).

Os polímeros sintéticos podem ser classificados em termoplásticos, termofixos e elastômeros. Conforme a ABIPLAST (2014) termoplásticos são polímeros que não sofrem alterações na sua estrutura química durante o aquecimento/amolecimento e, portanto, novamente podem ser fundidos após o processo de resfriamento, estes são recicláveis e como exemplos citam-se o polietileno (PE), polipropileno (PP), cloreto de polivinila (PVC), poliamidas (PA), policarbonato (PC) e o politereftalato de etileno (PET), entre outros. Os polímeros termofixos são polímeros que ao serem aquecidos uma vez, modificam sua estrutura química e não podem ser fundidos novamente, como o poliuretano (alguns tipos são termofixos), o fenol-formaldeído (baquelite), a melamina-formaldeído, a resina poliéster, entre outras. Os polímeros elastômeros, conhecidos como borrachas, uma vez moldados não podem ser fundidos novamente, porém podem ser reaproveitados como cargas/enchimentos em outros produtos, como a borracha natural (látex) e as borrachas sintéticas (SBR) (ABIPLAST, 2014a).

O consumo de materiais poliméricos ocorre pela necessidade de substituição de outros tipos de materiais. Por apresentarem características químicas e mecânicas elevadas e baixo custo de produção, são amplamente empregados em diversos segmentos industriais, isso acarreta no aumento da quantidade de resíduos gerados. Para atender a questão da problemática ambiental sua reciclagem é essencial (ABIPLAST, 2014b; BANNACH *et al.*, 2011; FERREIRA; DA FONSECA; SARON, 2011).

A disponibilidade de um número cada vez maior de produtos químicos acessíveis e de baixo custo para a produção de materiais macromoleculares iniciou na década de 90 a “idade do plástico” a qual vivemos até hoje (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico, dentre os setores que mais consomem plásticos estão a construção civil (16%), alimentos e bebidas (16%) e o setor automobilístico (15%). A produção mundial de plástico em 2011 alcançou 280 milhões de toneladas, sendo que o Brasil produz cerca de 2% desse total. Entre os plásticos mais consumidos no Brasil estão os Polietilenos (PE), Policloreto de Vinila (PVC) e os Poliésteres (PET). Entre o amplo mercado de polímeros destaca-se o PET, polímero termoplástico da família dos poliésteres que

foi amplamente utilizado na indústria têxtil e atualmente é importante para o mercado de embalagens (ABIPLAST, 2014b).

Por fim, a reciclagem dos polímeros é muito importante, sendo classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. As duas primeiras consistem em uma reciclagem mecânica. A terciária é química e quaternária energética. No Brasil, a principal reciclagem praticada é a mecânica (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

2.4 POLITEREFTALATO DE ETILENO – PET

O PET é bastante utilizado na indústria têxtil, na produção de diversos tipos de tecidos, o qual desde os anos 40, é empregado como substituto do algodão. Posteriormente, o PET foi utilizado na indústria de embalagens, sendo que as primeiras surgiram nos Estados Unidos e chegaram ao Brasil por volta de 1988 (ABIPLAST, 2014b).

Considerado um material pertencente à família dos poliésteres, que pode ser produzido pela polimerização de um ácido dicarboxílico e um glicol ou um bifenol com a utilização de água (DANTAS, 2011), a estrutura molecular do monômero do PET apresenta anel aromático e é composta basicamente por ligações entre carbono e oxigênio conforme pode ser observada na figura 1.

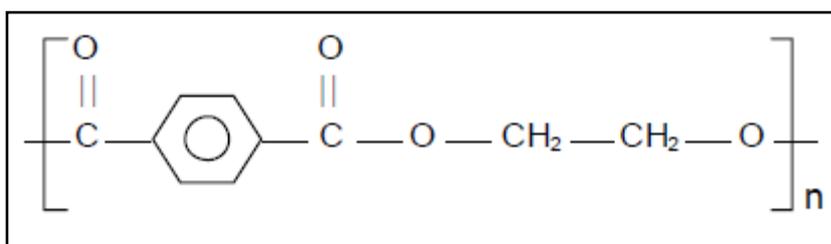


Figura 1 -Estrutura química do politereftalato de etileno (PET).
Fonte: (MANO; MENDES, 1999)

A produção industrial do PET pode ser realizada em duas ou três etapas, dependendo da sua aplicação, estas, podem ser a pré-polimerização, policondensação e polimerização no estado sólido (ROMÃO *et al.*, 2009)

A indústria de PET é dependente da indústria de petróleo, pois estes produtos são produzidos a partir da transformação de derivados da nafta petroquímica que são

o ácido tereftálico (PTA) e o monoetileno glicol (MEG). A polimerização ocorre por meio de reação entre estes conforme figura 2.

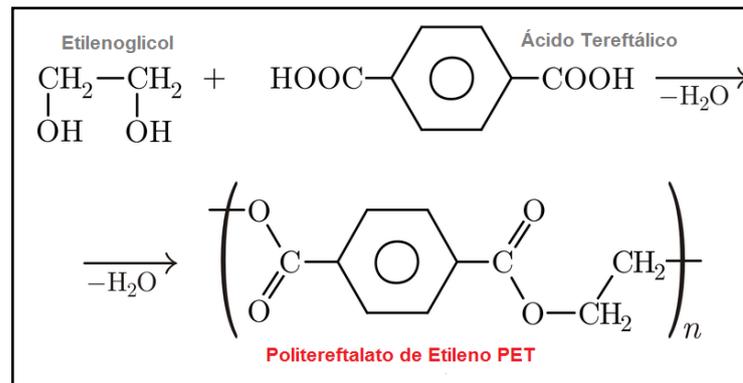


Figura 2 - Modelo de Reação química para a formação do PET.

Fonte: Adaptado de Dantas (2011).

Atualmente, devido ao desenvolvimento de novas tecnologias, são tantas aplicações para a reciclagem do PET que a indústria recicladora se tornou uma das mais fortes mundialmente. Nesse sentido, o Brasil é capaz de reciclar 21,2% dos plásticos descartados, um valor relativamente alto, quando comparado a média de reciclagem da União Europeia que é de 18,3% (ABIPET, 2012; JARDIM *et al.*, 2012).

Conforme a Associação Brasileira da Indústria do PET, em 2012 no Brasil 58,9% do PET foi reciclado, sendo 53% na região sudeste. Dos produtos reciclados 38% tem o destino final na indústria têxtil (ABIPLAST, 2014b).

No processo de reciclagem do PET é muito difícil diferenciar produtos contaminados dos não contaminados, com isso, é inevitável que haja problemas a longo prazo. Entretanto o PET pode ser combinado com diversos compostos a fim de se obter um melhoramento no produto final, com a formação de compósitos e as chamadas "blendas" (do inglês "*blend*") (ASSADI; COLIN; VERDU, 2004; CANETTI; BERTINI, 2007).

2.5 LIGNINA KRAFT (LK)

A Lignina Kraft (LK) é proveniente do processo Kraft de indústrias de papel e celulose que consiste em separar as fibras de celulose da lignina e resultana geração de um licor rico em sólidos e compostos orgânicos denominado licor negro. Dentro da indústria de papel e celulose, esse licor pode ser reaproveitado na etapa

de cozimento no qual é queimado junto aos cavacos de madeira, assim a indústria consegue agregar valor energético ao resíduo de lignina(DIAS, 2014; LINO, 2011).

A lignina é um dos biopolímeros³ predominantes em plantas junto com a celulose e hemicelulose. Está presente na construção da parede celular em um arranjo de escala nanométrica, com issoa complexidade da estrutura molecular da lignina torna seu isolamento e identificação um processo difícil.

O termo lignina é derivado do latim *lignume* significa madeira.Estima-se que está substância surgiu há 440 milhões de anos quando o grupo de plantas vasculares começaram a se desenvolver e um novo tipo de célula foi formada com característica alongada de espessura de parede celular de caráter hidrofóbico(GANDINI; BELGACEM, 2008; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008).

Segundo Gandini e Belgacem (2008), de acordo com a fonte vegetal e a tecnologia de deslignificação utilizada, pode-se encontrar uma grande variedade de estruturas e massas moleculares de lignina.Suas propriedades físico-químicas também variam de acordo com a sua origem, entretanto, todas as ligninas apresentam coloração marrom e são amorfas, e possuem temperatura de transição vítrea que varia de 70 a 170 °C dependendo da sua estrutura e peso molecular.

A lignina é uma estrutura que está presente na parede celular dos vegetais vasculares, pode desempenhar variadas funções: desde apresentar grande importância no transporte de água, nutrientes e metabólitos, até ser responsável pela resistência mecânica dos vegetais, provocando rigidez. Além disso, protege os tecidos contra o ataque de microrganismo (SILVA, F. S., 2014).

Tradicionalmente o objetivo de separar os componentes da madeira é associado à fabricação de papel, na qual as fibras de celulose são isoladas e a lignina dissolvida é utilizada como combustível que proporciona energia e recuperação dos catalisadores inorgânicos utilizados no processo. A lignina é a matriz amorfa constituinte da madeira, caracterizada por uma estrutura altamente irregular em comparação com a celulose.Varia do tipo de madeira e do processo de despolimerização(GANDINI; BELGACEM, 2008).

Utilizar fragmentos de lignina como macromônômeros para a síntese de polímeros se justifica, pois as indústrias produzem esse material em uma grande

³São polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis(BRITO et al., 2011).

quantidade, e uma pequena parte pode ser utilizada para produzir novos polímeros sem afetar a matriz energética industrial(GANDINI; BELGACEM, 2008).

A lignina está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos, é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, que pode ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil(SILVA, R. *et al.*, 2009).

A morfologia de uma estrutura de madeira é mostrada na figura 3 com base em seus três componentes básicos (Lignina, Hemicelulose e Celulose). A lamela média apresenta espessura de 0,5 a 2 μm e é composta basicamente de 70% de lignina associada a pequenas quantidades de hemicelulose, pectinas e celulose. A parede primária, com espessura de 30 a 100 nm, muitas vezes é difícil de ser distinguida da lamela média, e é composta de 50% de lignina hemicelulose e pectinas. A parede secundária é a parte principal das fibras vegetais, que tem como componente principal a celulose, e se divide em três camadas, sendo a S_1 a camada externa (100-200nm), S_2 a camada central (camada mais espessa, 0,5-8 μm), e S_3 a camada interna (70-100nm) situada próxima ao lúmen(GANDINI; BELGACEM, 2008).

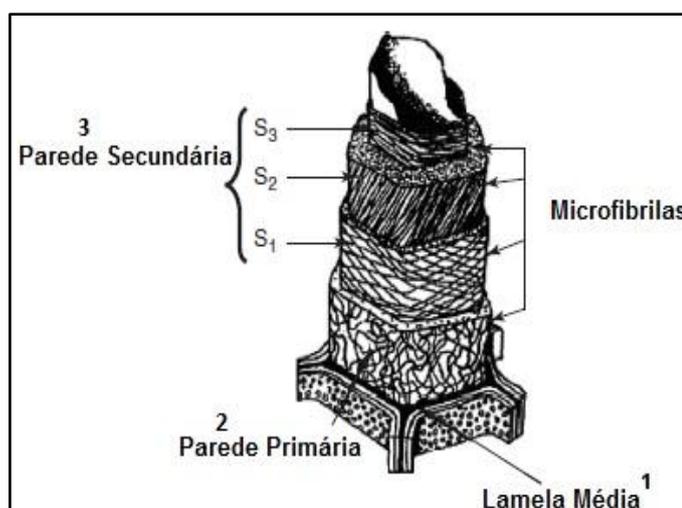


Figura 3 - Morfologia da madeira contendo os principais componentes.

Fonte: Gandini e Belgacem, 2008.

Considera-se que, em geral, a madeira possui cerca de 40-50% de celulose, seguido por 25-35% de hemicelulose, e cerca de 16-31% de lignina, estes percentuais variam conforme a madeira analisada(FROMM, 2013).

O processamento da madeira resulta em um excedente de lignina, que tem despertado interesse justamente pela grande quantidade desse material considerado passivo ambiental dentro da indústria (ASHBY; JONES, 2007).

A celulose predomina a composição da madeira, os polifenóis são componentes menos abundantes e podem apresentar variadas estruturas, quanto à lignina e hemicelulose a sua abundância e estrutura são dependentes da família da madeira, por exemplo, madeiras resinosas são mais ricas em lignina que madeiras não resinosas ou pouco resinosas(GANDINI; BELGACEM, 2008).

A estrutura da lignina é amplamente estudada, entretanto sabe-se que a polimerização é realizada através de enzimas e resultam em três alcoóis principais precursores, álcool transconiferílico (guaiacil), álcool trans-sinapílico (siringil) e álcool para-trans-cumarílico(p-hidroxifenil), como observado na figura 4, estes alcoóis podem estar presentes em quantidades diferentes que variam do tipo de lignina e diferem no grau de metoxilação nas posições C₃ e C₅ do anel aromático(BITTENCOURT, 2008; DIAS, 2014).

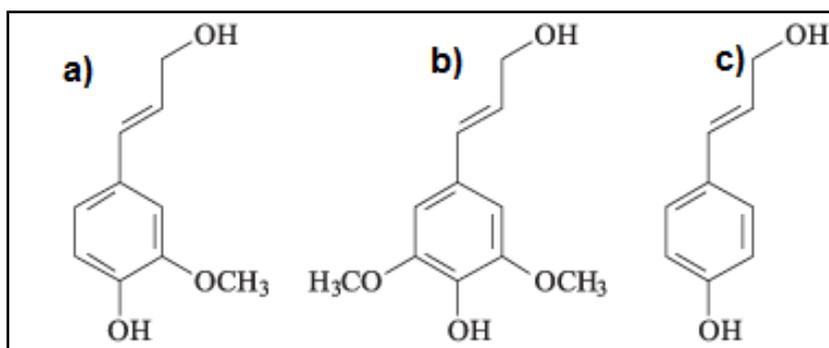


Figura 4—Copolímeros - Precursores primários da lignina a) Álcool transconiferílico, b) Álcool trans-sinapílico e c) Álcool para-trans-cumarílico
 Fonte:BITTENCOURT, 2008; DIAS, 2014.

Conforme a figura 4, os três principais monolignóis utilizados para sintetizar polímeros de lignina são formadas no citoplasma através da via do chiquimato que produz fenilalanina como intermediário chave. Os precursores finais da lignina são formados por meio de reações de desaminação, hidroxilação, redução e metilação(GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008).

Adler em 1977 propôs um esquema estrutural para a lignina de *Pinustaeda* com base em unidades monoméricas e suas ligações, compreendendo 16 unidades fenilpropânicas, e uma massa de aproximadamente 2 Kg/mol(BITTENCOURT, 2008), conforme figura 5.

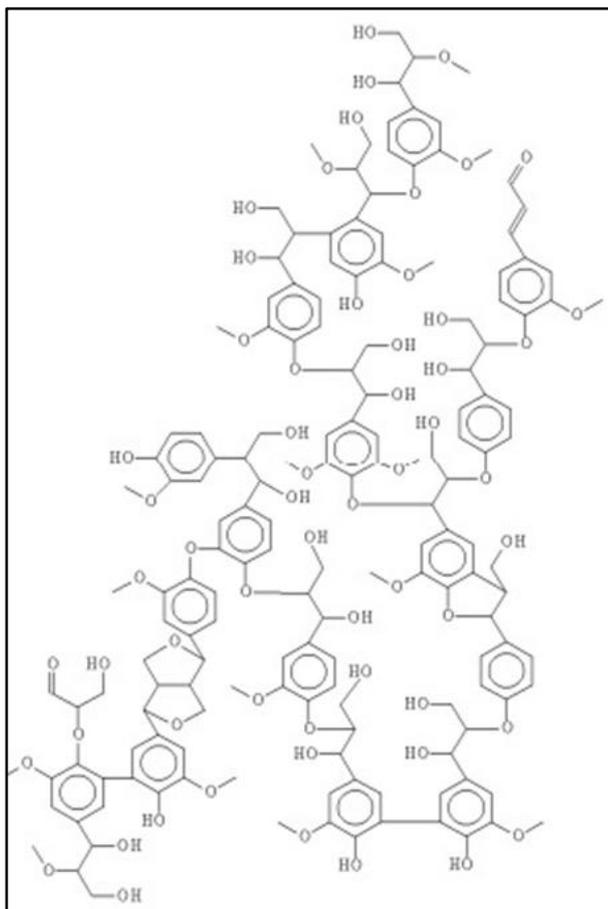


Figura 5 - Estrutura da Lignina proposta por Adler em 1977.
Fonte: (ADLER, 1977)apudBittencourt, (2008).

As propriedades da lignina podem ser melhoradas, com a modificação química da lignina, com vistas à redução da energia interfacial e melhorias na sua compatibilidade com outros materiais. No entanto, a modificação química pode apresentar um problema de viabilidade econômica, fato que afeta a exploração comercial desses materiais. As modificações se aplicam no caso do resultado cumprir um requisito tecnológico de alta prioridade, quando não há outra alternativa conhecida, ou porque as melhorias obtidas no produto final são notáveis ao ponto de justificar o custo adicional. Sendo assim, no caso de misturas físicas de ligninas com outros polímeros é importante ressaltar que o material resultante deve competir com o baixo preço de materiais poliméricos no mercado (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Segundo Gellerstedt e Henriksson (2008), em todos os processos de produção a lignina é estruturalmente modificada em comparação com a lignina nativa, bem como em plantas que estão em fase de crescimento, a lignina constitui parte das paredes celulares com ligações químicas para todos os polissacarídeos presentes. A utilização de lignina em conjunto com outros materiais inorgânicos e

orgânicos oferece propriedades únicas e torna possível obterem-se produtos com parâmetros muito interessantes e uma ampla gama de aplicações (CIESIELCZYK *et al.*, 2014).

O desenvolvimento de termoplásticos a base de lignina pode alterar suas propriedades quando ocorre a mistura com o polímero, considera-se que a lignina se torna miscível, ou seja, se mistura ao polímero por meio de reações exotérmicas, com isso a adição de lignina a materiais poliméricos pode trazer vantagens na sua utilização como a melhoria nas propriedades de tração, flexão e impacto (KADLA; KUBO, 2004; SAHOO; MISRA; MOHANTY, 2011).

2.6 BLENDA POLIMÉRICAS

Uma alternativa para a modificação do plástico é o desenvolvimento de blendas poliméricas por meio de processamento no estado fundido. Durante a preparação das blendas se incorporam os componentes poliméricos a fim de buscar o estado requerido. Dantas (2011) destaca que o estudo de blendas demonstra que pode haver um melhoramento nas propriedades dos polímeros.

A indústria agrega muito valor às blendas poliméricas, pois, estas permitem que se obtenham produtos sem a necessidade de síntese de novos polímeros. Também cumprem com o papel ambiental por ser uma forma de se realizar a reciclagem destes materiais (FERREIRA *et al.*, 2011).

O uso de blendas de PET é estudado a fim de desenvolver tecnologias para sua utilização. Nos últimos 10 anos, em resposta aos consumidores e à preocupação ambiental, esse tipo de material tem recebido destaque na fabricação de madeiras poliméricas, conhecidas comercialmente como "madeira plástica" (LEI, Y.; WU, 2012), que são empregadas com fins decorativos e até estruturais em substituição à madeira natural na indústria da construção civil.

Os estudos de blendas contendo lignina compreendem aspectos como o aumento da estabilidade ou miscibilidade de materiais poliméricos além de indicar aplicações que sejam economicamente viáveis para a indústria compreendendo também a questão ambiental (FERNANDES, 2005).

A incorporação de lignina ao PET é empregada para o desenvolvimento de blendas poliméricas, sendo alguns estudos evidenciam que há uma boa dispersão

das partículas de lignina no PET, além disso, há um aumento da cristalização demonstrando que a lignina interfere na estrutura molecular, essas modificações resultam em alterações nas características térmicas e mecânicas (CANETTI; BERTINI, 2007; PENG; LIU; CAO, 2015).

Para Kadla e Kubo (2004), o estudo de blendas poliméricas vem agregar valor à materiais, estes podem apresentar ótimas características térmicas e mecânicas. Os autores investigaram blendas de quatro tipos de polímeros com lignina em proporções de 100, 95, 87,5, 75, 25 e 0%, entre os polímeros estudados apenas o PET e o PEO apresentaram miscibilidade, o PVA e PP não foram totalmente miscíveis.

2.7 COMPÓSITOS DE MADEIRA PLÁSTICA (WPC's)

O estudo do aproveitamento de termoplásticos como WPC's (*wood plastic composite* ou "compósito de madeira plástica) apresentando ótimos resultados devido ao grande potencial que esses resíduos apresentam dado o seu elevado volume de geração e baixo custo de destinação (NAJAFI, 2013).

A tecnologia de WPC's apresenta desafios em relação ao seu processamento dada a baixa estabilidade térmica da celulose, sendo que a forma mais comum de processamento adotada em grande parte pela indústria da construção civil é a mistura de pó de madeira a algum polímero, com o intuito de melhorar sua estabilidade (CORREA, CARLOS ALBERTO *et al.*, 2003).

O ponto de fusão é um parâmetro essencial para a produção de WPC's, os materiais plásticos que podem derreter abaixo da temperatura de materiais lignocelulósicos (200°C) são indicados para a produção de WPC's, entretanto quando se trabalha com materiais pós-consumo estes podem apresentar aditivos que elevam o ponto de fusão (NAJAFI, 2013).

Nörnberg *et al.* (2014), trabalharam com filmes de WPC's e identificaram uma melhora nas características térmicas e mecânicas, foi realizado teste de biodegradação do compósito através de compostagem a uma temperatura de 60°C, após 180 dias o composto desintegrou-se fisicamente.

A extrusão para o processamento de WPC's é o método mais utilizado pelo fato de haver uma redução de custos com relação a outros métodos, esse processo

é muito difundido pela facilidade de se trabalhar com polímeros e se torna vantajoso que também a indústria de cerâmica utiliza aglutinante polimérico em sua matriz e o eliminam durante a queima (ASHBY; JONES, 2007).

Estudos na área de blendas e compósitos vem se mostrando promissores, Kadla e Kubo (2004) observaram a miscibilidade da lignina em PET, os autores ainda afirmaram que a temperatura de fusão do PET diminui com o aumento de lignina, Ashori e Nourbakhsh (2009) observaram que maiores concentrações de fibras na mistura de PEAD levavam a um decréscimo na tensão em torno de 75% por isso indicaram como solução o uso de um agente de acoplamento no caso Anidrido Maleico, Lei e Wu (2012) observaram a cristalinidade através de análise DSC de blendas de PET + Blendas microfibras em seu estudo constataram após a fusão e resfriamento a 10 °C/min que a temperatura de cristalização para o sistema foi de 199,3 °C, NÖRNBERG *et al.*, (2014) estudaram polímero com farelo de madeira e observaram melhora nas propriedades térmicas e mecânicas indicando mais resistência no material, entretanto ao submeter o compósito a um sistema de compostagem observaram que esse compósito era biodegradável a um curto período de tempo limitando a sua aplicação, e ao estudar polímero com farelo de madeira Lei, B. *et al.*, (2015) observou melhoria em todas as composições realizadas no módulo de tensão chegando até mesmo a 428 MPa na mistura em relação a 187 MPa apenas do polímero.

Na tabela 1 são apresentados detalhes dos estudos citados acima em relação aos polímeros utilizados e a técnica de preparo para confecção de WPC's, no qual satisfatório significa que os autores obtiveram uma melhoria das características térmicas e/ou mecânicas do compósito.

Tabela 1: Técnicas de fabricação de WPC's aplicadas por diferentes autores.

Autores	WPCs / Blendas	Técnica	Resultado
(KADLA; KUBO, 2004)	PEO/PET/PVA/PP + lignina	Extrusão	Satisfatório
(ASHORI; NOURBAKSH, 2009)	PEAD/PP + Jornal Velho	Mistura de Ar/Molde a Quente	Satisfatório
(LEI, Y.; WU, 2010;2012)	PEAD/PET/Blendas Microfibras	Extrusão	Satisfatório
(NÖRNBERG <i>et al.</i> , 2014)	Polipropileno + Farelo de Madeira + Anidrido Maleico	<i>Rheomix Haake OS</i> @140°C (Filmes)	Satisfatório Para Análises Térmicas e Mecânicas / Biodegradável
(LEI, B. <i>et al.</i> , 2015)	PP/Nitroto de Carbono grafítico / Farelo de Madeira	Extrusão	Satisfatório

Estudos na área de WPC's apresentam inúmeras aplicações para esses materiais, entretanto vale salientar algumas vantagens e desvantagens desse tipo de produção citadas na literatura. Como vantagens, destaca-se a resistência à umidade, resistência a pragas e mudanças climáticas, podem ser moldadas por extrusão, menor custo de manutenção em relação à madeira natural, material é reciclável e pode ser reprocessado, não precisam ser lixados e pintados, tem aparência similar e maior durabilidade em relação à madeira natural. Dentre as desvantagens cita-se o fato de, poucas empresas realizam o processamento de WPC's, relativamente poucos estudos acerca dessa tecnologia, alto investimento inicial para aquisição do produto, bem como, a utilização de polímeros pós-consumo, que pode trazer problemas com relação a sua estabilidade térmica e mecânica restringindo indicações para uso, ocorre à degradação quando exposta ao sol, perda de cor com o tempo e possuem menos rigidez que as peças de madeira (CORREA, CARLOS ALBERTO *et al.*, 2003; DE GUAMÁ *et al.*, 2008; MADEIRA, 2010; SCIENTIA, 2016).

2.8 CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS E BLENDA POLIMÉRICAS

A caracterização de compósitos e blendas poliméricas é fundamental para a análise de suas características intrínsecas e para a verificação da aplicabilidade do material estudado. Para tanto, as características mais importantes estudadas são a estabilidade térmica por meio de análises termogravimétricas (TGA), difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, propriedades de tração, e microscopia eletrônica de varredura, como apontam estudos relacionados (BENINI, 2011; CORREA, CARLOS A. *et al.*, 2003; GUIMARÃES; TANNOUS, 2014; PENG *et al.*, 2015; SILVEIRA *et al.*, 2009).

A TGA é uma técnica que avalia a perda de massa de uma amostra submetida a uma variação de temperatura. A TG fornece informações primordiais acerca da estabilidade térmica dos materiais, onde pode se obter a primeira derivada (DTG), que indica os máximos da variação de massa (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) tornou-se a análise térmica mais utilizada no estudo de materiais poliméricos (BANNACH *et al.*, 2011; CANETTI;

BERTINI, 2009; SILVA, F. S., 2014). Com essa análise pode-se observar transições de um material pela mudança no fluxo de calor. Nesta técnica a amostra e um material de referência são submetidos a uma mudança de temperatura precisamente programada e com a DSC pode-se observar eventos como a temperatura de transição vítrea (T_g), que é uma das transições mais importante em polímeros amorfos, caracterizada por uma mudança no coeficiente de expansão térmica, o movimento molecular praticamente cessa abaixo da T_g onde a forma amorfa se vitrifica (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002; WILLARD *et al.*, 1988).

A difração de raios-X é uma caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando campo em diversas áreas de conhecimento, sendo uma técnica muito utilizada, pois permite basicamente que o fóton do raio-X ao atingir o elétron do material se espalhe elasticamente sem perder a sua energia, mas mudando sua trajetória (SILVA, F. S., 2014). Os raios-X, possuem comprimentos de onda geralmente representados como unidade de Ângstrom (Å), estas são radiações eletromagnéticas e durante a difração, ocorre uma interação entre a radiação e a matéria, que possui uma carga eletrônica caracterizada por amostras cristalinas, assim, como essas estruturas se apresentam de forma organizada os raios irão refratar em espaços de tamanhos semelhantes (SALLUM, 2012).

A caracterização de polímeros por Espectroscopia no Infravermelho baseia-se no fato que toda molécula orgânica absorve energia eletromagnética em comprimentos de ondas específicos, de acordo com as ligações existentes entre os átomos que a constituem, o equipamento fornece um espectro no qual é possível observar os picos gerados nos comprimentos de onda que possibilitam a identificação de grupos funcionais (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002)

As propriedades de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento, o ensaio de tração é útil para a avaliação da qualidade dos materiais (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). A norma elaborada pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM – do Inglês *American Society for Testing and Materials*) D 638-10 (ASTM, 2010) considera que o ensaio de tração mecânica constitui-se da sujeição de um corpo de prova a um esforço que o alonga até ocorrer a ruptura, conforme a força é exercida é possível gerar alguns parâmetros, como a tensão máxima e/ou tensão no escoamento, deformações no escoamento e na ruptura e tenacidade, que são utilizados na confecção de um diagrama *stress-strain*,

o *stress* é à força aplicada por unidade de área e *strain* é a deformação (LOPES, 2013).

O módulo de Elasticidade (E) é a medida de rigidez de uma amostra fornecida com base no diagrama tensão *versus* deformação, este valor pode ser obtido com a divisão do valor da tensão aplicada pela deformação correspondente, na parte da curva onde existe linearidade. Assim é possível se observar na figura 6 essa relação, e considera-se ainda que, o valor do coeficiente angular da parte linear do gráfico diminui da condição 1 para a condição 4 (AKCELRUD, 2007).

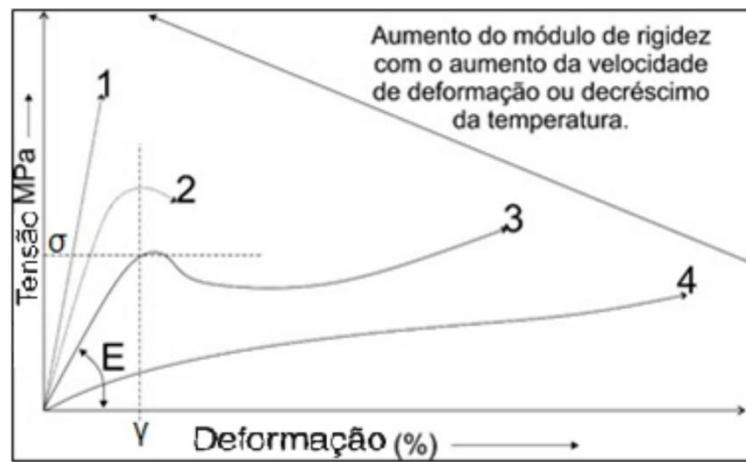


Figura 6 – Representação esquemática de um gráfico de tensão *versus* deformação.

Fonte: Akcelrud (2007).

Na condição 1 é possível verificar um material que apresenta ruptura com maior fragilidade em relação ao material expresso na curva 4. O material da curva 3 apresenta uma etapa dúctil de organização das moléculas. Ainda, o comportamento viscoelástico dos polímeros faz com que parâmetros, tais como tempo, temperatura e ambiente, afetem diretamente as propriedades destes (CANEVAROLO JR., 2006).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para realizar a varredura da superfície de determinada amostra, a qual é baseada na interação da matéria com os elétrons incidentes e a emissão de ondas ou partículas que fornecerão informações sobre as características da amostra como a topografia, por exemplo (DOS SANTOS, 2003).

3. OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo investigar o potencial de utilização de blendas de politereftalato de etileno (PET) com Lignina Kraft (LK), para obtenção de madeira sintética e similares a partir da extrusão desses dois resíduos, em diferentes teores.

Como objetivos específicos foi proposto, para oPET pré-consumo, Lignina e Blendas:

a) Caracterizar aos resíduos empregados no estudo por meio de análises térmica e mecânicas;

b) Avaliar as características físico-químicas da madeira sintética produzida por meio de:

- I. Análise Termogravimétrica (TGA);
- II. Análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- III. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR);
- IV. Ensaio de Tração Mecânica.
- V. Difração de Raio X (DRX)
- VI. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

c) Determinar a viabilidade do desenvolvimento da blenda.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

As amostras de PET, utilizadas nesse estudo foram provenientes de sobras da pré-forma e, pré-consumo, higienizadas com álcool etílico e água ultra-pura, secas em estufa a 40°C por 4 horas e moídas em um moinho de facas (CARVALHO, 2013).

A Lignina Kraft neste estudo foi obtida por meio da purificação do licor negro da indústria de papel e celulose Trombini, proveniente da madeira de *Pinus*, possuindo 53% de sólidos em sua concentração.

4.2 MÉTODOS

A parte experimental do projeto constituiu-se na preparação e extrusão das misturas de PET com teores de 1,2,5 e 10% de LK (m/m). A contextualização das etapas da pesquisa pode ser observada no fluxograma representado na Figura 7.

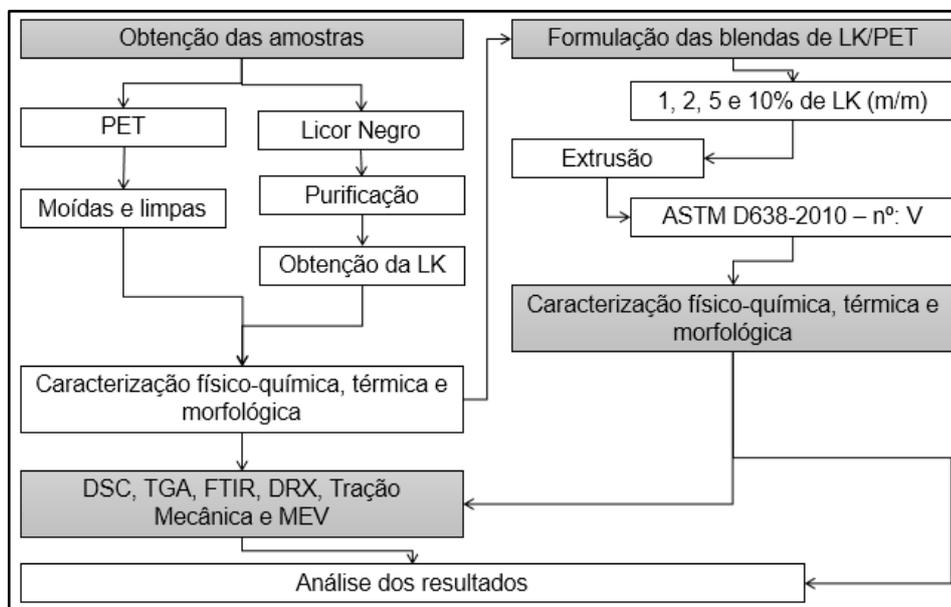


Figura 7 – Fluxograma com as etapas simplificadas da pesquisa.

4.2.1 Purificação da Lignina Kraft

Foram diluídos 200 mL do licor negro em 1L de água destilada, em seguida realizou-se a filtragem a vácuo para retirada de sólidos em suspensão. O licor foi acidificado com solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) até pH 2,0 em seguida realizou-se a centrifugação. O sobrenadante foi retirado e o resultante dissolvido em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) e acidificado novamente. Esse processo foi realizado por três vezes. Em seguida secou-se a amostra a 65°C por 24 horas. A lignina foi moída em gral pistilo, lavada com água destilada e seca novamente a 65°C (BITTENCOURT, 2008).

4.2.3 Caracterização do PET e Lignina Kraft

O PET e a LK foram caracterizados através de análises térmica e mecânicas, os parâmetros analisados foram DSC, TGA, FTIR, DRX, Tração Mecânica e MEV.

4.2.4 Blendas PET/Lignina Kraft

A mistura foi realizada de forma mecânica utilizando o PET moído em forma de um pó fino e a LK purificada – Figura 8. As concentrações para as misturas foram de 1, 2, 5 e 10% e massa de lignina com relação a blenda.

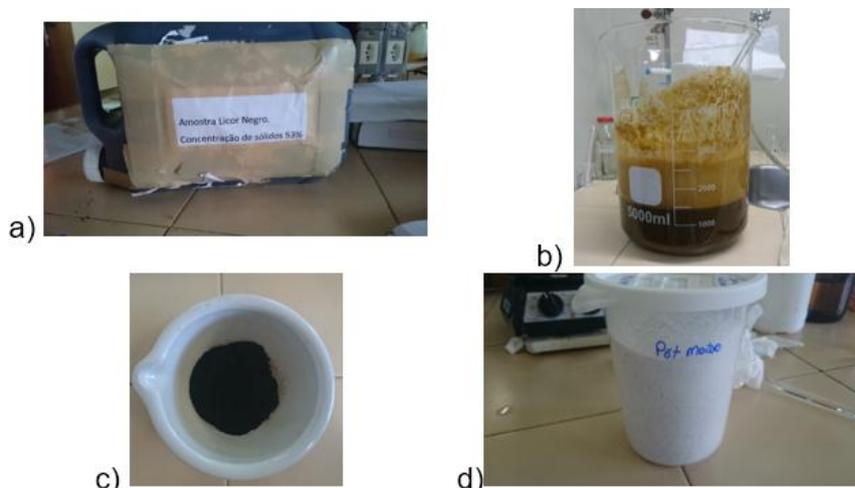


Figura 8 – a) Amostra de Licor Negro, b) obtenção da lignina Kraft, c) amostra de lignina kraft seca, d) amostra de PET moído;

4.2.5 Extrusão das blendas de PET/LK

A extrusão foi realizada em uma extrusora de bancada AX 16/26 – AX Plásticos – Figura 9, usando injetora para corpos de prova como linha de frente, as temperaturas para extrusão são apresentadas na Tabela 2, definidas com base na literatura e recomendações do fabricante.

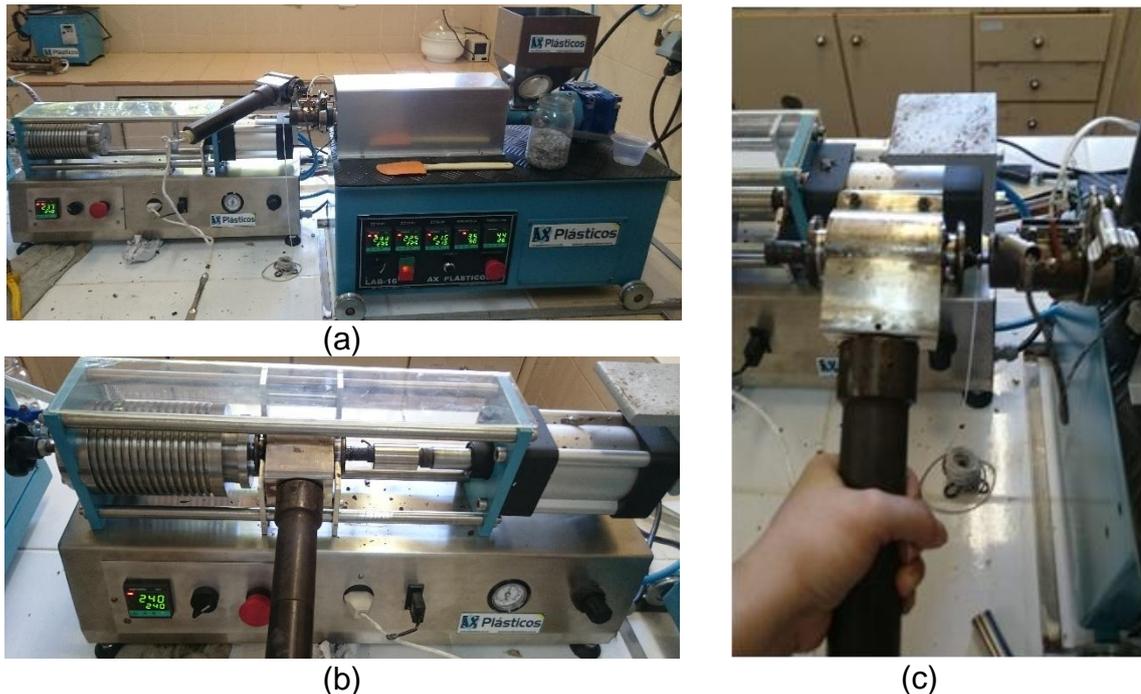


Figura 9 - Extrusora utilizada pra a confecção dos corpos de prova a) estação de mistura com os tempos definidos b) injeção dos corpos de prova c) recarga do equipamento de injeção dos corpos de prova.

Tabela 2 - Condições para Extrusão das Misturas PET/LK.

Área de aquecimento	T °C
Zona 1	215
Zona 2	225
Zona 3	235

A rotação foi mantida a 25 rpm durante a extrusão e o material foi injetado no molde (Figura 9.b) conforme a norma ASTM D-638 V.(Figura 10)(ASTM, 2010).



Figura 10 - Molde utilizado para confecção dos corpos de prova segundo ASTM D-638.

4.2.6 Análise Termogravimétrica e a Calorimetria Exploratória Diferencial

As amostras de PET, Lignina Kraft e respectivas blendas, foram submetidas à Termogravimetria (TG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizando porta amostras de Platina, contendo aproximadamente 6,0 mg do material, submetidas a uma variação de temperatura de 50 até 600°C, e razão de aquecimento (β) de 10°C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 20 mL min⁻¹. O equipamento utilizado foi o STA6000 da PerkinElmer.

4.2.7 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX do PET e das blendas, foram realizadas no laboratório da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), em um difratômetro Panalytical, modelo Empyrean – Figura 11, operado com tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e radiação monocromática CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas de raios X foram obtidos a temperaturas de 100 e 140°C e a varredura foi realizada com 2θ variando de 5° a 40°.



Figura 11 - Difratorômetro Panalytical, modelo Empyrean (UNILA, 2016);

4.2.8 Espectrometria de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os estudos de espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizados no PET, na lignina e nas blendas, em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100, no modo refletância total atenuada (ATR). Todas as amostras foram analisadas na faixa espectral entre 4000 a 600 cm^{-1} , com acumulação de 16 varreduras e com resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.9 Ensaio de Tração Mecânica

Para o ensaio de tração, realizado com as blendas, foi utilizado um texturômetro modelo TA.HD.- plus - Stable Micro Systems (Figura 12). A razão de tração utilizada nos corpos de prova foi de 5 mm/s até o rompimento da amostra, os grampos foram dispostos a uma distância de $25,4\text{ mm}$ entre ambos conforme a norma ASTM D-638V. Os resultados do módulo de Young e da tensão de estiramento foram obtidos através da análise da curva Tensão versus Estiramento.



Figura 12 -Texturômetro utilizado no estudo.

4.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas em um microscópio da marca Philips/FEI, modelo: Quanta 200. As amostras de lignina e das blendas foram fraturadas e recobertas em um equipamento de “Sputtering BAL-TEC”, modelo: SCD 050 sputer coater, que a recobriu-se por 98 segundos de deposição de ouro, formando uma camada com aproximadamente 15nm de espessura de ouro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PET E DA LK

As amostras de PET e de LigninaKraft foram caracterizadas inicialmente por DSC. Na figura 13 é possível observar o gráfico da DSC do PET, inicialmente observa-se a 124,5°C uma pré cristalização característica de polímeros semicristalinos como o PET, enquanto a fusão do material ocorre em cerca de 250°C, esses valores corroboram com outros estudos da área (CANETTI; BERTINI, 2009; ROMÃO *et al.*, 2009).

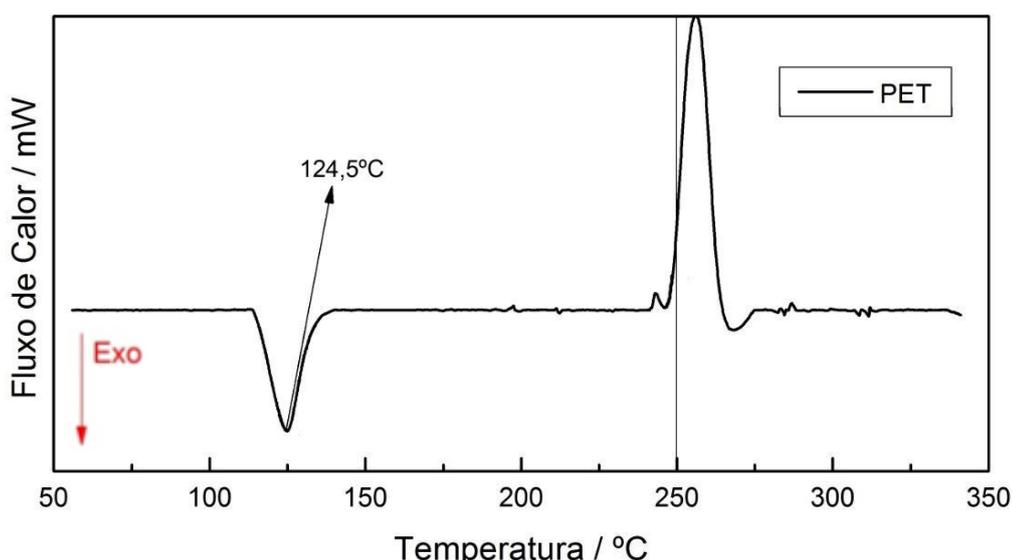


Figura 13 – DSC para o PET virgem transparente.

Na figura 13 é possível observar as curvas de DTG e DSC para a LK, constata-se que a mesma não apresenta um pico de degradação específico, esse comportamento poder ser justificado pelo fato da LK ter uma estrutura muito complexa, seus compostos podem degradar em temperaturas diferentes.

Pode-se observar que o máximo da degradação ocorre próximo a 400°C, já no termograma que apresenta a curva DSC é possível observar dois picos de caráter exotérmicos o primeiro na faixa de 225°C que pode indicar o início da decomposição térmica da lignina e o segundo próximo a 300°C.

Observa ainda, por meio do gráfico 14, que na curva da TG/dTG ocorre um primeiro estágio no qual a lignina apresentou uma pequena perda de massa, da

temperatura ambiente até 100 °C, decorrente da perda de umidade adsorvida em sua superfície, um segundo estágio pode ser identificado como a queima de materiais voláteis, iniciando em torno de 200°C, com a degradação térmica da lignina, ao final da curva, por volta de 400°C observa-se a redução acentuada de massa e somente a presença da massa residual carbonizada.

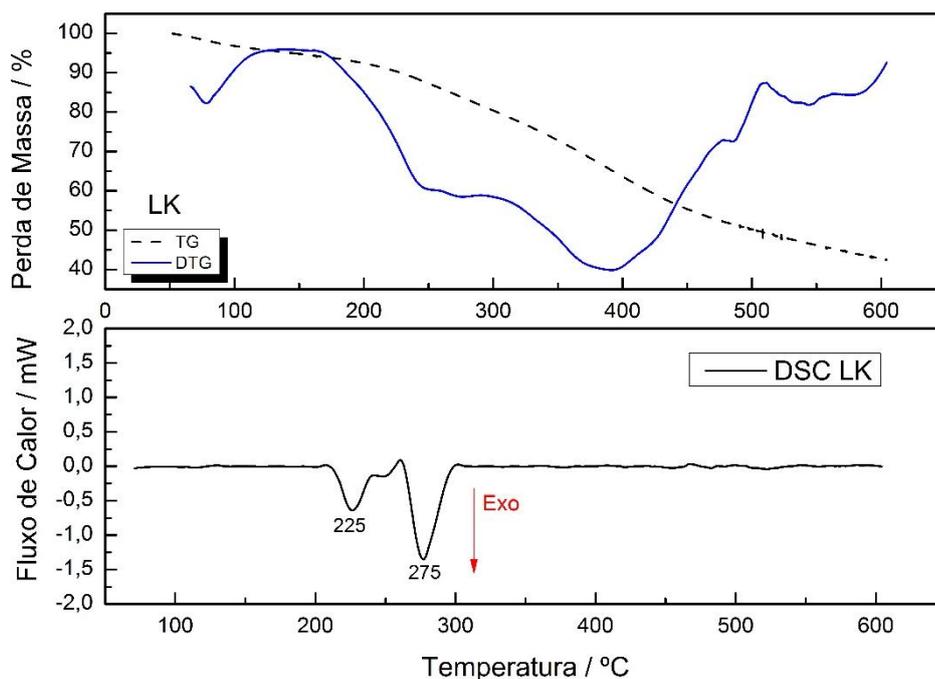


Figura 14 - TG/DTG e DSC da LK purificada.

Considera-se que os picos exotérmicos (figura 14), podem estar relacionados ainda a variação da massa molar das diferentes ligninas que podem ser encontradas no resíduo de lignina kraft. Ainda, conforme Silva (2014) a ampla faixa de degradação térmica da lignina pode ser justificada pela existência de diferentes grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, fato que fornece diferentes estabilidades térmicas, ainda para que seja possível precisar qual material está sendo degradado nas determinadas faixas de temperatura sugere-se a utilização de uma análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massas (SILVA, F. S., 2014).

As amostras de PET e LK foram submetidas a caracterização por FTIR, na figura 15 é possível observar o espectro para a amostra de PET.

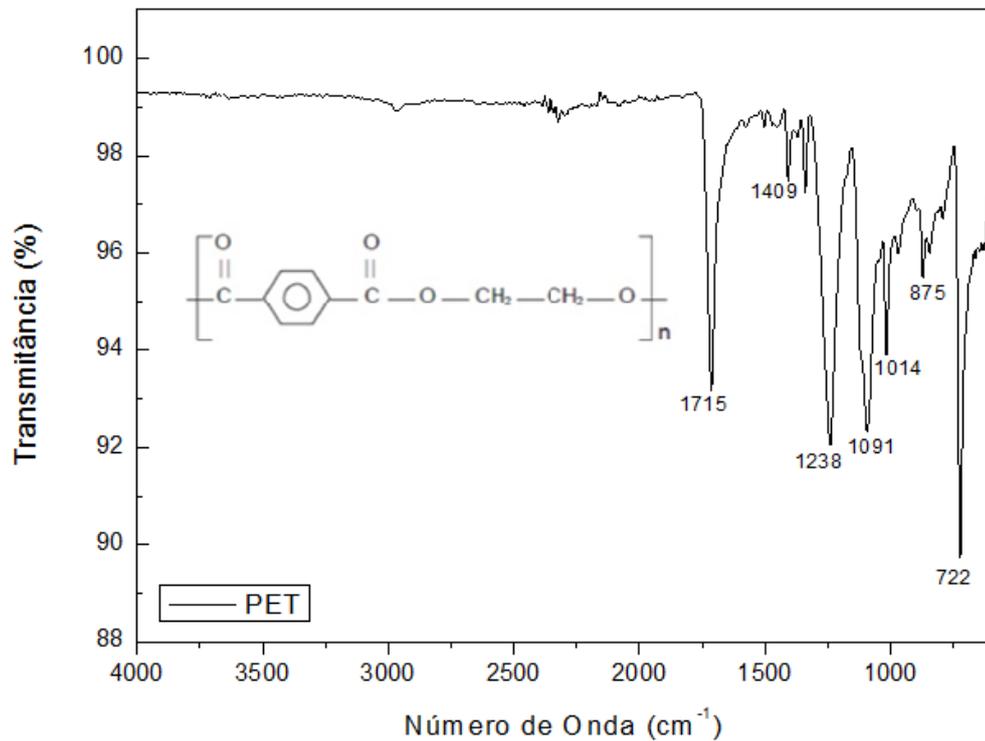


Figura 15 - Espectro FTIR PET com bandas características.

Observa-se que o PET, este apresentou bandas de deformações axiais típicas nas regiões de 2900 cm⁻¹ para grupo C-H, 1715 cm⁻¹ para grupo C=O, 1238 cm⁻¹ para o grupo (C=O)-O, 722 cm⁻¹ deformações (C=C)-H fora do plano (KOSCHEVIC, 2015; VANINI *et al.*, 2013).

A lignina foi submetida a análise de FTIR. Os espectros FTIR da LK apresentados na figura 16 e 17.

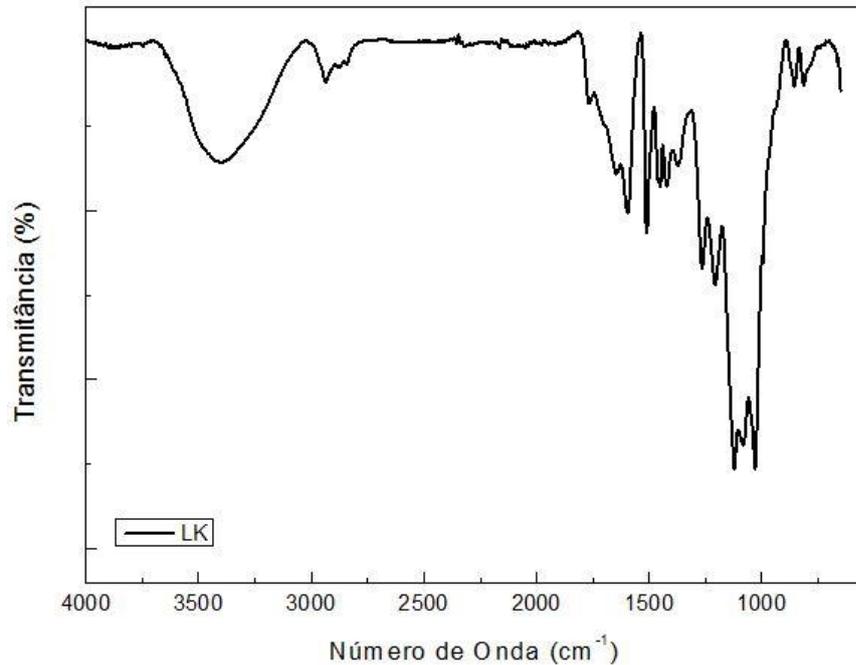


Figura 16 - Espectro FTIR LK.

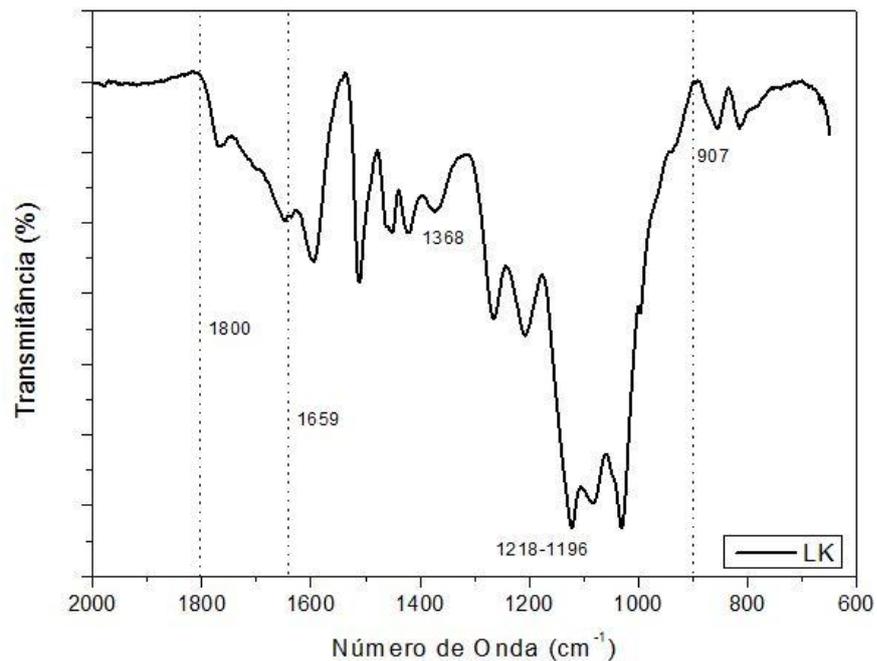


Figura 17 - Espectro FTIR LK, faixa 2000 a 600 cm⁻¹.

Por meio da FTIR (Figura 15 e 16), é possível observar que as bandas aproximadamente a partir de 1400 a 1600 cm⁻¹ são características do esqueletoaromático da lignina, ainda, o sinal em torno de 1300cm⁻¹ é característico de siringila e em torno de 800cm⁻¹ de p-hidroxifenila (SILVA, F. S., 2014).

A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, que pode ser classificada como um polifenol, constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e

metoxila como substituintes no grupo fenil, as ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras (SILVA, R. *et al.*, 2009).

A microscopia eletrônica de varredura da amostra de lignina pode ser observada na figura 18. A estrutura da lignina, apresenta uma morfologia totalmente irregular, com uma aparência rugosa, sendo observáveis algumas falhas e por meio das imagens pressupõe-se onde que pode ocorrer um bom acoplamento na estrutura polimérica do PET para a formação das blendas.

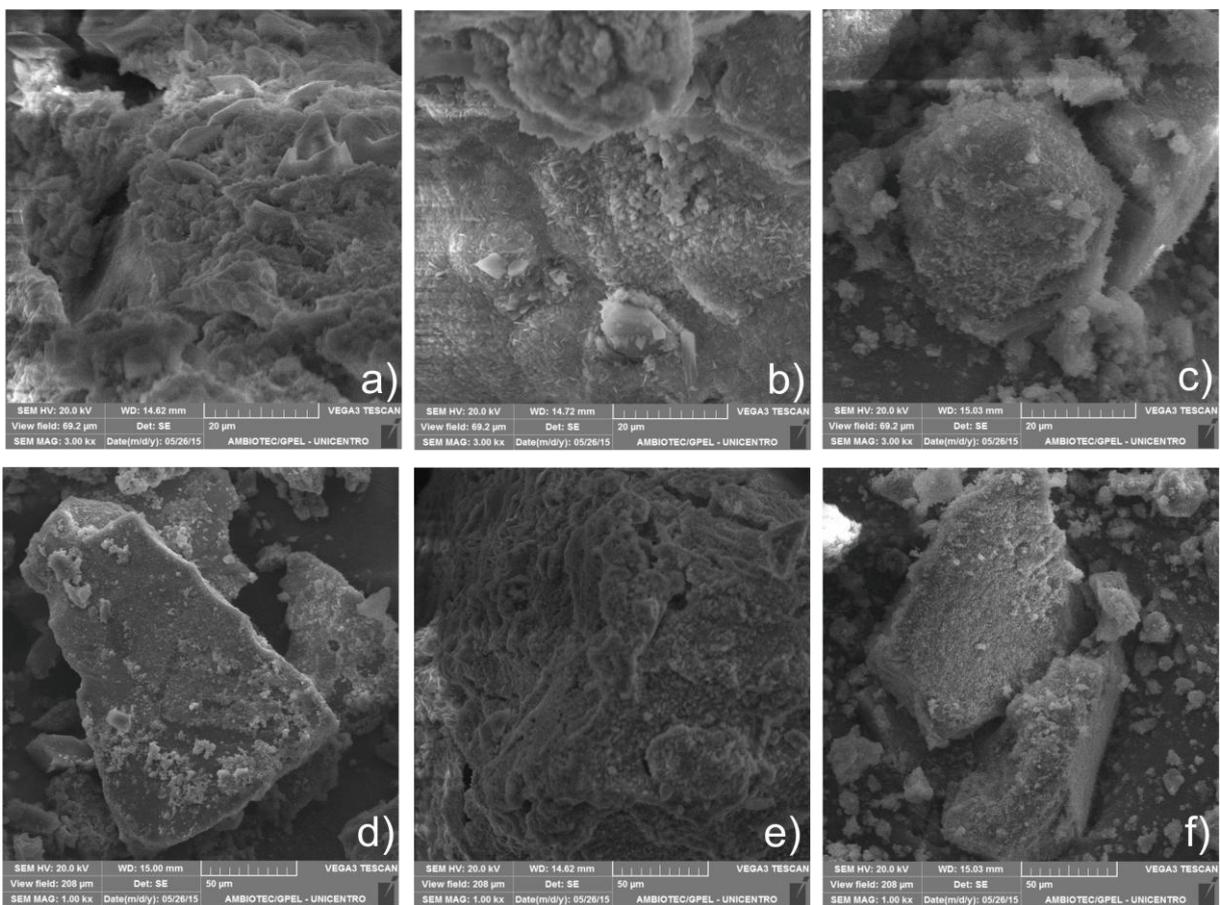


Figura 18 – Microscopias eletrônicas de varredura da lignina, a), b) e c) 20µm, d) e), e f) 50µm de ampliação. As microfotografias evidenciam a rugosidade da estrutura da lignina.

5.2 ANÁLISES TÉRMICAS DAS BLENIDAS

As amostras extrudadas (lignina + PET) (figura 19) foram submetidas à análise de DSC e a linha base feita pelo software *Origin*®. Observou-se um efeito mais acentuado em relação à pré-cristalização e fusão do PET, o teor de lignina empregado na blenda levou a temperatura pré cristalização e fusão a ocorrer antes do observado apenas no PET. Pela curva DSC da Figura 19 observa-se que a pré-cristalização ocorre em temperaturas menores e com um intervalo menor com a presença de LK. Acredita-se que isso ocorre, pois, a LK facilita a cristalização do polímero devido a sua estrutura semelhante a do PET que leva à interação favorável da mesma com as cadeias poliméricas do PET.

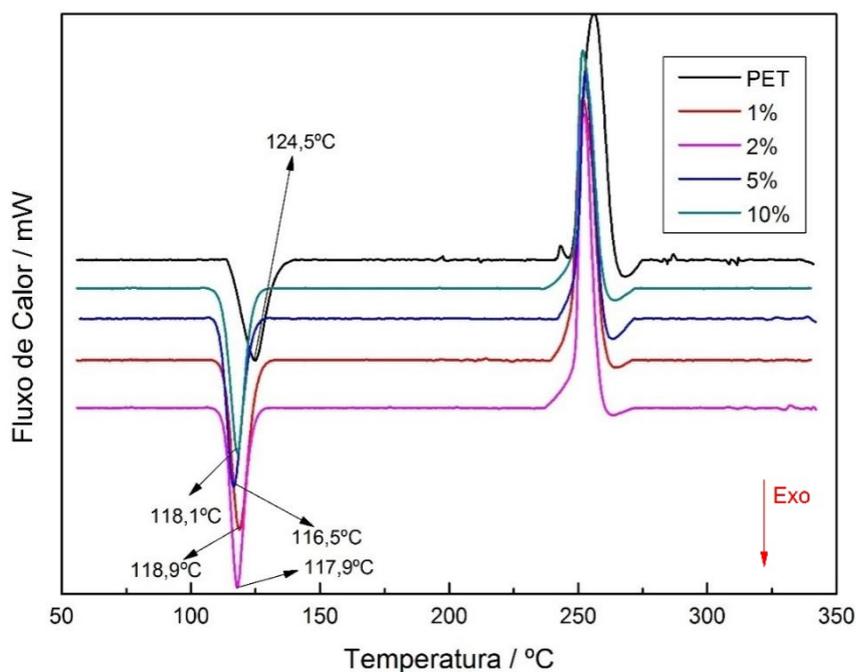


Figura 19 - Termograma DSC para amostra de PET e blends.

Em relação ao ponto de fusão os valores encontrados não apresentaram grande variação se mantendo sempre próximo a 250 °C. Ao estudar compósitos de PET com lignina, Canetti e Bertini (2007) encontraram valores para o ponto de fusão em torno de 230 °C, entretanto esses valores se modificam quando de um prévio tratamento térmico da amostra como a extrusão e resfriamento rápido do material a fim de se evitar a degradação termo oxidativa.

Na tabela 3 observa-se as temperaturas nas quais ocorrem o máximo das transições e as energias envolvidas nos processos, para as temperaturas de pré-cristalização e fusão. Fica claro que as energias envolvidas no processo de pré-cristalização são mais intensas para as blendas poliméricas demonstrando um processo mais intenso o que ocasionaria uma maior cristalinidade para sistema, ou seja, a inserção da lignina na blenda mesmo que em pequenas quantidades modifica sua cristalinidade, já com um percentual maior de lignina (10%) pode deixar impurezas na blenda afetando a energia envolvida na temperatura de fusão facilitando a redução dessa temperatura.

Tabela 3 - Valores de energia e temperaturas para os processos energéticos observados.

AMOSTRA	T_{cris} (°C)	ΔH_{cris} (J/g)	T_{dec} (°C)	ΔH_{dec} (J/g)
PET	124,93	-19,10	256,11	55,60
PET/LK 1%	118,00	-21,26	251,86	30,18
PET/LK 2%	117,97	-21,88	252,28	33,93
PET/LK 5%	116,52	-22,43	252,78	29,66
PET/LK10%	117,95	-22,83	251,74	30,84

A TGA demonstra que há pouca variação de degradação da amostra em relação a inserção de lignina, como pode ser visto na figura 20. Os compostos que apresentam lignina tiveram um início de degradação mais tardio, entretanto em temperaturas a partir de 450 °C apresentavam uma massa residual maior do que o PET. Isso ocorre pelo fato dos compostos aromáticos degradarem acima dessa temperatura bem como a LK ainda pode apresentar residuais.

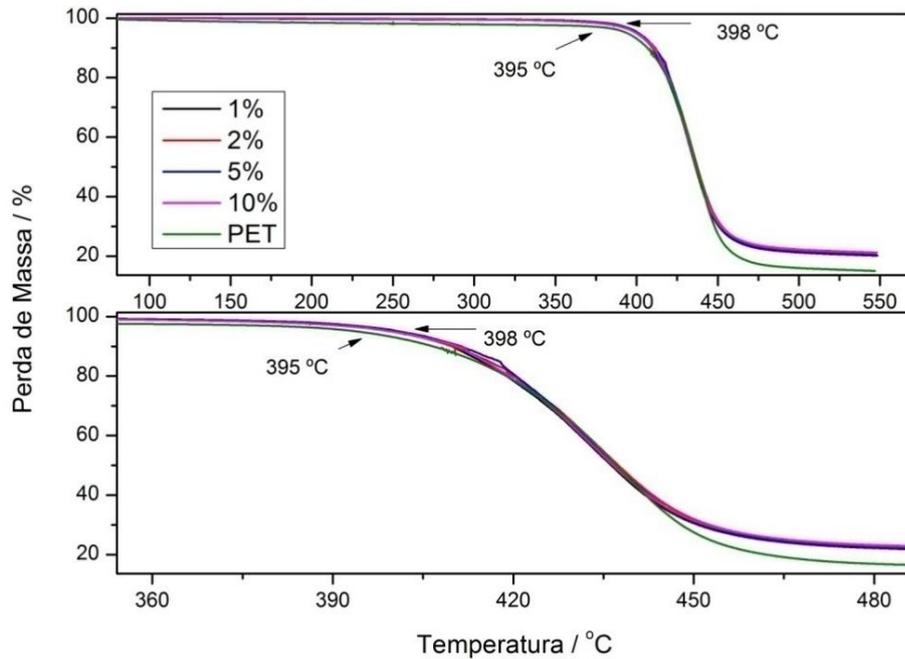


Figura 20 - TG amostras das misturas de PET/LK e PET

Na figura 21 é possível observar a TG e a dTG das amostras de PET e LK 1%, na qual se apresenta os máximos de degradação, e concluir que a adição de lignina em misturas de PET mantém a temperatura de degradação muito próxima.

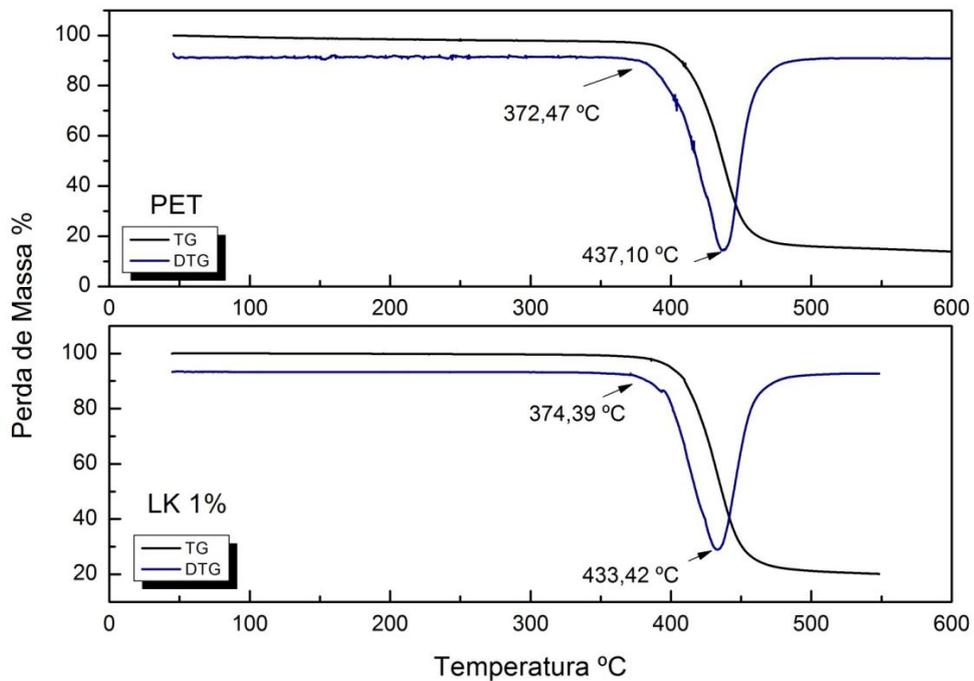


Figura 21 - TG e DTG PET e PET/LK 1%.

A partir do gráfico gerado é possível calcular o valor de p , referente ao parâmetro de homogeneidade da amostra, por meio da equação 1.

$$P = \frac{S}{\Delta T_{1/2}} \quad \text{Eq. 1}$$

Equação 1: Cálculo de homogeneidade da amostra.

Onde: S é a área total do pico, P é o Parâmetro de homogeneidade, e $\Delta T_{1/2}$ é referente a variação de temperatura a meia altura do Pico. Os dados obtidos podem ser observados na tabela 4. O resultado mostra que a homogeneidade da amostra é semelhante à do PET, indicando uma possível boa compatibilidade entre os polímeros que constituem a blenda, o parâmetro foi realizado com a amostra de 1% pelo fato de menores concentrações apresentarem melhores resultados mecânicos e maior viabilidade para produção em escala laboratorial, as demais misturas apresentaram pouca variabilidade em relação ao parâmetro de homogeneidade.

Tabela 4 – Valores obtidos para o parâmetro de homogeneidade da amostra de PET LK 1%.

	dTG(S)	$\Delta T_{1/2}$	P
PET	88,72	33	2,68
PET/LK 1%	80,75	38	2,13

Semelhante ao resultado obtido, no estudo de Kadla e Kubo (2004) para blendas de PET/lignina sob outras condições, com proporções de lignina de até 80%, também consideram que os resultados de DSC mostraram uma mudança na pré-cristalização em virtude da mistura de lignina, considerado este, um indicativo de um sistema de interação específico, porém, quando comparado a outro material o poli (óxido de etileno) (PEO) este é relativamente fraco. A análise TG realizada por Kadla e Kubo (2004) também revelou um comportamento miscível da mistura de lignina com poli (óxido de etileno) (PEO) e PET.

5.3 CARACTERIZAÇÕES DE FTIR

A caracterização FTIR foi realizada com as misturas extrudadas, entre as misturas não foi possível observar diferenças significativas nos espectros, como pode ser visto na figura 22 que apresenta um comparativo entre o PET e as misturas com lignina a 10% e 2% (maior e segunda menor concentração). O fato do PET apresentar estrutura molecular semelhante a lignina dificulta na visualização das

modificações, entretanto alguns picos característicos da lignina foram identificados e estão dispostos na Tabela 4.

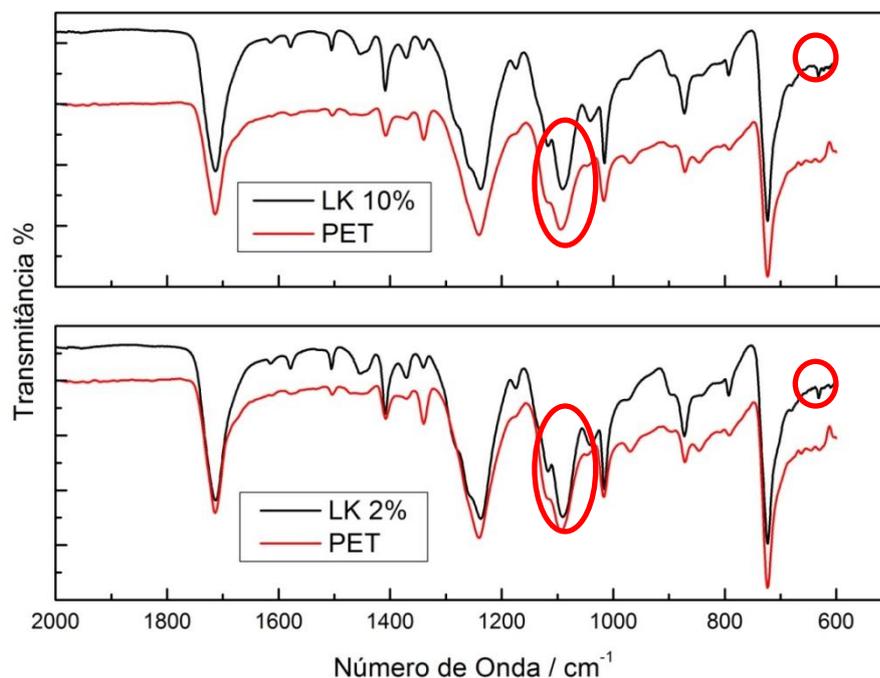


Figura 22 - Espectro FTIR comparativo do PET e misturas a 2% e 10%.

Tabela 5 - Bandas encontradas características da Lignina.

Posição cm^{-1}	Origem da Banda
1370-1365	Deformações C-H simétricas
1585-1580	Vibrações do anel conjugado com um grupo carbonila
1515-1505	Vibrações do anel aromático

Nas análises de FTIR não foi possível identificar bandas características dos precursores primários da lignina, isso pode ocorrer devido ao fato de se trabalhar com baixas concentrações de LK.

Nesse sentido, conforme o estudo de Kadla e Kubo (2004) constatou-se que o aumento da concentração de PET, nas blendas com lignina, pela análise de FTIR, não mostrou qualquer alteração substancial no padrão de ligações de hidrogênio, e ainda sem novas bandas em qualquer região de estiramento da hidroxila ou a região de alongamento da carbonila, isto pode ser devido ao fato de que a força de ligações de hidrogênio entre os dois polímeros se fraca e não se manifestarem uma alteração observável no espectro de FTIR, resultado semelhante ao observado neste estudo.

5.4 CARACTERIZAÇÃO POR DRX

Com intuito de verificar o efeito causado pela lignina na cristalinidade das blendas poliméricas foi realizada a Difração de Raios X em diferentes temperaturas, conforme a figura 22, onde se observa os difratogramas para as blendas poliméricas e PET antes da pré-cristalização (100°C) e após a transição (140°C).

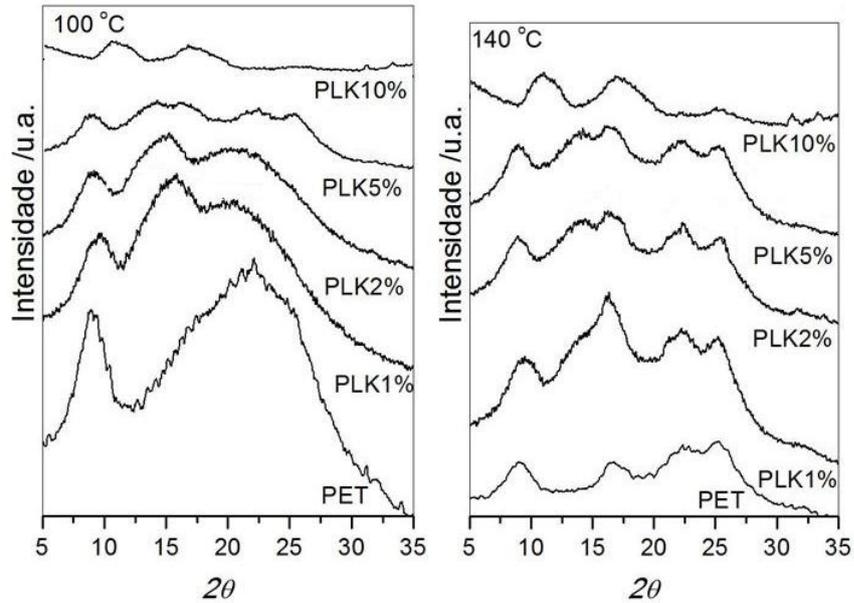
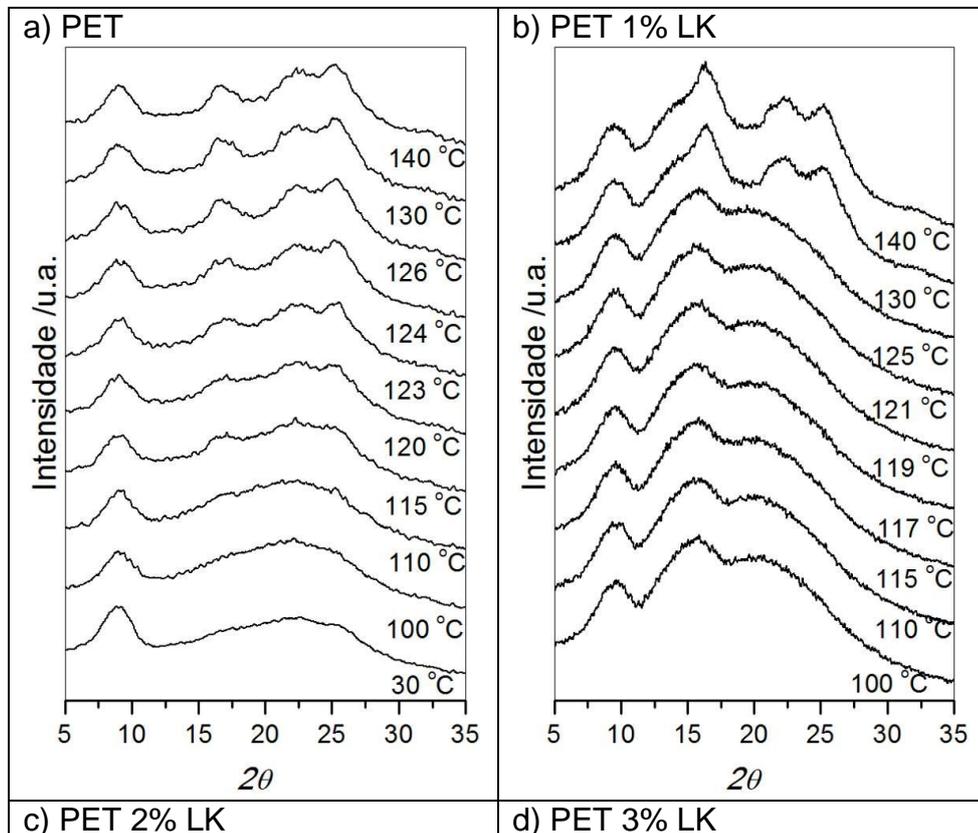


Figura 23 - Difratogramas para as blendas poliméricas PET/LK e PET em diferentes temperaturas.



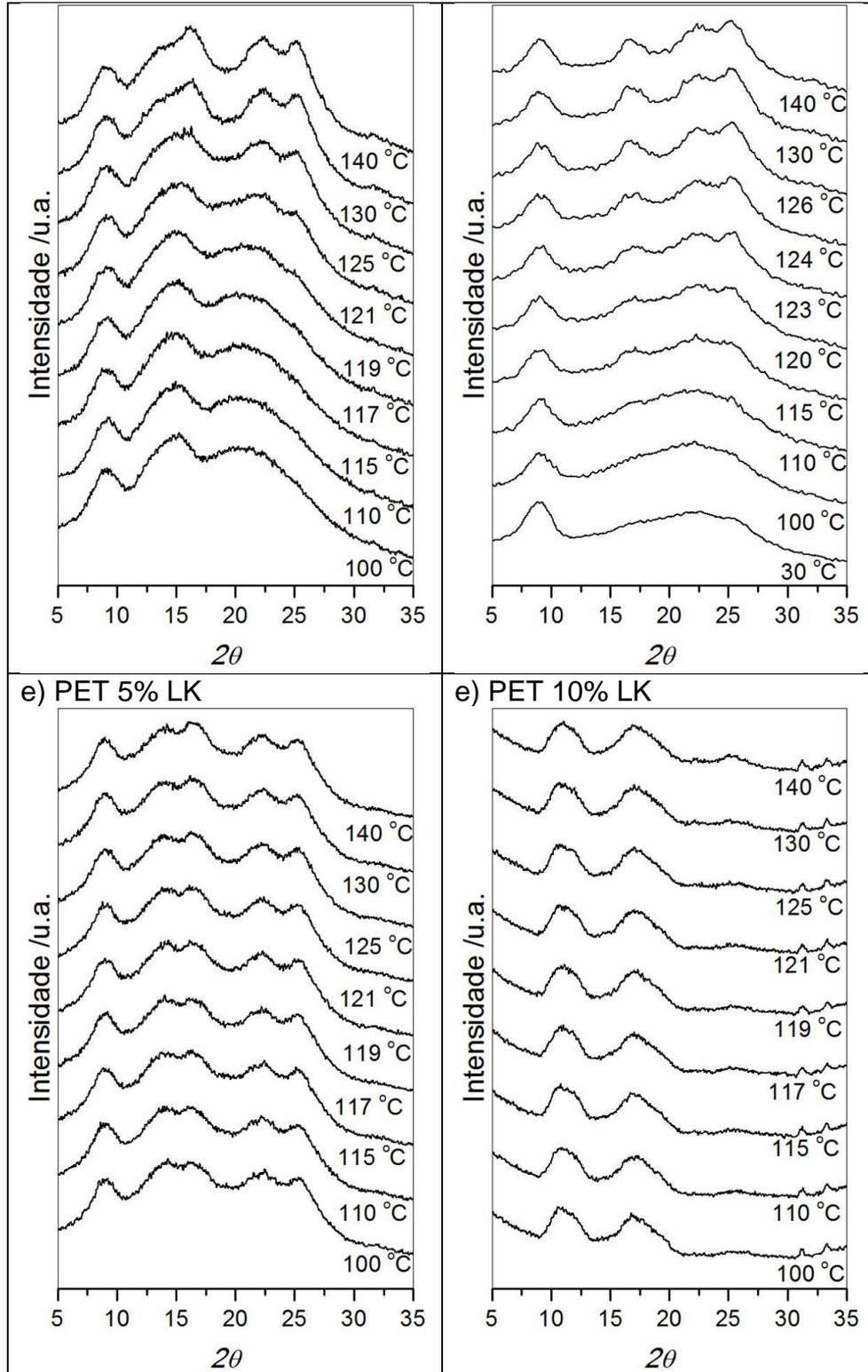


Figura 24 – Difratoogramas do PET e suas composições.

Ao observar os difratogramas com todas as misturas a 100 °C, nota-se que a presença de LK altera significativamente o perfil cristalino do PET e quando na composição de 10% em massa o perfil cristalino em nada se parece com o perfil cristalino do PET, assim constata-se que essa composição já causa a perda da

identidade do material. Com o aumento da temperatura (140 °C) observa-se o aumento característico da cristalinidade do sistema em especial para as blendas poliméricas, este é um indício que a LK atua ordenando as cadeias poliméricas e aumentando assim a cristalinidade do material, resultado que corrobora com os resultados encontrados nas análises térmica.

Os dados amostrados podem ser comparados aos obtidos por Canettie e Bertini (2007), no qual constatou-se que a presença de lignina no compósito PET/Lignina 80/20, promove uma alta cristalinidade nas amostras cristalizadas não isotérmicas, a cristalinidade do material é um parâmetro para se avaliar que há uma interação no sistema blendas/compósitos entretanto há a necessidade de que essa cristalinidade não seja excessiva, ou seja, é preciso dosar o composto através de análises mecânicas, um alto grau de cristalinidade pode fazer com que o material se torne mais frágil, que para madeira sintética não é interessante.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DE TRAÇÃO

Na figura 25 se observa os corpos de prova produzidos por meio da injeção de acordo com a ASTM D638-2010 (ASTM, 2010), nos quais já é possível perceber a diferença de coloração, assim, a partir da mistura de 1% de LK, a amostra adquire uma coloração marrom característica da lignina.

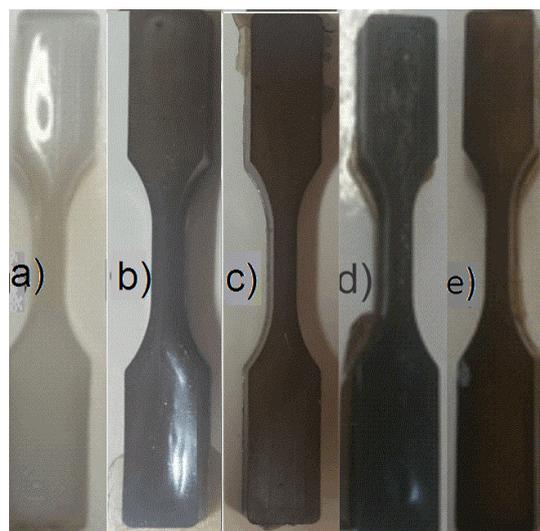


Figura 25 -Corpos de prova, a) PET, b)LK 1%, c) LK 2%, d)LK 5%, e) LK10%.

Foram produzidas cerca de 12 amostras de cada blenda para os ensaios de tração mecânica, totalizando 60 corpos de prova para esse ensaio.

Algumas curvas representativas do ensaio de tração mecânica, para cada blenda de PET/LK em 1 %, 2 %, 5% e 10 %, podem ser observadas na Figura 24.

Observa-se que o perfil da curva para o PET inicial, sem adição de lignina é heterogêneo, este apresentou uma ruptura em 109 MPa de tensão semelhante ao PET/LK 1, 2 e 5% enquanto a deformação suportada foi em torno de 65 %.

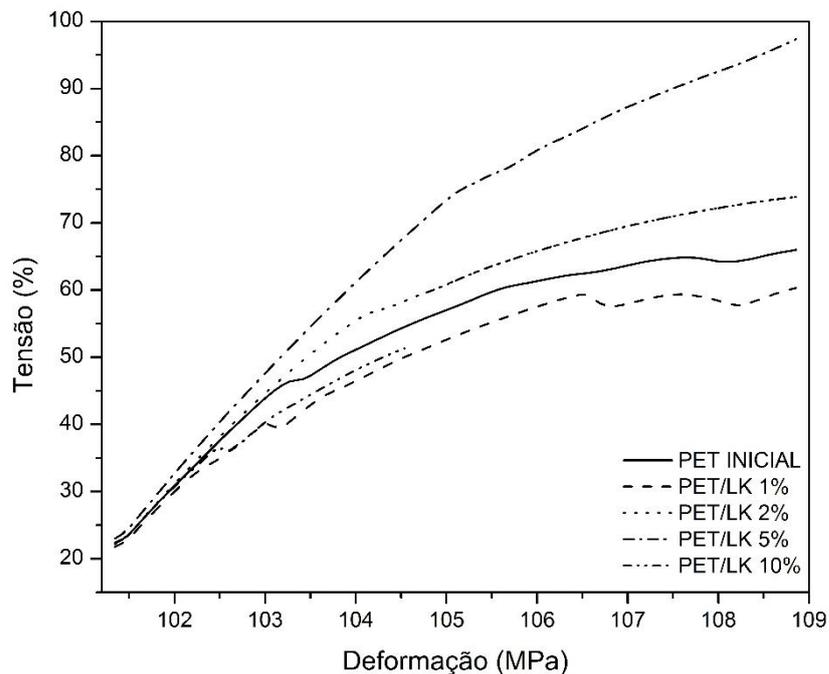


Figura 26 – Gráfico da análise de tração mecânica empregada para os corpos de prova das blendas PET/LK.

Em relação a amostra de 1% de LK a resistência a deformação submetida foi inferior ao PET, com 60%. Para a amostra de 2% de LK, a resistência a deformação submetida foi superior ao PET, com mais de 70 %. Para a amostra de 5% de LK a deformação suportada chegou a 100 %.

O PET 10% conforme ensaio de MEV mostrou-se quebradiço, esse fato pode ser observado constatando-se que a amostra rompeu em 104,5 MPa de tensão, dado inferior a todos as outras blendas.

Em relação ao ensaio de tração mecânica ainda foi possível calcular o Módulo de Young, ou de elasticidade das amostras. Os dados podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6–Módulo de Young das blendas de PET.

	Módulo de Young (GPa)	Desvio Padrão
PET	1,64	nc*
PET/LK1%	1,36	1,3
PET/LK2%	1,7	1,24
PET/LK5%	1,36	1,4
PET/LK10%	nc*	nc*

nc* = não calculado em virtude das condições da amostra;

Em termos gerais, observa-se conforme a Tabela 6 que a adição de lignina do PET altera as propriedades de tração e o módulo de elasticidade variou, contudo, ficaram próximos os valores amostrados. Em relação ao PET com adição de lignina apenas com 10%, para este não foi possível determinar o módulo de elasticidade em virtude do comportamento quebradiço das amostras.

Em seu estudo Milagres *et al.*, (2006) observou em compósitos de polipropileno e polietileno de baixa e alta densidade com madeira de eucalipto módulos de elasticidade de 2,2 GPa para madeira pura e variação de 2,1 a 1,4 GPa, sendo que valores próximos a 1,4 são formulações com maiores quantidades de polímero o que corrobora com os resultados desta pesquisa (MILAGRES *et al.*, 2006).

Destaca-se que, para outros estudos a lignina kraft pode ser eficiente e contribuir para melhoria as propriedades físicas emecânicas, no que se diz respeito à densidade, durabilidade mecânica, geração de finos e dureza na produção de pellets de eucalipto(PEREIRA *et al.*, 2016).

5.6 CARACTERIZAÇÃO DE MEV

Foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura com as amostras das blendas poliméricas especificamente com 2% e 10%, em virtude de serem a menor e a maior concentração.

As microscopias podem ser observadas nas figuras 27e 28. Observa-se na Figura 25, que para a blenda de PET/LK 2%, que a lignina encontra-se distribuída de maneira uniforme sobre a matriz de PET, sendo a blenda obtida extremamente compatível, o que pode ser observado devido à uniformidade das imagens, bem

como é possível observar que a lignina apresenta influência na interface, entre a carga e a matriz. Contudo, foi possível observar a presença de alguns defeitos como, bolhas vazias entre a lignina/matriz.

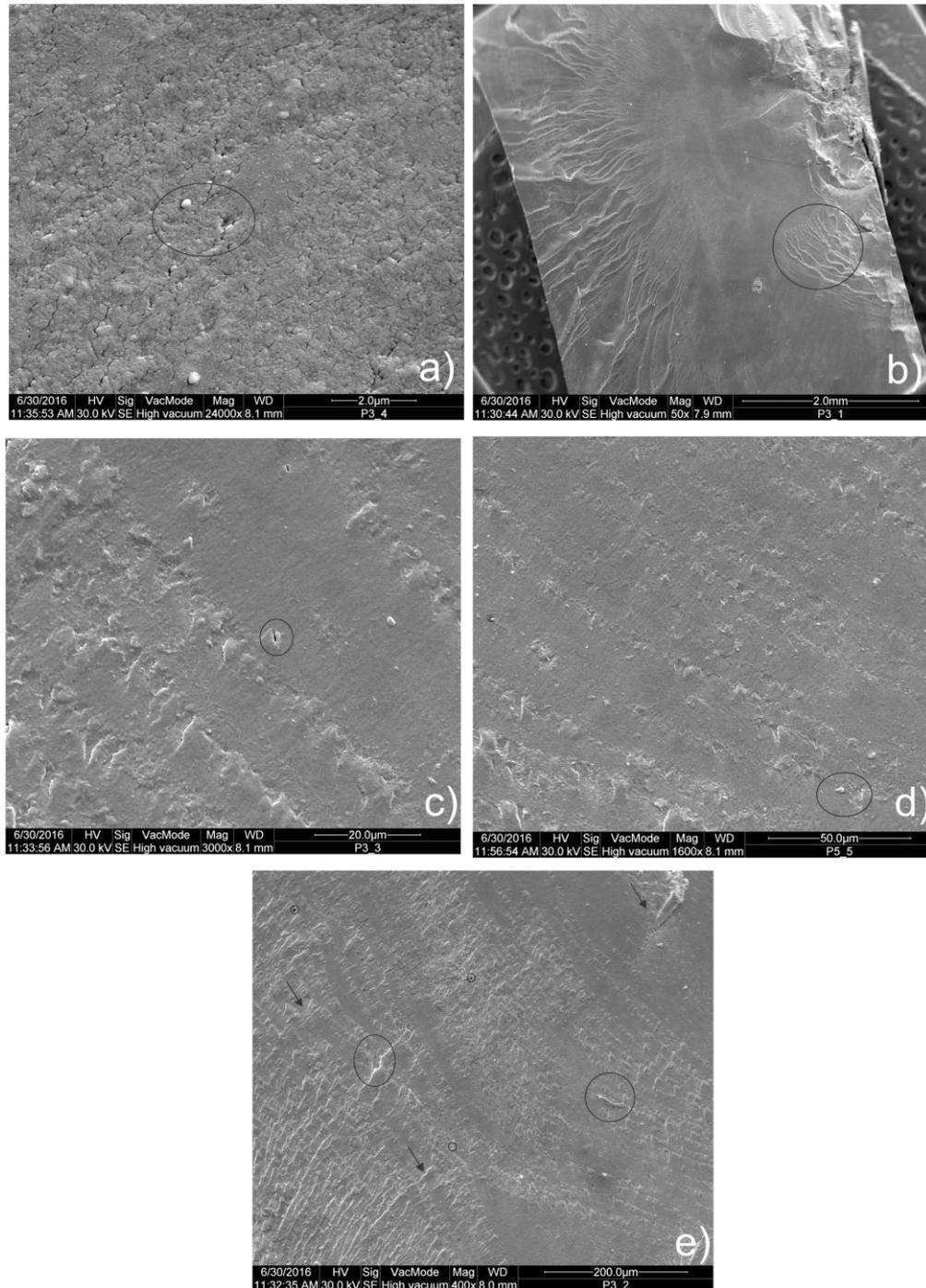


Figura 27 - Microscopias eletrônicas de varredura da blenda PET/LK 2%, a) 2 μm 2.400X, b) 2 mm 50X, c) 20 μm 3.000X, d) 50 μm 1.600X e e) 200 μm 400X de ampliação.

Na figura 28 pode-se observar as microscopias obtidas para a blenda de PET LK a 10%, evidencia-se o quanto a blenda é miscível, e a lignina apresenta blocos completamente envolvidos pelo PET, porém constata-se por meio das imagens a existência de muitos poros/orifícios que influenciam negativamente a utilização dessa blenda como madeira plástica, pois os poros podem tornar a matriz quebradiça, os muitos poros ao longo da estrutura, justificam a fragilidade do material.

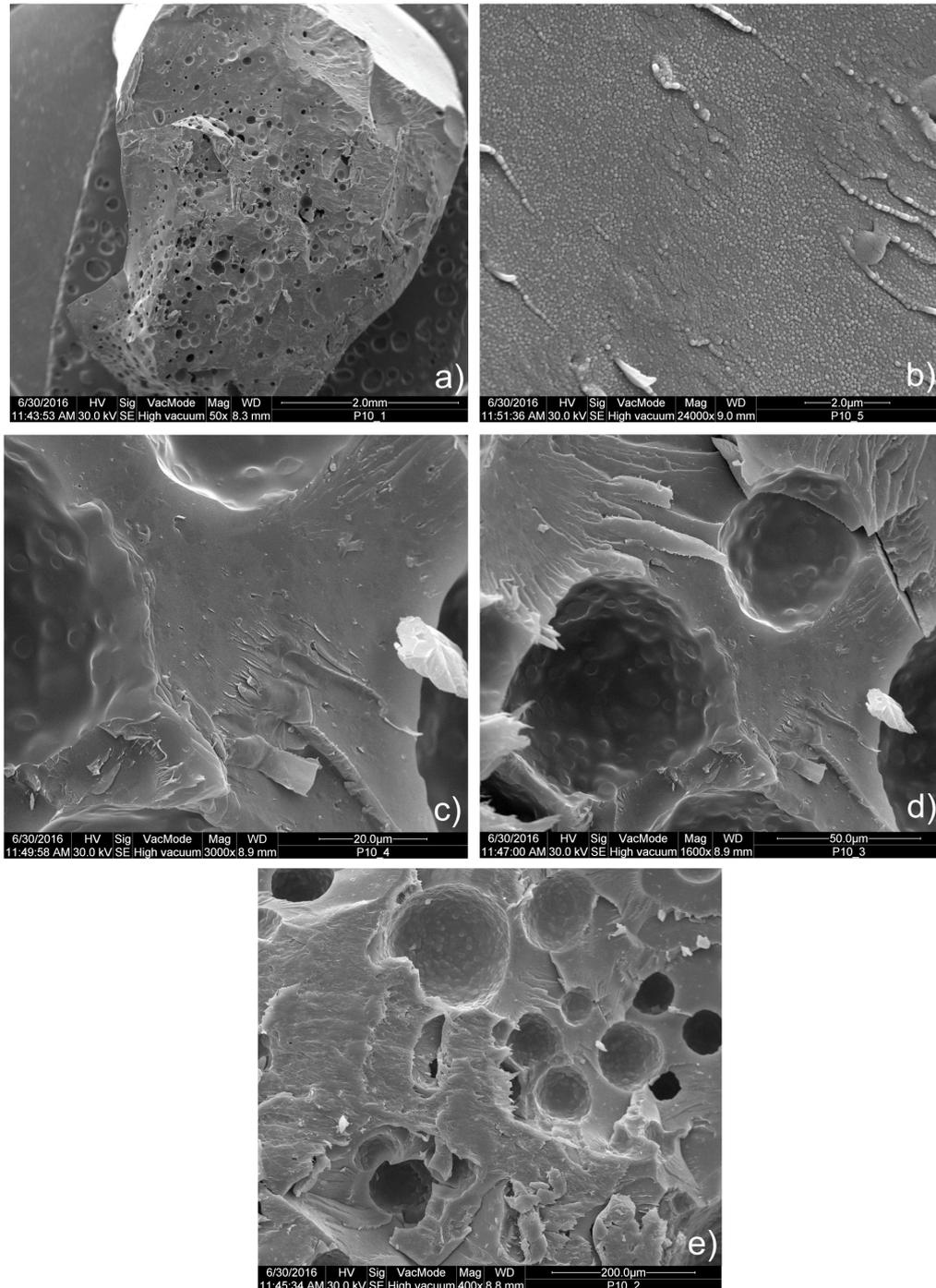


Figura 28 - Microscopias eletrônicas de varredura da blenda PET/LK 10%, a) 2 mm 50X, b) 2 μm 2.400X, c) 20 μm 3.000X, d) 50 μm 1.600X e e) 200 μm 400X de ampliação.

Essa análise corrobora com os dados amostrados por Canetti e Bertini (2007), nos quais a análise morfológica evidenciou uma boa dispersão das partículas de lignina na matriz de PET, para todos os compósitos investigados, ainda, aponta-se para capacidade da lignina em interferir nos aspectos de cinética da cristalização do PET e na sua estrutura molecular.

6. CONCLUSÕES

A avaliação de blendas de PET com Lignina na produção de madeira plástica conduzida neste estudo permite as seguintes conclusões:

- Verificou-se que existe um potencial de utilização de blendas de politereftalato de etileno (PET) com Lignina Kraft (LK), como madeira sintética e similares a partir da extrusão desses dois resíduos, em diferentes concentrações sendo o limite para essa aplicação que não obteve êxito foi de 10% de LK;
- A aplicação de LK ao PET traz características visualmente similares a madeira com relação à coloração;
- A aplicação da LK ao PET independentemente da concentração não causa alteração na temperatura de degradação.
- As análises de FTIR apresentaram bandas características da lignina, entretanto, por serem baixas concentrações de lignina não foi possível identificar o sinal dos precursores primários.
- Acerca da difração de Raios X, constatou-se que a presença de LK altera significativamente o perfil cristalino do PET e quando na composição de 10% em massa o perfil cristalino em nada se parece com o perfil cristalino do PET inicial.
- Por meio da MEV realizada foi possível demonstrando interação na miscibilidade dos materiais;
- A análise de tração mecânica corrobora com os dados dos outros ensaios e desqualifica a blenda de LK10% para o emprego como madeira sintética, em virtude da menor resistência apresentada. As demais concentrações são passíveis de serem empregadas como materiais alternativos em madeiras sintéticas.

Os sistemas PET/LK inferiores a 10%, sob as condições deste estudo mostraram-se promissores para utilização como madeira sintética devido a formação de blendas, conforme analisadas pelas análises DSC, nesses termogramas forma

observados efeitos energéticos que podem ser relacionados aos teores de cristalinidade e sua homogeneidade dimensional, estes eventos foram comprovados pelas análises DRX.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos por meio deste trabalho, sugerem-se para estudos futuros:

- Conduzir ensaios de degradação em câmara de UV a fim de verificar o comportamento das blendas a degradação ao sol e as condições ambientais naturais.
- Realizar o ensaio de módulo de elasticidade do material a fim de verificar sua rigidez.

8. REFERÊNCIAS

ABIPET. **9º Censo da Reciclagem de PET- Brasil.**: Associação Brasileira da Indústria do PET 2012.

ABIPLAST. **Conceitos básicos sobre materiais plásticos:** Associação Brasileira da Indústria do Plástico 2014a.

_____. **Perfil 2012:** Associação Brasileira da Indústria do Plástico 2014b.

ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2014:** Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais 2014.

ADLER, E. Lignin chemistry—past, present and future. **Wood science and technology**, v. 11, n. 3, p. 169-218, 1977. ISSN 0043-7719.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros.** Editora Manole Ltda, 2007. ISBN 852041561X.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. Engenharia de materiais: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto. **Vol. I, 3ª edição.[SI]: Campus**, 2007.

ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Characteristics of wood–fiber plastic composites made of recycled materials. **Waste Management**, v. 29, n. 4, p. 1291-1295, 2009. ISSN 0956-053X.

ASSADI, R.; COLIN, X.; VERDU, J. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. **Polymer**, v. 45, n. 13, p. 4403-4412, 2004. ISSN 0032-3861.

ASTM. **ASTM D638-10: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.** . MATERIALS, A. S. F. T. A. 2010.

BANNACH, G. et al. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero pet: um experimento para ensino de análise térmica. **Química Nova**, p. 1825-1829, 2011. ISSN 0100-4042.

BARTHOLOMEU, D. B.; CAIXETA-FILHO, J. V. **Logística ambiental de resíduos sólidos.** ATLAS, 2011. ISBN 9788522461981. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=mjqquAAACAAJ>>.

BENINI, K. C. C. D. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra de casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011.

BITTENCOURT, P. R. **Náilon 6 e 6, 6 em blendas com lignina Kraft modificada por ácido fórmico: caracterização e efeito de radiação UV.** 2008. 118 (Tese). Programa de pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, Maringá.

BRACELPA. **Associação Brasileira de Celulose e Papel** 2014.

BRASIL. **Diagnóstico do manejo dos resíduos sólidos urbanos – 2009**. (SNIS), M. D. C. S. N. D. I. S. S. Brasília 2009.

_____. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm 2010.

BRITO, G. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Livros Técnicos e Científicos, 2008. ISBN 9788521615958. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=R3BwPgAACAAJ> >.

CANETTI, M.; BERTINI, F. Supermolecular structure and thermal properties of poly (ethylene terephthalate)/lignin composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 15, p. 3151-3157, 2007. ISSN 0266-3538.

_____. Influence of the lignin on thermal degradation and melting behaviour of poly (ethylene terephthalate) based composites. **e-Polymers**, v. 9, n. 1, p. 596-605, 2009. ISSN 1618-7229.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um teste básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CARVALHO, A. R. D. Utilização de glicerol na reciclagem química de PET visando a produção de poliésteres sulfonados. 2013.

CIESIELCZYK, F. et al. A novel method of combination of Kraft lignin with synthetic mineral support. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 2, p. 695-703, 2014.

CORREA, C. A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003. ISSN 0104-1428.

CORREA, C. A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

COSTA, G. K. S. Reciclagem de PET: potencialidades para sustentabilidade e inclusão social. 2016.

COSTA, S. L. **Gestão integrada de resíduos sólidos urbanos: aspectos jurídicos e ambientais**. Sandro Luiz da Costa, 2011. ISBN 8599921096.

CRUBELLATE, J. M.; VASCONCELOS, F. C. Gestão ambiental: uma crítica sistêmica e outras alternativas ao "otimismo verde". **Organizações & Sociedade**, v. 10, n. 26, p. 91-105, 2003. ISSN 1984-9230.

DANTAS, R. D. L. F. **Estudo morfológico da blenda polimérica poli (metacrilato de metila)/poli (tereftalato de etileno) reciclado (PMMA/PET)**. 2011. (Mestrado). Programa de pós graduação em ciências e engenharia de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DE GUAMÁ, F. F. M. C. et al. Lixo Plástico-de sua produção até a madeira plástica. 2008.

DE PAULA, W. F. P.; DA SILVA, L. P. Preparação e caracterização de resíduo pós-industrial de madeira plástica reforçados com resíduos de pó de madeira. **Revista Produção e Desenvolvimento**, v. 2, n. 1, p. 114-124, 2016. ISSN 2446-9580.

DE SOUZA COSTA, S. **Lixo mínimo: uma proposta ecológica para hotelaria**. Senac, 2004. ISBN 8574581488.

DERISIO, J. C. **Introducao ao controle de poluicao ambiental**. Signus, 2007. ISBN 9788587803290. Disponível em: <
<https://books.google.com.br/books?id=ooheOgAACAAJ> >.

DIAS, L. M. S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina kraft de eucalipto**. 2014. (Mestrado). Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras

DOS SANTOS, R. E. **Investigação sobre a Formação e Estabilidade Térmica dos Silicetos de Ni e Ni (Pt) em Substratos de Si (100)**. 2003. Universidade Estadual de Campinas

FERNANDES, D. M. **Estudo da Estabilidade Térmica de Blendas de Poli (álcool vinílico)/lignina Modificada**. 2005. (Mestrado). Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

FERREIRA, C. T.; DA FONSECA, J. B.; SARON, C. Reciclagem de Rejeitos de Poli (tereftalato de etileno)(PET) e de Poliamida (PA) por meio de Extrusão Reativa para a Preparação de Blendas. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 118, 2011. ISSN 0104-1428.

FROMM, J. **Cellular aspects of wood formation**. Springer, 2013. ISBN 364236490X.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. **Lignins as components of macromolecular materials**. Elsevier, Amsterdam, 2008.

GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Lignins: major sources, structure and properties**. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier, 2008.

GODECKE, M. V.; NAIME, R. H.; FIGUEIREDO, J. A. S. O consumismo e a geração de resíduos sólidos urbanos no Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental (Fechada para submissões por tempo indeterminado)**, v. 8, n. 8, p. 1700-1712, 2013. ISSN 2236-1170.

GUIMARÃES, H.; TANNOUS, K. ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E TÉRMICAS DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE LIGNINA E POLIESTIRENO. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 1, p. 739-743, 2014. ISSN 2359-1757.

JACOBI, P. R. **Gestão compartilhada dos resíduos sólidos no Brasil: inovação com inclusão social**. Annablume, 2006. ISBN 8574196126.

JARDIM, A.; YOSHIDA, C. Y. M.; MACHADO FILHO, J. V. **Política Nacional, gestão e gerenciamento de resíduos sólidos**. 2012. ISBN 8520433790.

KADLA, J. F.; KUBO, S. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 395-400, 2004. ISSN 1359-835X.

KOSCHEVIC, M. T. **Degradação biótica do politereftalato de etileno irradiado por ultravioleta com a utilização do fungo ligninolítico *lentínula edodes***. 2015. 159 Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira.

LEI, B. et al. Preparation and characterization of wood–plastic composite reinforced by graphitic carbon nitride. **Materials & Design**, v. 66, p. 103-109, 2015. ISSN 0261-3069.

LEI, Y.; WU, Q. Wood plastic composites based on microfibrillar blends of high density polyethylene/poly (ethylene terephthalate). **Bioresource technology**, v. 101, n. 10, p. 3665-3671, 2010. ISSN 0960-8524.

_____. High density polyethylene and poly (ethylene terephthalate) in situ sub-micro-fibril blends as a matrix for wood plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 1, p. 73-78, 2012. ISSN 1359-835X.

LINO, H. F. C. **A indústria de reciclagem e a questão ambiental**. 2011. Universidade de São Paulo

LOPES, D. M. P. P. D. Estudo de alternativas de valorização de resíduos de etil-vinil-acetato (EVA) na indústria do calçado. 2013.

MADEIRA, P. D. Composto Madeira Plástico - WPC- Vantagens e Desvantagens. 2010. Disponível em: <<http://portaldamadeira.blogspot.com.br/2010/03/composto-madeira-plastico-wpc-vantagens.html>>. Acesso em: 10 de maio.

MANO, E. B.; MENDES, L. Introdução a polímeros. **Editora Edgard Blucher**, v. 54, 1999.

MEDEIROS, M. Á. D. O. Aproveitamento da glicerina, co-produto do processo de produção de biodiesel, com a reciclagem do PET (pós-uso) para fabricação de blendas poliésteres/PET. 2016.

NAJAFI, S. K. Use of recycled plastics in wood plastic composites—A review. **Waste management**, v. 33, n. 9, p. 1898-1905, 2013. ISSN 0956-053X.

NÖRNBERG, B. et al. Wood plastic composites from poly (propylene carbonate) and poplar wood flour—Mechanical, thermal and morphological properties. **European Polymer Journal**, v. 51, p. 167-176, 2014. ISSN 0014-3057.

NOVAES, W. Eco-92: avanços e interrogações. **Estudos Avançados**, v. 6, n. 15, p. 79-93, 1992. ISSN 0103-4014.

PENG, Y.; LIU, R.; CAO, J. Characterization of surface chemistry and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced with wood flour, cellulose, and lignin during accelerated weathering. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 253-259, 3/30/2015. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215001725>>.

PEREIRA, B. L. C. et al. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT NAS PROPRIEDADES DE PELLETS DE EUCALIPTO. **FLORESTA**, v. 46, n. 2, p. 235-242, 2016. ISSN 1982-4688.

PHILIPPI, A. J.; ROMÉRO, M. D. A.; BRUNA, G. C. **Curso de Gestão ambiental**. Barueri, SP: Manole, 2004.

POUTEAU, C. et al. Lignin–polymer blends: evaluation of compatibility by image analysis. **Comptes rendus biologies**, v. 327, n. 9, p. 935-943, 2004. ISSN 1631-0691.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A.; DE PAOLI, M.-A. Poli (tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

SAHOO, S.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 11, p. 1710-1718, 2011. ISSN 1359-835X.

SALLUM, L. O. **Estudo da estrutura cristalina de chalconas metoxiladas com polimorfismo molecular**. 2012. (Dissertação). Programa de pós graduação em ciências moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO.

SANTOS, R. C. et al. Usinas de Compostagem de Lixo como alternativa viável à problemática dos lixões no meio urbano. **Enciclopédia Biosfera, Goiânia, GO,[sn]**, v. 2, 2006.

SARANTÓPOULOS, C. et al. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. **Campinas: CETEA/ITAL**, v. 1, p. 267, 2002.

SCIENTIA. Madeira Plástica: Um material ecológico por natureza. 2016. Disponível em: < <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/madeira-plastica> >.

SILVA, F. S. **OBTENÇÃO DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DA LIGNINA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**. 2014. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVEIRA, M. R. et al. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMO-MECÂNICAS DE MADEIRA PLÁSTICA COM DIFERENTES ESPÉCIES DE PÓ DE MADEIRA**. Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, PR 2009.

UEHARA, G. A. **Estudo de blenda polimérica PET/PE aplicado na reciclagem de aparas de filmes multicamadas**. 2013. (Tese). Programa de pós graduação em ciências e engenharia de materiais, Universidade Federal de São Carlos. , São Carlos.

VANINI, G. et al. Despolimerização Química de PET Grau Garrafa Pós-consumo na Presença de um Catalisador Catiônico, o Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB). **Polímeros**, v. 23, n. 3, p. 425-431, 2013.

WILLARD, H. H. et al. Instrumental methods of analysis. 1988.