

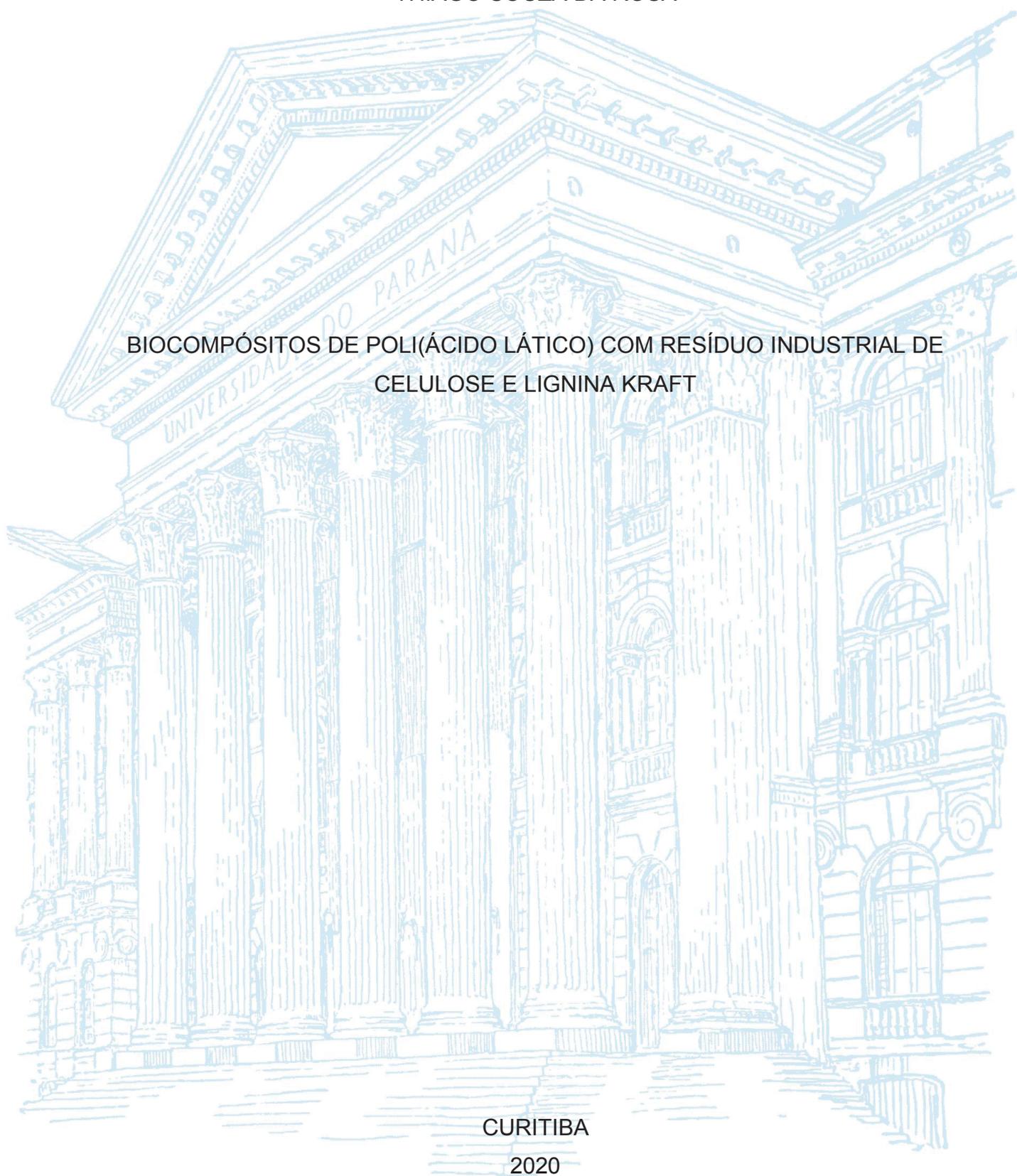
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO SOUZA DA ROSA

BIOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) COM RESÍDUO INDUSTRIAL DE
CELULOSE E LIGNINA KRAFT

CURITIBA

2020



THIAGO SOUZA DA ROSA

BIOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) COM RESÍDUO INDUSTRIAL DE
CELULOSE E LIGNINA KRAFT

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosilani Trianoski

Coorientadores: Prof. Dr. Setsuo Iwakiri
Prof. Ph.D. Franck Michaud

CURITIBA

2020

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Rosa, Thiago Souza da

Biocompósitos de poli(ácido láctico) com resíduo industrial de celulose
e lignina Kraft / Thiago Souza da Rosa. - Curitiba, 2020.

150 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Rosilani Trianoski

Coorientadores: Prof. Dr. Setsuo Iwakiri

Prof. Ph.D. Franck Michaud

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências
Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal.

Defesa: Curitiba, 10/06/2020.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Madeira - Química. 2. Lignina. 3. Polímeros – Biodegradação.
4. Celulose. 5. Resíduos vegetais. 6. Teses. I. Trianoski, Rosilani.
II. Iwakiri, Setsuo. III. Michaud, Franck. IV. Universidade Federal do Paraná,
Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.813



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
FLORESTAL - 40001016015P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **THIAGO SOUZA DA ROSA** intitulada: **Biocompósitos de poli(ácido láctico) com resíduo industrial de celulose e lignina kraft**, sob orientação da Profa. Dra. ROSILANI TRIANOSKI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 10 de Junho de 2020.

Assinatura Eletrônica
10/06/2020 21:25:12.0
ROSilANI TRIANOSKI
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
12/06/2020 20:36:44.0
FABIO YAMASHITA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

Assinatura Eletrônica
11/06/2020 10:03:51.0
SETSUO IWAKIRI
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
15/06/2020 10:33:48.0
EVERTON HILLIG
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE)

Assinatura Eletrônica
11/06/2020 10:47:21.0
ALAN SULATO DE ANDRADE
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Às três mulheres da minha vida, que são fontes de inspiração para mim: minha mãe Ilda, minha irmã Edna e minha companheira de vida Lorena.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me agraciar com saúde e equilíbrio em todos os momentos.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná, por todo o suporte e pela oportunidade de crescimento profissional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo incentivo financeiro durante todo o doutorado.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Rosilani Trianoski, sobretudo pela grande amizade e pelo constante acompanhamento, me direcionando de forma ética para que eu pudesse tomar decisões de maneira assertiva, fazendo com que eu pudesse alcançar uma formação de qualidade.

Ao Prof. Dr. Setsuo Iwakiri, pela coorientação, confiança e incentivo.

Ao meu primeiro orientador Prof. Dr. Éverton Hillig (UNICENTRO), por me apresentar pela primeira vez o caminho da ciência.

Aos demais professores do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, em especial ao Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade por não medir esforços em ajudar sempre que necessário, seja com sugestões ou utilização de equipamentos.

Ao Prof. Dr. Alexandre Behling do Departamento de Ciências Florestais pela atenção e auxílio com a análise estatística.

À Suzano Papel e Celulose S.A, pela doação de materiais essenciais para este trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios do curso de Engenharia Florestal da UFPR, Mauro Vitor Greco Távora, Eliane Lopes da Silva, Mariuci Torres dos Santos e em especial ao Sr. Ademir Cavalli que se aposentou durante esse percurso, porém sempre me acompanhou e me ajudou quando estava presente.

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação em Engenharia Florestal da UFPR Reinaldo e David, por todo o auxílio prestado nas transições burocráticas.

A todos os colegas e amigos de pós-graduação pelos conhecimentos compartilhados e bom convívio, em especial ao Renan Zunta Raia pela parceria em todos os momentos.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, Prof. Dr. Irineu Mazzaro do Departamento de Física da UFPR, Prof^a. Dr^a. Sônia Faria Zawadzki e Prof^a. Dr^a Izabel Cristina Riegel Vidotti do Departamento de Química da UFPR, Prof. Dr. Roberto

Pontarolo do Departamento de Farmácia da UFPR, Prof. Dr. Walter Luis Mikos e seu estagiário Raul Bortolanza do Laboratório de Metrologia da UTFPR pela disponibilidade de tempo e equipamentos essenciais na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fábio Yamashita do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UEL por conceder de bom gosto toda a estrutura do seu laboratório, a qual foi primordial para que este trabalho pudesse ser realizado. Deixo meus agradecimentos também, para toda a sua equipe pelo auxílio prestado, em especial ao Juliano Zanela por me ajudar até os últimos momentos, me fornecendo detalhes de grande valia para o bom desenvolvimento do trabalho.

À Ecole Supérieure du Bois (ESB) por me receber e pela oportunidade de poder desfrutar de toda a sua estrutura, em especial ao Arnaud Godevin e Antoine Lebeau.

Ao meu coorientador Prof. Ph.D. Franck Michaud (ESB) pela orientação e pelas valiosas sugestões ao trabalho. Agradeço também ao Prof. Ph.D. Christophe Belloncle e Prof. Ph.D. Mark Irle da ESB por todo o suporte.

Aos colegas de doutorado da ESB Guilherme, Kodzo, Julia e Tanveer pela boa convivência e momentos descontração durante a minha jornada na Ecole.

E por último, mas não menos importante, agradeço especialmente às pessoas que são a base na minha vida:

Aos meus pais Ilda e Valdi, minha irmã Edna, meu sobrinho João Pedro e meu padasto Carlos Roberto, por todo o apoio e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao amor da minha vida e meu porto seguro Lorena Cristina Menon, por todo carinho, paciência, compreensão e estar ao meu lado em todos os momentos.

Muito obrigado!

*“Que o teu trabalho seja perfeito para
que, mesmo depois da tua morte, ele
permaneça.”*

Leonardo Da Vinci

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi produzir biocompósitos a partir da mistura de diferentes proporções de poli(ácido láctico) (PLA) e resíduo de celulose proveniente do lodo da indústria de celulose com adição de lignina Kraft como agente potencial compatibilizante. As características de cada material foram investigadas quanto à sua morfologia, aspectos químicos, físicos e térmicos. Os biocompósitos foram produzidos por meio da técnica de extrusão e os corpos de prova a partir da moldagem por injeção. Investigou-se a influência das diferentes proporções de resíduo de celulose e lignina Kraft nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos biocompósitos, assim como, a qualidade da adesão entre o PLA e o resíduo de celulose. Além disso, redes neurais artificiais (RNA's) foram utilizadas no intuito de obter um modelo que possa prever com acurácia de suas propriedades a partir de dados de composição. Os principais resultados mostraram que a incorporação do resíduo de celulose resultou em uma diminuição da estabilidade térmica dos biocompósitos. O efeito contrário foi observado com a adição de lignina Kraft contribuindo para estabilizar e melhorar a resistência ao calor. A presença de carbonato de cálcio no resíduo de celulose afetou a sua capacidade de ação como reforço, reduzindo a resistência à tração, alongamento e módulo de ruptura. A incorporação do resíduo de celulose aumentou significativamente a absorção de água dos biocompósitos proporcionalmente à quantidade. Contudo, a adição de lignina Kraft apresentou ligeira redução na absorção de água, porém não significativa. Baixa ou ausência de adesão entre o resíduo de celulose e o PLA foi observada em biocompósitos sem adição de lignina. O resíduo de celulose e a lignina Kraft atuaram como agentes nucleantes em composições de maiores proporções, aumentando a cristalinidade dos biocompósitos. O resíduo de celulose contribuiu diretamente para o aumento da rugosidade superficial dos biocompósitos, resultando conseqüentemente em superfícies com maiores ângulos de contato. Em incorporações com maiores proporções de resíduo de celulose observou-se maior biodegradabilidade em perda de massa dos biocompósitos. De maneira geral, as propriedades dos biocompósitos foram impactadas negativamente com a incorporação de altas proporções de resíduo de celulose (30% e 40%) e lignina Kraft (5%). Contudo, em incorporações com baixas proporções mantiveram uma tendência estável para as propriedades e contribuíram com a melhoria da biodegradabilidade dos biocompósitos. Sendo assim, concluiu-se que o resíduo de celulose e a lignina Kraft apresentam potencial como carga de enchimento em biocompósitos, reduzindo os custos com PLA e gerando mais uma alternativa de destino aos resíduos e subprodutos das indústrias de celulose e papel. Além disso, pode-se produzir um material com maior valor agregado, com aplicabilidade em produtos leves e não estruturais, como materiais recipientes utilizados em viveiros florestais, consumidos pelas próprias indústrias fornecedoras da matéria-prima, por reflorestadoras e outras empresas de serviços florestais. RNA's demonstraram bons resultados com alto nível de acurácia, apresentando valores de R^2 acima de 0,95 e erros menores que 5%. Nas condições deste estudo, pode-se concluir que RNA's apresentam grande potencial na predição de propriedades de biocompósitos a partir de dados de formulação, podendo ser implementadas como ferramenta prática e rápida em projetos de desenvolvimento de biocompósitos.

Palavras-chave: Biocompósitos. PLA. Resíduos da indústria de celulose e papel. Subprodutos. Produtos de maior valor agregado. Redes neurais artificiais.

ABSTRACT

The aim of this work was to manufacture biocomposites from the mixture of different proportions of polylactic acid (PLA) and cellulose waste from pulp and paper mill sludge with the addition of Kraft lignin as a potential coupling agent. The characteristics of each material were investigated for its morphology, chemical, physical, and thermal aspects. The biocomposites were obtained by extrusion technique and the specimens by injection molding. The influence of different proportions of cellulose waste and Kraft lignin on the physical, mechanical and thermal properties of biocomposites was investigated, as well as the quality of adhesion between PLA and cellulose waste. In addition, artificial neural networks (ANN's) were used to obtain a model that can accurately predict their properties from composition data. The main results showed that the incorporation of cellulose waste resulted in a decrease in the thermal stability of the biocomposites. The opposite effect was observed with the addition of Kraft lignin, contributing to stabilize and improve heat resistance. The presence of calcium carbonate onto the cellulose waste affected its ability to act as reinforcement, reducing the tensile strength, elongation at break and modulus of rupture of the biocomposites. The incorporation of cellulose waste significantly increased the water absorption of the biocomposites in proportion to the quantity. The addition of Kraft lignin had the opposite effect, slightly preventing water absorption, but not significantly. Low or no adhesion between the cellulose waste and the PLA was observed in biocomposites without the addition of Kraft lignin. Cellulose waste and Kraft lignin acted as nucleating agents in compositions of greater proportions, increasing the crystallinity of biocomposites. The cellulose waste directly contributed to the increase in the surface roughness of the biocomposites, consequently resulting in surfaces with greater contact angles. In general, biocomposites with higher proportions of cellulose waste showed greater biodegradability in weight loss. In general, the properties of biocomposites were negatively impacted by the incorporation of high proportions of cellulose waste (30% and 40%) and Kraft lignin (5%). However, in incorporations with low proportions, they maintained a stable tendency for these properties and contributed to the improvement of the biodegradability of biocomposites. Thus, it is concluded that cellulose waste and Kraft lignin have potential as a filler in biocomposites, reducing PLA costs and generating a new alternative for waste and by-products from the pulp and paper industries. In addition, it is possible to produce a material with greater value-added, with applicability in light and non-structural products, such as container materials used in forest-tree nurseries, consumed by the raw material supplying industries themselves, by reforesters and other forest service companies. ANN's showed good results with a high level of accuracy, with R^2 values above 0.95 and errors below 5%. In the conditions of this study, it can be concluded that ANN's show a great potential to predict properties of biocomposites from formulation data, which can be implemented as a practical and quick tool in biocomposites designs.

Keywords: Biocomposites. PLA. Pulp and paper mill waste. By-products. Value-added products. Artificial Neural Networks.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – ULTRAESTRUTURA DA PAREDE CELULAR DA MADEIRA.....	24
FIGURA 2.2 – EVOLUÇÃO E CRESCIMENTO DA PRODUÇÃO DE CELULOSE NO BRASIL.....	25
FIGURA 2.3 – PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT CONVENCIONAL.	26
FIGURA 2.4 – LODO PRIMÁRIO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL.....	27
FIGURA 2.5 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DA LIGNINA DE (a) CONÍFERAS E (b) FOLHOSAS.....	30
FIGURA 2.6 – PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE LIGNINA KRAFT.....	32
FIGURA 2.7 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE COMPATIBILIZAÇÃO ENTRE ENCHIMENTO LIGNOCELULÓSICO E POLÍMERO UTILIZANDO AGENTE DE ACOPLAMENTO.....	39
FIGURA 3.1 – RESÍDUO FIBROSO (a) ANTES E (b) APÓS A DESAGREGAÇÃO.....	44
FIGURA 3.2 – (a) PLA E (b) LIGNINA KRAFT EM PÓ.....	44
FIGURA 3.3 – (a) MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA; (b) AMOSTRAS METALIZADAS COM OURO.	46
FIGURA 3.4 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X.....	47
FIGURA 3.5 – ESPECTRÔMETRO FT-IR COM MÓDULO ATR.....	49
FIGURA 3.6 – (a) ANALISADOR TÉRMICO SIMULTÂNEO; (b) CALORÍMETRO. ...	50
FIGURA 3.7 – MICROGRAFIAS DO (a), (b) RESÍDUO E (c), (d) DA LIGNINA KRAFT.....	52
FIGURA 3.8 – DIFRATOGRAMAS DOS MATERIAIS E DAS CINZAS.....	54
FIGURA 3.9 – ÍNDICE DE CRISTALINIDADE E TAMANHO DO CRISTALITO MÉDIO DA (a) CELULOSE E DO (b) PLA.....	56
FIGURA 3.10 – LOCALIZAÇÃO DOS ESPECTROS E ESPECTROGRAMA DE EDS.	57
FIGURA 3.11 – ESPECTROS FTIR OBTIDOS PARA OS MATERIAIS E CINZAS. .	59
FIGURA 3.12 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E CALORIMÉTRICAS DO (a) RESÍDUO, (b) PLA E (c) LIGNINA KRAFT.	62
FIGURA 4.1 – EXTRUSORA DUPLA-ROSCA.....	71

FIGURA 4.2 – (a) PERFIS CILÍNDRICOS EXTRUSADOS; (b) PELLETS.....	71
FIGURA 4.3 – INJETORA DE BANCADA.....	72
FIGURA 4.4 – CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS DE (a) TRAÇÃO E (b) FLEXÃO ESTÁTICA.....	72
FIGURA 4.5 – DIFRATOGRAMAS DO PLA E DOS BIOCAMPÓSITOS.....	79
FIGURA 4.6 – VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE APARENTE DOS BIOCAMPÓSITOS.....	81
FIGURA 4.7 – VALORES MÉDIOS DE TEOR DE UMIDADE DOS BIOCAMPÓSITOS.....	83
FIGURA 4.8 – (a) VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA APÓS SATURAÇÃO E (b) ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	84
FIGURA 4.9 – VALORES MÉDIOS PARA AS PROPRIEDADES DE TRAÇÃO DOS BIOCAMPÓSITOS.....	86
FIGURA 4.10 – VALORES MÉDIOS PARA AS PROPRIEDADES DE FLEXÃO ESTÁTICA DOS BIOCAMPÓSITOS.....	88
FIGURA 4.11 – MICROGRAFIAS NA REGIÃO DA RUPTURA DOS BIOCAMPÓSITOS.....	90
FIGURA 4.12 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E CURVAS DAS DERIVADAS DE PRIMEIRA ORDEM DOS BIOCAMPÓSITOS.....	93
FIGURA 4.13 – CURVAS CALORIMÉTRICAS DO PLA E DOS BIOCAMPÓSITOS.....	96
FIGURA 4.14 – ÂNGULO DE CONTATO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	102
FIGURA 4.15 – MICROTOPOGRAFIAS 3D DOS BIOCAMPÓSITOS.....	104
FIGURA 4.16 – BIODEGRADAÇÃO EM PERDA DE MASSA DOS BIOCAMPÓSITOS EM FUNÇÃO DO TEMPO (a) POR PROPORÇÃO DE RESÍDUO E (b) POR PROPORÇÃO DE LIGNINA KRAFT.....	108
FIGURA 5.1 – GRAFO ARQUITETURAL DE UMA REDE PERCEPTRON DE MÚLTIPLAS CAMADAS COM APRENDIZADO BACKPROPAGATION.....	116
FIGURA 5.2 – ERROS QUADRÁTICOS MÉDIOS OBTIDOS PELAS FUNÇÕES LOGÍSTICA SIGMOIDAL E TANGENTE HIPERBÓLICA SIGMOIDAL DAS REDES TREINADAS.....	119

FIGURA 5.3 – GRÁFICOS DE REGRESSÃO PARA DADOS DE TREINAMENTO E TESTE PARA REDE COM FUNÇÃO DE ATIVAÇÃO LOGÍSTICA SIGMOIDAL.....	120
FIGURA 5.4 – GRÁFICOS DE REGRESSÃO PARA DADOS DE TREINAMENTO E TESTE PARA REDE COM FUNÇÃO DE ATIVAÇÃO TANGENTE HIPERBÓLICA SIGMOIDAL.....	120
FIGURA 5.5 – HISTOGRAMAS DOS ERROS PARA REDE COM FUNÇÃO DE ATIVAÇÃO LOGÍSTICA SIGMOIDAL E TANGENTE HIPERBÓLICA SIGMOIDAL.....	121
FIGURA 5.6 – COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE VALORES MEDIDOS E VALORES PREDITOS PELA REDE NEURAL COM FUNÇÃO DE ATIVAÇÃO LOGÍSTICA SIGMOIDAL.....	122
FIGURA 5.7 – COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE VALORES MEDIDOS E VALORES PREDITOS PELA REDE NEURAL COM FUNÇÃO DE ATIVAÇÃO TANGENTE HIPERBÓLICA SIGMOIDAL.....	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO PLA E DA LIGNINA KRAFT.....	43
TABELA 3.2 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÕES DAS PROPRIEDADES ANALISADAS DO RESÍDUO.....	51
TABELA 3.3 – ELEMENTOS QUÍMICOS DAS CINZAS OBTIDOS POR PONTUAÇÃO E MAPEAMENTO EDS.	58
TABELA 3.4 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DAS CINZAS.....	58
TABELA 3.5 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS MATERIAIS.	63
TABELA 4.1 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.	70
TABELA 4.2 – TEMPERATURAS DE EXTRUSÃO DOS BIOCOMPÓSITOS.	71
TABELA 4.3 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DA MISTURA DE SOLO DE COMPOSTAGEM.....	77
TABELA 4.4 – PROPRIEDADES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BIOCOMPÓSITOS.	94
TABELA 4.5 – RESULTADOS DA ANÁLISE CALORIMÉTRICA DO PLA E DOS BIOCOMPÓSITOS.	97
TABELA 4.6 – VALORES MÉDIOS DE ÂNGULO DE CONTATO E PARÂMETROS DE RUGOSIDADE.....	100
TABELA 4.7 – VALORES MÉDIOS DE PERDA DE MASSA EM PERCENTUAL DO PLA E DOS BIOCOMPÓSITOS.....	107

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – MOTIVAÇÃO, HIPÓTESES E ESTRUTURA DA TESE.....	16
1.1 INTRODUÇÃO GERAL.....	16
1.2 MOTIVAÇÃO E HIPÓTESES DE PESQUISA.....	18
1.3 OBJETIVOS DA TESE.....	18
1.3.1 Objetivo Geral	18
1.3.2 Objetivos Específicos	19
1.4 ESTRUTURA DA TESE.....	19
CAPÍTULO 2 – BIOCÓMPÓSITOS DE FIBRAS NATURAIS E RESÍDUOS: REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 INTRODUÇÃO	22
2.1.1 Objetivo geral	23
2.2 REVISÃO DE LITERATURA.....	23
2.2.1 A obtenção e a produção de celulose.....	23
2.2.2 Principais resíduos e subprodutos da indústria de celulose e papel	27
2.2.2.1 Lodo primário	27
2.2.2.2 Lignina Kraft	29
2.2.3 Poli(ácido láctico) – (PLA)	34
2.2.4 Compósitos e Biocompósitos	36
2.2.4.1 Compatibilização e acoplamento em compósitos	38
2.3 CONCLUSÕES	41
Capítulo 3 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MORFOLÓGICA DO RESÍDUO DE CELULOSE, LIGNINA KRAFT E PLA.....	42
3.1 INTRODUÇÃO	42
3.1.1 Objetivo geral	42
3.1.2 Objetivo específico	42
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.2.1 Preparação dos materiais.....	43
3.2.2 Determinação da densidade, pH e teor de cinzas do resíduo.....	44
3.2.3 Análise da estrutura morfológica do resíduo fibroso e da lignina Kraft.....	45
3.2.4 Determinação da química elementar das cinzas	46
3.2.5 Determinação da estrutura química dos materiais e das cinzas	46
3.2.6 Análise de grupamentos químicos dos materiais e das cinzas	49

3.2.7	Análises térmicas	49
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.3.1	Teor de cinzas, Densidade e pH do resíduo fibroso	51
3.3.2	Análise da estrutura morfológica do resíduo fibroso e da lignina Kraft	52
3.3.3	Determinação da estrutura química dos materiais e das cinzas	54
3.3.4	Determinação da química elementar das cinzas	57
3.3.5	Análise de grupamentos químicos dos materiais e das cinzas	59
3.3.6	Análises térmicas	62
3.4	CONCLUSÕES	66
CAPÍTULO 4 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCMPÓSITOS DE PLA COM RESÍDUO DE CELULOSE E LIGNINA KRAFT		67
4.1	INTRODUÇÃO	67
4.1.1	Objetivo geral	69
4.1.2	Objetivos específicos.....	69
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	70
4.2.1	Delineamento experimental e extrusão dos biocompósitos	70
4.2.2	Injeção e Obtenção dos Corpos de Prova	72
4.2.3	Climatização dos biocompósitos.....	73
4.2.4	Determinação da estrutura química e avaliação da incorporação	73
4.2.5	Densidade aparente	73
4.2.6	Teor de umidade	74
4.2.7	Absorção de água	74
4.2.8	Tração	74
4.2.9	Flexão estática	75
4.2.10	Análise da morfologia no ponto de ruptura	75
4.2.11	Análises térmicas	76
4.2.12	Ângulo de contato.....	76
4.2.13	Rugosidade superficial	76
4.2.14	Avaliação da biodegradabilidade	77
4.2.15	Análise estatística.....	78
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.3.1	Determinação da estrutura química e avaliação da incorporação	79
4.3.2	Densidade aparente	81
4.3.3	Teor de umidade	83

4.3.4	Absorção de água	84
4.3.5	Tração	85
4.3.6	Flexão estática	88
4.3.7	Análise morfológica da ruptura de tração	90
4.3.8	Análises térmicas	93
4.3.9	Análise do ângulo de contato e da rugosidade superficial	100
4.3.10	Avaliação da biodegradabilidade	107
4.4	CONCLUSÕES	111
CAPÍTULO 5 – PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS BIOCOMPÓSITOS UTILIZANDO MODELOS DE REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS.....		113
5.1	INTRODUÇÃO	113
5.1.1	Objetivo geral	114
5.1.2	Objetivo específico	114
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	115
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	119
5.4	CONCLUSÕES	125
CONSIDERAÇÕES FINAIS		126
REFERÊNCIAS		127

CAPÍTULO 1 – MOTIVAÇÃO, HIPÓTESES E ESTRUTURA DA TESE

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, com o aumento da poluição proveniente de descartes de plásticos para usos gerais, a ciência e a tecnologia ao redor do mundo estão cada vez mais voltadas ao desenvolvimento de produtos ecológicos. Considerando que a proibição de produtos plásticos não é uma solução factível, devido às suas multifuncionalidades que podem ajudar a enfrentar vários desafios da sociedade especialmente em países emergentes (SIDHU; DESAI, 2018).

Essa preocupação também está associada, ao aumento da demanda e consequentemente ao esgotamento de recursos não-renováveis como o petróleo, o qual se deve a origem de grande parte dos polímeros utilizados na produção de plásticos e compósitos, além da exaustão de outros recursos como água e energia (GREENE, 2014).

Com essa problemática, diversos polímeros de base renovável ou biopolímeros vêm sendo estudados por muitos pesquisadores, a fim de, obter produtos biodegradáveis, como bioplásticos e biocompósitos que possam apresentar propriedades semelhantes ou próximas a aqueles de origem sintética (PAPONG et al., 2014).

Entre os polímeros termoplásticos, o poli(ácido lático) (PLA) ganhou uma atenção especial por ser um poliéster biodegradável, o qual pode ser obtido a partir de diversas fontes naturais por meio da fermentação de polissacarídeos (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). O PLA tornou-se importante no setor biomédico por apresentar características que permitem sua utilização em dispositivos que ficam em contato direto com o sistema biológico, porém, em outros setores como os de embalagem, têxtil, componentes automotivos e eletrônicos, o PLA também tem se destacado, apresentando-se como uma alternativa aos plásticos *commodities* derivados do petróleo (BOUZOUITA et al., 2018; HADASHA; BEZUIDENHOUT, 2018; MALINCONICO; VINK; CAIN, 2018; LOUREIRO; ESTEVES, 2019).

Contudo, são necessários estudos para que se desenvolva produtos a partir de PLA, que tragam melhorias às suas propriedades, a fim de atender aos requisitos específicos de aplicação.

Além disso, o PLA ainda tem seu uso restrito para algumas aplicações, como por exemplo em embalagens, devido ao seu alto custo o qual ainda não pode ser comparado aos plásticos convencionais. Para a redução desse custo algumas estratégias são aplicadas como a combinação e consequente substituição de parte da matriz por matérias de baixo custo, que podem atuar como cargas de enchimento ou reforços, diminuindo conseqüentemente o custo total do produto.

Grandes exemplos de produtos formados pela combinação de diversos materiais para se obter ganho nas propriedades são os compósitos, definidos como materiais compostos por dois ou mais componentes onde propriedades diferentes são combinadas, a fim de, resultar em um material com melhores características do que aqueles que lhe deram origem (MAZUMDAR, 2001). Esse tipo de material é utilizado principalmente nas indústrias automobilísticas, aeronáuticas e navais, com o intuito de obter melhores desempenhos quando comparados aos fabricados tradicionalmente (TUCKER; LINDSEY, 2002; FARUK; TJONG; SAIN, 2017).

A incorporação de fibras de celulose como material de enchimento ao PLA, pode ser uma alternativa viável como reforço deste polímero podendo-se produzir biocompósitos, sendo estes produtos considerados “verdes” por serem obtidos a partir de materiais renováveis e que podem ser descartados de forma tradicional sem que haja impacto negativo no meio ambiente (FARUK et al., 2012; JAWAID; SALIT; ALOTHMAN, 2017). As fibras podem ser recuperadas de resíduos provenientes de indústrias de celulose e papel, implicando em uma alternativa sustentável e gerando conseqüentemente um produto com maior valor agregado frente à atual destinação desse material que é resumida à queima e à geração de energia (SIMÃO et al., 2018).

1.2 MOTIVAÇÃO E HIPÓTESES DE PESQUISA

A motivação desta pesquisa baseou-se na necessidade de encontrar alternativas sustentáveis para destinação de resíduos de celulose do lodo, provenientes das indústrias de papel e celulose, os quais são geralmente destinados ao aterramento e à queima, bem como, contribuir para o aumento das possibilidades de aplicações da lignina Kraft coproduzida em grandes quantidades por essas indústrias. Além disso, a possibilidade da substituição parcial de poli(ácido láctico) por esses materiais na produção de biocompósitos, foi um grande motivador, sendo o PLA um polímero de custo elevado.

Dessa forma, trabalhou-se com a possibilidade de unir todas essas questões e obter como resposta única um produto de maior valor agregado e que possa ser utilizado pela própria indústria geradora.

As hipóteses de pesquisa que fundamentaram esta tese foram:

- 1) O resíduo de celulose e a lignina Kraft podem apresentar características que contribuem para obtenção biocompósitos de PLA com propriedades satisfatórias.
- 2) É possível produzir biocompósitos utilizando resíduo industrial de celulose e lignina Kraft como substitutos parciais de uma matriz de PLA.
- 3) É possível prever com acurácia as propriedades dos biocompósitos produzidos, por meio da utilização de redes neurais artificiais.

1.3 OBJETIVOS DA TESE

1.3.1 Objetivo Geral

Esta tese teve como objetivo principal produzir biocompósitos compostos por matérias primas apenas de origem vegetal, que apresentem propriedades físicas e mecânicas satisfatórias, para sua utilização nas mais variadas finalidades, principalmente em materiais de serviço florestal, e que possa ser descartado após o seu uso, quando necessário sem causar danos e impactos ambientais.

1.3.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral desta tese, os seguintes objetivos específicos estabelecidos nos capítulos foram propostos:

- 1) Caracterizar os resíduos de celulose, a lignina Kraft e o PLA quanto aos seus aspectos químicos, físicos e morfológicos.
- 2) Obter biocompósitos a partir da mistura entre PLA, resíduos de celulose e lignina Kraft em diferentes proporções por meio dos métodos de extrusão e moldagem por injeção.
- 3) Avaliar a adesão interfacial dos materiais e a influência das diferentes proporções de resíduos de celulose e lignina Kraft nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e na biodegradabilidade dos biocompósitos.
- 4) Definir um modelo acurado de rede neural artificial para prever as propriedades do biocompósito a partir dos dados observados.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho de tese foi dividido em cinco capítulos, sendo:

Capítulo 1 – Motivação, hipóteses e estrutura da tese.

O presente capítulo apresenta a motivação juntamente com a importância do tema desta tese de doutorado. Nele são apresentadas as principais questões investigadas e a necessidade do estudo como forma de contribuição prática e científica, na obtenção de soluções alternativas para os problemas levantados. Neste capítulo, também é apresentado as hipóteses de fundamentação e os objetivos a serem alcançados com o trabalho.

Capítulo 2 – Biocompósitos de fibras naturais e resíduos: Revisão de literatura.

No Capítulo 2, é apresentado a fundamentação teórica do trabalho, onde abordou-se as definições dos materiais utilizados, assim como, métodos e dados industriais de produção e conceitos sobre acoplamento entre fibras naturais e

polímeros que devem ser levados em consideração em todo planejamento de produção de compósitos.

Capítulo 3 – Caracterização química, física e morfológica do resíduo de celulose, lignina Kraft e PLA.

O Capítulo 3 apresenta a caracterização dos materiais utilizados onde foi possível compreender a sua constituição, estrutura e reação sob altas temperaturas, sendo informações essenciais para o estabelecimento das condições de processamento. Dessa forma, neste capítulo foi apresentado os resultados obtidos pela determinação da densidade, pH, e o teor de cinzas do resíduo de celulose. Assim como, a análise morfológica do resíduo de celulose e da lignina Kraft, obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Paralelamente à MEV, foi avaliada a constituição química elementar do resíduo por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A estrutura e os grupamentos químicos do resíduo, lignina Kraft e PLA obtidos por difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), também foram apresentados neste capítulo. A reação térmica dos materiais também foi abordada, onde utilizou-se as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a investigação dos principais fenômenos esperados na etapa de processamento.

Capítulo 4 – Produção e caracterização de biocompósitos de PLA com resíduo de celulose e lignina Kraft.

No Capítulo 4 são abordadas todas as etapas de produção e caracterização dos biocompósitos. Neste capítulo são apresentados o delineamento experimental planejado com as proporções de mistura, os parâmetros utilizados nos processos de extrusão e moldagem por injeção, assim como, a caracterização dos biocompósitos. Detalhes referentes aos resultados obtidos para as propriedades físicas (densidade, teor de umidade, absorção de água), mecânicas (resistência à tração, alongamento, módulo de Young, MOR e MOE) e térmicas (estabilidade, resíduo, transição vítrea, cristalização, fusão e grau de cristalinidade) são amplamente discutidos. Além disso, o potencial de biodegradabilidade em perda de massa dos biocompósitos e

características de superfície como ângulo de contato e rugosidade superficial, também são abordados neste capítulo.

Capítulo 5 – Predição das propriedades dos biocompósitos utilizando modelos de redes neurais artificiais

O Capítulo 5 apresenta uma abordagem sobre a utilização de redes neurais artificiais para prever algumas propriedades dos biocompósitos produzidos. Essas propriedades foram selecionadas de acordo com a sua importância na aplicação final do produto (tubetes). Neste capítulo, equações fundamentais, arquitetura das redes (número de camadas e neurônios), constituição do conjunto de dados (treinamento e teste) foram descritas e indicadores estatísticos para avaliação da acurácia dos modelos foram discutidos.

CAPÍTULO 2 – BIOCOMPÓSITOS DE FIBRAS NATURAIS E RESÍDUOS: REVISÃO DE LITERATURA

2.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido a questões ambientais o desenvolvimento e utilização de novos materiais poliméricos baseados em recursos biodegradáveis para diversas aplicações tem ganhado interesse considerável. Conseqüentemente, houve um crescente interesse no uso de polímeros de base renovável como o poli(ácido láctico) (PLA).

O PLA é um poliéster termoplástico biodegradável obtido pela fermentação de polissacarídeos, que se tornou popular em muitas aplicações nos últimos anos principalmente na produção de compósitos. Contudo, o PLA apresenta algumas limitações como matriz para compósitos, dentre elas se destaca o seu alto custo quando comparado aos polímeros convencionais não biodegradáveis para aplicações industriais (HOLCAPKOVA et al., 2017). Devido a este ponto desfavorável, a combinação do PLA com fibras naturais na produção de compósitos é uma prática em ascensão (ANUGWOM et al., 2019; SATHISHKUMAR et al., 2013).

Os compósitos de biopolímeros e fibras naturais podem ser facilmente descartados no final de sua vida útil sem prejudicar o meio ambiente, o que não é possível com compósitos poliméricos à base de fibra sintética (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). Para compensar o alto custo com biopolímeros na produção de biocompósitos, as fibras a serem utilizadas podem ser obtidas a partir fontes alternativas de baixo custo, como em lodos das indústrias de papel e celulose.

Os lodos das indústrias de papel e celulose são compostos basicamente de materiais inorgânicos provenientes do processo e resíduos de fibras de celulose (HUANG et al., 2012). A utilização dessas fibras de celulose do lodo na produção de biocompósitos, além de reduzir o custo total do produto, pode contribuir para uma melhor destinação desses resíduos.

Para a incorporação de fibras naturais em polímeros na produção de biocompósitos, algumas medidas devem ser tomadas, sendo que, a fraca ligação interfacial entre a fibra altamente polar e a matriz não polar, pode levar à uma perda nas propriedades finais dos biocompósitos dificultando seu uso industrial (YU; JIANG; LI, 2014; VENKATESHWARAN; PERUMAL; ARUNSUNDARANAYAGAM, 2013;

DITTENBER; GANGARAO, 2012). Dessa forma, diferentes estratégias podem ser aplicadas para eliminar essa deficiência na compatibilidade, incluindo o uso de agentes compatibilizantes.

Devido ao amplo uso do processo Kraft, a lignina Kraft representa 95% da produção mundial de ligninas industriais (HU; STEVANOVIC; RODRIGUE, 2014) e tem sido amplamente estudada por ser um subproduto industrial prontamente disponível, renovável e que tem apresentado grande potencial como aditivo compatibilizante para melhorar a adesão entre polímeros e fibras naturais (SOUSA JÚNIOR et al., 2019; XU; YAN; ZHANG, 2015).

O conhecimento das características de cada material tem fundamental importância na produção de biocompósitos. Dessa forma, neste capítulo buscou-se contextualizar detalhes de composição e processos de obtenção das matérias primas utilizadas neste trabalho para o desenvolvimento dos biocompósitos.

2.1.1 Objetivo geral

Apresentar informações relativas à obtenção e produção dos materiais utilizados neste trabalho, assim como, abordar conceitos fundamentais sobre biocompósitos.

2.2 REVISÃO DE LITERATURA

2.2.1 A obtenção e a produção de celulose

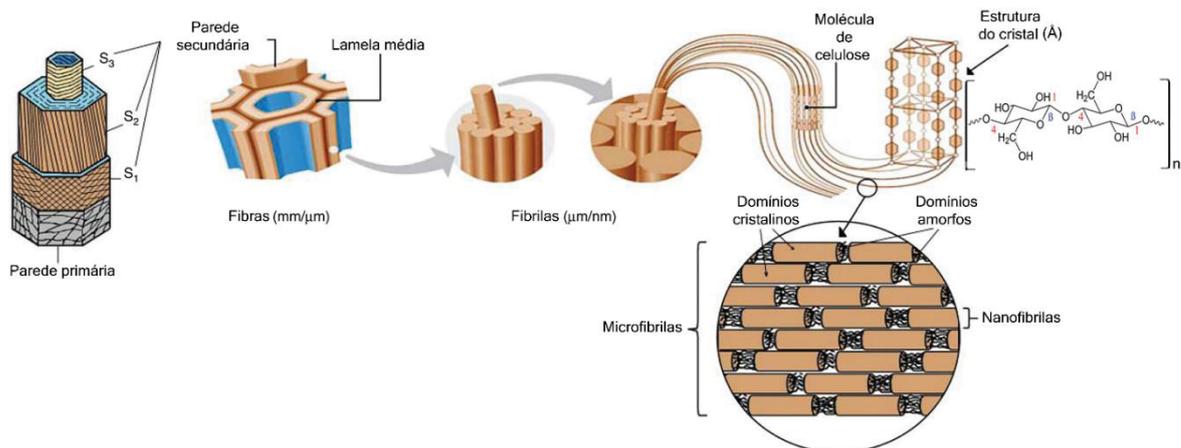
A celulose é um dos polímeros naturais mais antigos que existe, sendo encontrado em muitas plantas como um componente estrutural em paredes celulares, foi descrita por Anselme Payen pela primeira vez em 1838, por meio da extração de uma fibra sólida resistente a partir de tecidos de plantas (SCHURZ, 1999; KLEMM et al., 2005). No algodão pode ser encontrada em sua morfologia quase pura, enquanto que na madeira a celulose encontra-se de forma conjunta com lignina e outros polissacarídeos (GODINHO et al., 2009). A celulose também pode ser produzida enzimaticamente por bactérias, podendo ser derivada para gerar diversos produtos com muitas possibilidades de uso, como filmes e membranas (SCHURZ, 1999).

A grande notoriedade do biopolímero celulose se deve ao resultado de sua

estrutura específica, onde a fusão de carboidratos constitui um polímero semicristalino linear de unidades de *D-anidroglicopiranosose* unidas por ligações β -1,4-glicosídicas que pode gerar especificamente diversas arquiteturas, reatividades e funções (WERTZ et al., 2017). A celulose difere dos polímeros sintéticos devido à sua polifuncionalidade distinta, elevada rigidez da cadeia, sensibilidade para a hidrólise e oxidação da cadeia formando grupos de acetil, os quais determinam a sua química e manipulação (KLEMM et al., 2005). Independentemente de sua fonte, a celulose é sempre a mesma quimicamente, mesmo que a natureza e o arranjo das microfibrilas variem um pouco (KOLLMANN; CÔTÉ, 1984).

Na FIGURA 2.1, pode ser observada a localização das cadeias de celulose na ultraestrutura da parede celular da madeira.

FIGURA 2.1 – ULTRAESTRUTURA DA PAREDE CELULAR DA MADEIRA.



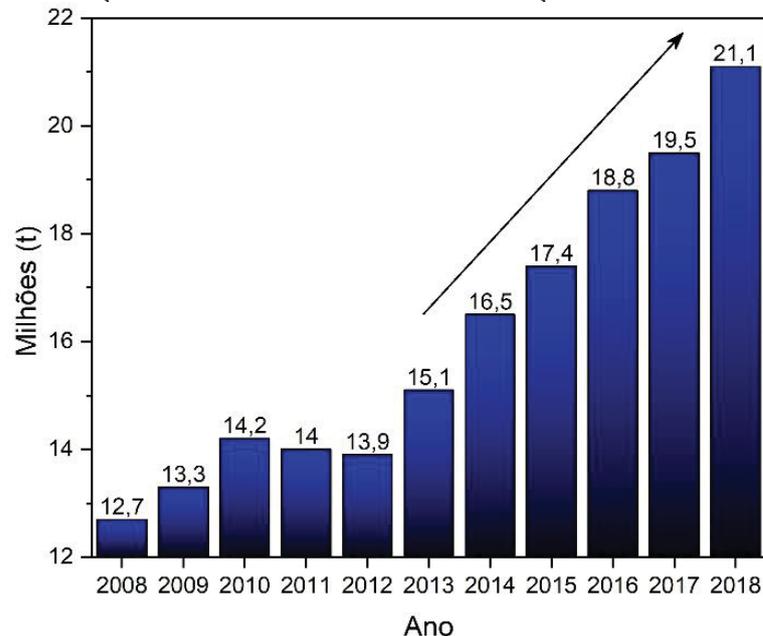
FONTE: Adaptado de GANSTER; FINK (2013) e KARGARZADEH et al. (2017).

Para a manipulação da celulose em sua forma pura, solventes são utilizados para que se possa empregá-la com sucesso como um material polimérico (BUDTOVA; NAVARD, 2016). Geralmente, os materiais de celulose regenerada podem ser preparados diretamente por meio de um processo de dissolução, formação e regeneração física, podendo variar em diferentes formas, tais como pó, fibras, filmes, hidrogéis e esferas, dessa forma, celuloses regeneradas têm atraído a atenção de pesquisadores uma vez que são fáceis de se produzir, biocompatíveis, biodegradáveis, estáveis térmica e quimicamente, além de apresentarem excelentes propriedades mecânicas com módulo de elasticidade de aproximadamente 130 GPa (ZIMMERMANN; PÖHLER; GEIGER, 2004; SVAGAN; SAMIR; BERGLUND, 2008; LIU; YAO, 2011; WANG; LU; ZHANG, 2016). Devido a esses aspectos, as fibras de

celulose também tem atraído um interesse considerável como enchimentos de reforço para polímeros termoplásticos, especialmente aqueles com um ponto de fusão relativamente menor, como polipropileno, polietileno de alta e baixa densidade (LEÃO et al., 2012).

Diante dessas informações, pode-se observar a ampla gama de possibilidades de aplicações da celulose, sendo que a sua produção em escala industrial no Brasil vem crescendo cada vez mais anualmente para suprir principalmente a grande demanda de exportação (FIGURA 2.2).

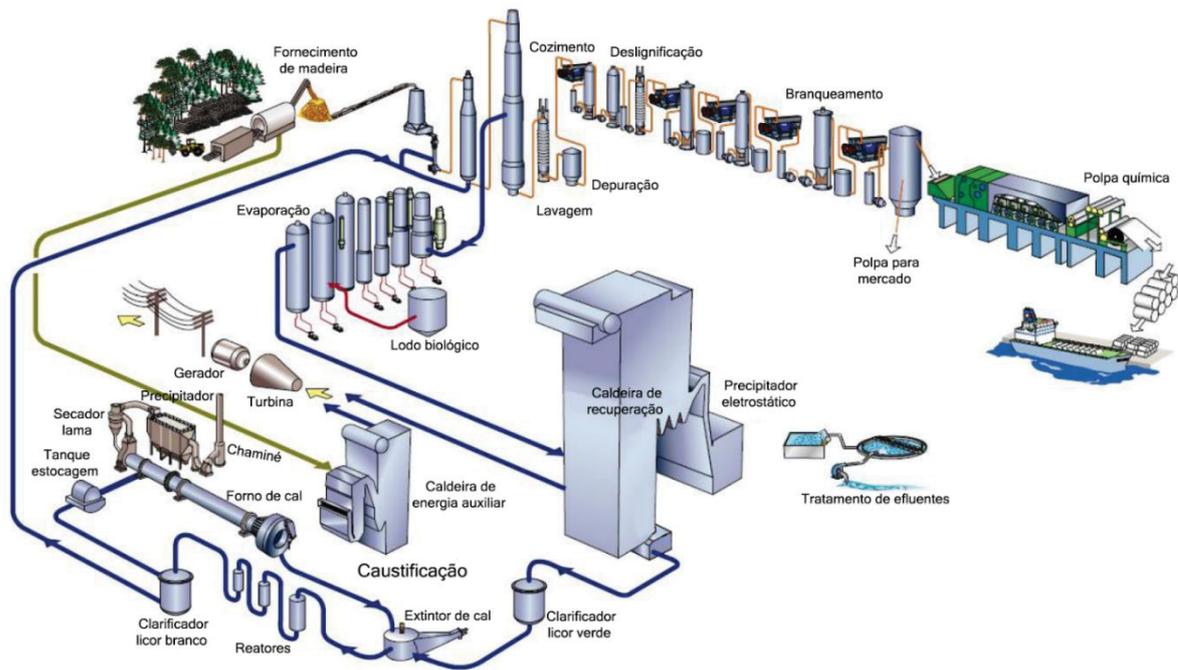
FIGURA 2.2 – EVOLUÇÃO E CRESCIMENTO DA PRODUÇÃO DE CELULOSE NO BRASIL.



FONTE: Adaptado de ABRAF (2009 – 2013) e IBÁ (2014 – 2019).

Para a produção de celulose em grande escala, as fábricas necessitam de grande quantidade de água, energia e diferentes reagentes químicos em seu processo (GUAITOLINI, 2014). Atualmente, o processo de polpação Kraft é o mais utilizado pelas indústrias. Podendo ser um processo de cozimento contínuo, o processo Kraft tem como principais vantagens diante de outros processos, perda consideravelmente menor de reagentes químicos, maior eficiência energética, e ainda, resulta em melhorias das propriedades de resistência da polpa celulósica (ALVES et al., 2015). Basicamente, o processo de produção Kraft de polpa celulósica e papel consiste nas etapas conforme FIGURA 2.3.

FIGURA 2.3 – PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT CONVENCIONAL.



FONTE: Adaptado de MEHDIPOOR (2011).

A partir desse processo, uma quantidade considerável de efluentes é gerada, os quais passam por processos de tratamentos, sendo eles anaeróbicos ou aeróbicos e então estocados em lodos, os quais de acordo com Bajpai (2015) e Simão et al. (2018), são divididos em:

- Lodo primário: Resultante da etapa de tratamento de efluentes, obtido pela sedimentação/decantação dos resíduos. Representa aproximadamente 40% do total de resíduos gerados nos lodos.
- Lodo secundário: Resultante da etapa de tratamento de efluentes, obtido pelo tratamento biológico, onde microrganismos convertem a matéria orgânica solúvel em CO_2 e água. Representa aproximadamente 1% do total de resíduos gerados nos lodos.
- Lodo combinado: Resultante da mistura dos resíduos do lodo primário e secundário. Representa aproximadamente 54% do total de resíduos gerados nos lodos.
- Dregs-grits: Resultante da clarificação do licor verde. Representa aproximadamente 5% do total de resíduos gerados nos lodos.

2.2.2 Principais resíduos e subprodutos da indústria de celulose e papel

2.2.2.1 Lodo primário

Nos processos de fabricação de celulose e papel, os lodos são gerados em grandes quantidades, sendo que, nessas operações ocorre também muita perda de fibras fragmentadas e fibrilas degradadas, as quais são incorporadas no lodo primário. O lodo primário possui aspecto pastoso, com coloração cinza escura em sua fase úmida e cinza clara quando seco (FIGURA 2.4), sendo composto principalmente de caulim, celulose, substâncias químicas e água (PINHEIRO, 2008; FOELKEL, 2010).

FIGURA 2.4 – LODO PRIMÁRIO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL.



FONTE: N+P GROUP (2019).

As fibras de celulose acumuladas nos lodos de indústrias de papel e celulose podem ser tratadas e recuperadas, porém, cerca de 25% desse subproduto são direcionados quase que exclusivamente para aterramento, espalhamento e compostagem, sendo que, para outros mercados há a necessidade de se desenvolver tecnologias e especificações para o seu melhor aproveitamento (FOELKEL, 2010; LIKON; TREBŠE, 2012; BAJPAI, 2015; ARENALES RIVERA et al., 2016).

No entanto, essas práticas estão se tornando desfavoráveis ecológica e economicamente, devido à escassez de espaço nos aterros e ao excesso de ácido gerado no solo pela digestão anaeróbica do lodo, dessa forma, o lodo acaba sendo incinerado (KRIGSTIN; SAIN, 2006; CHEN et al., 2016; ELLOUMI et al., 2018). Por outro lado, a incineração do lodo é geralmente limitada por alguns aspectos, como alto teor de umidade e cinzas, emissão de gases pelo processo de queima

responsáveis pela chuva ácida como dióxido de nitrogênio e dióxido de enxofre, além de problemas decorrentes dos compostos clorados contidos em plásticos que podem ser encontrados nos lodos (SCOTT, 1995; CHEN et al., 2014).

Em geral, os resíduos do lodo são considerados não perigosos, sendo classificados como resíduos classe II A – não inertes segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004), apresentando alta alcalinidade, composta basicamente por matéria orgânica, principalmente fibras de celulose e compostos inorgânicos como dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO), que são os principais componentes de minerais como caulim, talco e óxido de cálcio (CaO) que ocorrem na forma de carbonato de cálcio precipitado ou calcita (CaCO_3) (FAVA; RUELLO; CORINALDESI, 2011; BAJPAI, 2015; SIMÃO et al., 2017). Devido ao alto teor de minerais nos lodos, é possível (apesar de caro) obter materiais argilosos por calcinação controlada. Esses tipos de produtos podem ser absorvidos quase que exclusivamente pelas indústrias de cimento (VIGIL DE LA VILLA et al., 2007).

De uma maneira segura e ambiental, os resíduos de lodo da indústria de papel podem ser reutilizados pela geração de novos produtos de maior valor agregado, reduzindo a disposição de aterros sanitários como principal alternativa de destino (MONTE et al., 2009). No entanto, a reciclagem de resíduos de lodo ainda é um desafio, mas que pode trazer vários benefícios ou oportunidades com novas soluções de aplicabilidade (CADEMARTORI et al., 2017). De fato, diferentes tipos de materiais compósitos estão sendo gerados por resíduos de fibras de lodo que apresentam como principais características produtos leves, duráveis, não abrasivos, renováveis, biodegradáveis e recicláveis, permitindo a concorrência principalmente com produtos derivados do petróleo, que apresentam menor disponibilidade e desvantagem ambiental (LEÃO et al., 2012).

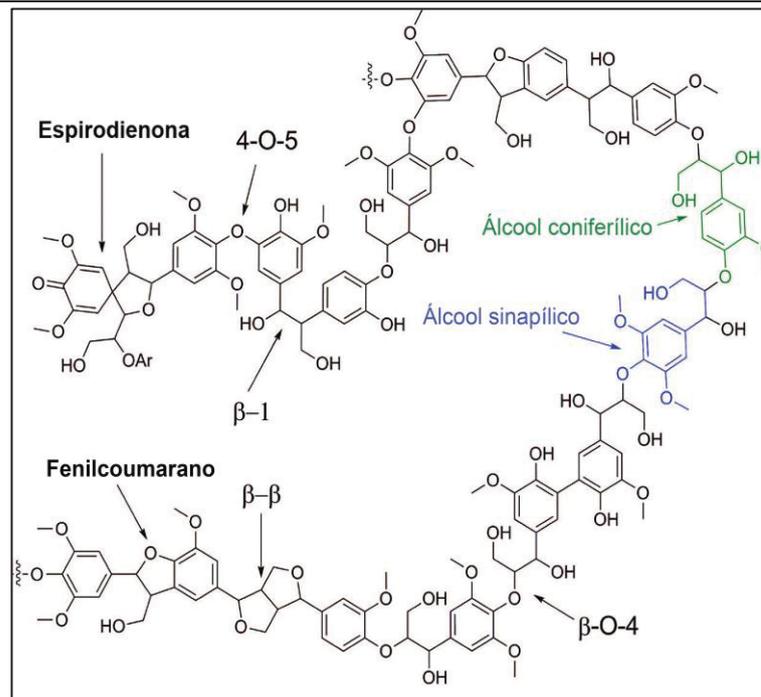
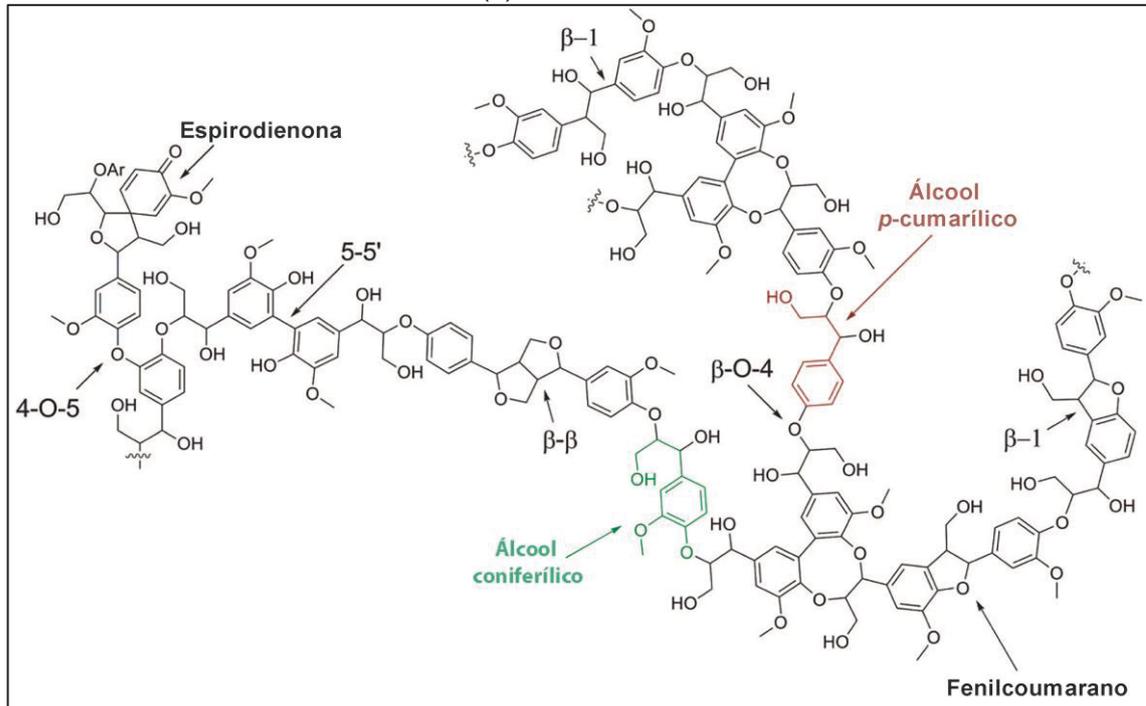
Em alguns estudos, as fibras de celulose recuperadas do lodo de indústrias de celulose e papel apresentaram capacidade de utilização como novo enchimento de reforço na fabricação de compósitos termoplásticos, demonstrando que as propriedades de densidade e de tração do compósito melhoraram à medida que a concentração das fibras aumentou, sendo que, a partir deste resíduo foi possível obter até mesmo nanofibras de celulose (SON; YANG; KIM, 2004; LEÃO et al., 2012).

2.2.2.2 Lignina Kraft

A lignina é o segundo polímero natural mais abundante depois da celulose, encontrada em todos os materiais lignocelulósicos em proporções de 15 a 40%, compondo uma fração substancial do carbono orgânico total na biosfera (HIGUCHI, 1980; HAGHDAN; RENNECKAR; SMITH, 2016; XU; FERDOSIAN, 2017). A quantidade de lignina presente nas plantas depende sobretudo da espécie vegetal, sendo que, em árvores, a sua maior concentração é encontrada no tronco.

A lignina é um heteropolímero fenólico complexo (FIGURA 2.5a), formado pela condensação aleatória dos monolignóis álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (WERTZ et al., 2017). Quando incorporados na lignina, esses monolignóis são denominados unidades p-hidroxifenila, guaiacila e siringila, conferindo força, rigidez e hidrofobicidade para as paredes celulares secundárias das plantas, sendo o principal polímero natural com estrutura aromática (CALVO-FLORES et al., 2015; WERTZ et al., 2017; XU; FERDOSIAN, 2017). Nas gimnospermas (FIGURA 2.5a), as ligninas são compostas principalmente pela incorporação de unidades guaiacila e uma pequena proporção de unidades de p-hidroxifenil. Nas angiospermas (FIGURA 2.5b), as ligninas são compostas por unidades aproximadamente iguais de guaiacila e siringila (PILATE; DEJARDIN; LEPLÉ, 2012).

FIGURA 2.5 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DA LIGNINA DE (a) CONÍFERAS E (b) FOLHOSAS.



FONTE: Adaptado de Kakkeski et al. (2010).

Por não ser possível isolar quantitativamente a lignina de outros componentes interligados, sem a sua degradação química ou mecânica, o seu peso molecular real não é conhecido, porém, estima-se que a lignina encontra-se entre a faixa de 10^3 a 10^5 g.mol⁻¹ dependendo da espécie vegetal, método de isolamento e condições de medição (HATAKEYAMA; HATAKEYAMA, 2010), sendo considerada um polímero de alto peso molecular com macromolécula heterogênea tridimensional (LIN; DENCE,

2012; TIAN et al., 2016). A lignina apresenta uma estrutura macromolecular fundamentalmente amorfa e insolúvel em todos os solventes convencionais, podendo ser possível a sua solubilização apenas por meio de transformações físico-químicas, as quais resultam em fragmentos de lignina de baixo peso molecular (CALVO-FLORES et al., 2015).

A extração da lignina isolada é realizada por meio de tratamentos químicos, bioquímicos e processos físicos, sendo que, as suas propriedades, estrutura química e pureza são fortemente dependentes do processo de extração utilizado, e suas características sempre diferentes da sua forma nativa (GRAGLIA, 2016).

Atualmente, a maior parte da lignina recuperada efetivamente em escala industrial é gerada por meio do processo sulfato de cozimento para obtenção de celulose Kraft, equivalente a 85% da produção mundial total de lignina (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011; XU; FERDOSIAN, 2017).

Industrialmente a lignina pode ser recuperada a partir do licor negro gerado após o processo de cozimento dos cavacos de madeira para obtenção da celulose. O processo mais utilizado de recuperação da lignina do licor negro pode ser visualizado na FIGURA 2.6 e as etapas são descritas de acordo com Tomani (2010) e Fatehi e Chen (2016):

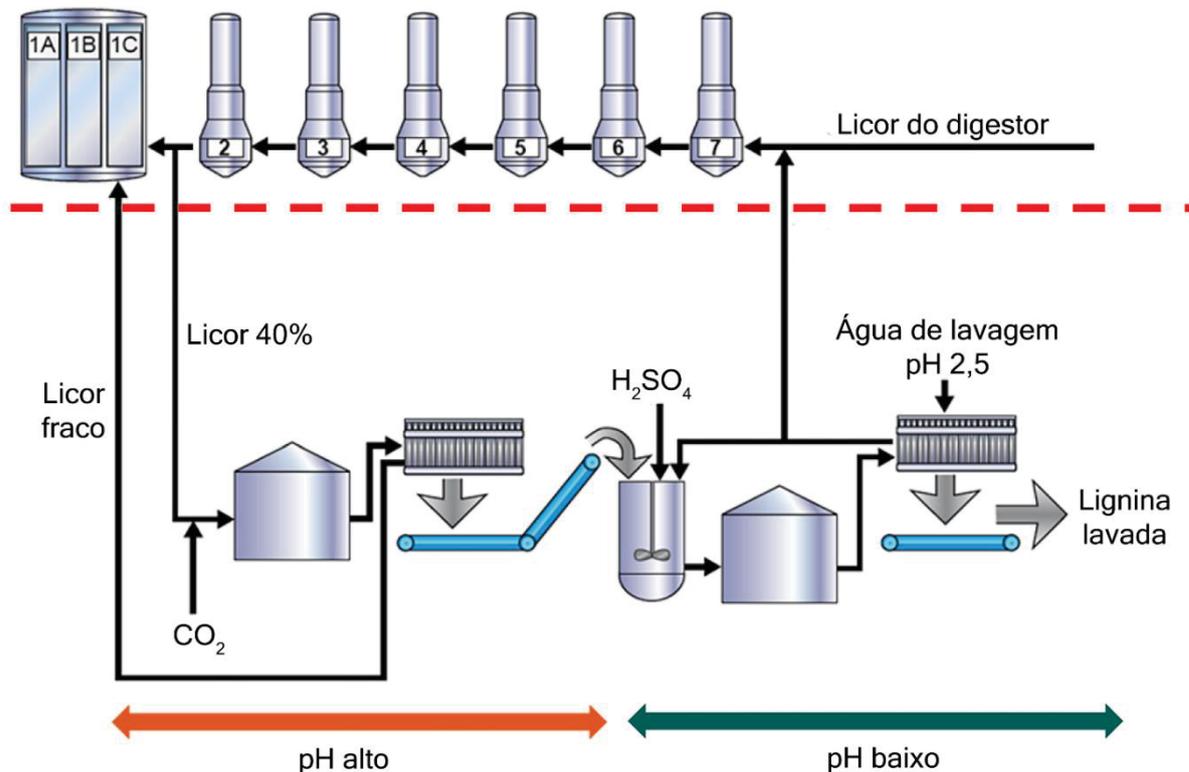
- **Acidificação:** O licor negro passa por um processo de acidificação por CO_2 onde o pH é reduzido para 9 precipitando a lignina em partículas, formando uma pasta com peso molecular entre 3000 e 13000 g.mol^{-1} .

- **Filtração:** A pasta de lignina é separada do licor negro por meio da sua filtração por prensagem.

- **Lavagem ácida:** A lignina filtrada é triturada e redispersa em um tanque de mistura com ácido filtrado que é gerado logo após o estágio de filtração para remoção de impurezas, principalmente o sódio. A pasta resultante é então filtrada e lavada por meio de deslocamento de água.

- **Secagem:** Após a filtração a lignina precipitada é triturada e seca para formar a lignina em pó.

FIGURA 2.6 – PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE LIGNINA KRAFT.



FONTE: Adaptado de Wallmo; Wimby; Larsson (2009).

Nas indústrias de celulose, a maior parte do licor negro Kraft é concentrado e alimenta a caldeira de recuperação, que utiliza a lignina como combustível de queima para gerar grande parte da energia da indústria e recuperar os produtos químicos utilizados nas etapas de polpação subsequentes, sendo crucial para a operação e o balanço energético da fábrica (BOZELL et al., 2018).

A geração anual de lignina Kraft é estimada em aproximadamente 55 a 90 milhões de toneladas, porém, como é utilizada principalmente nas caldeiras de recuperação de calor e geração de energia, apenas 2% desta produção é direcionada comercialmente para produtos de valor agregado, tais como antioxidantes, vanilina, resinas e polímeros (XU; FERDOSIAN, 2017; TRIBOT et al., 2019).

Existem algumas limitações na utilização da lignina relacionadas à sua estrutura, heterogeneidade e custos de processamento industrial. Para contornar essas limitações, diferentes tipos de modificação estão sendo feitos para aumentar a sua reatividade e uniformidade química, reduzir a fragilidade dos polímeros derivados da lignina, aumentar sua solubilidade em solventes orgânicos e melhorar a facilidade de processamento (HAGHDAN; RENNECKAR; SMITH, 2016).

Os potenciais da lignina Kraft podem ser considerados para diversas finalidades como na produção de aditivos para resinas, sendo considerada substituta do fenol em resinas fenólicas, macromônmeros na síntese de poliésteres e poliuretanos, dispersantes em corantes, na produção de fibras de carbono, em impermeabilizantes e emulsões para asfalto na substituição do betume, em fontes antioxidantes alimentares, na produção de agentes aromatizantes como vanilina, no desenvolvimento de agentes microbianos em implantes biomédicos e em materiais inteligentes que reagem a estímulos de umidade, temperatura, carga e pH (LORA, 2002; GANDINI; BELGACEM, 2008; MAHMOOD et al., 2018; KIENBERGER, 2019).

A lignina também possui potencial para ser usada no desenvolvimento de blendas poliméricas e de materiais compósitos poliméricos. Por ser um material polifenólico amorfo, os grupos fenólicos conferem propriedades antioxidantes à lignina, o que proporciona estabilidade às blendas poliméricas contra termo- e foto-oxidações (KUN; PUKÁNSZKY, 2017; POLAT et al., 2017). Além disso, a adição de lignina pode atuar como reforço melhorando a resistência mecânica de compósitos quando incorporada até certo limite (THAKUR et al., 2014; WANG; KELLEY; VENDITTI, 2016), como enchimento na substituição parcial de biopolímeros para redução de custos (GAO, 2017; SOUSA JUNIOR et al., 2019), como retardante de chamas (ZHANG et al., 2015; LIU et al., 2016; CHEN et al., 2018) e compatibilizante natural em compósitos poliméricos de fibras naturais (ROZMAN et al., 2000; LUO; CAO; SUN, 2017).

A lignina tem sido estudada e adicionada em compósitos reforçados com fibras ou partículas, melhorando a adesão interfacial entre a fibra e a matriz quando utilizada até certa concentração (POLAT et al., 2017). Alguns estudos concluíram que a melhor ligação interfacial entre as fibras e a matriz ocorre quando é utilizada uma quantidade relativamente baixa de lignina, sendo que, a menor concentração de lignina permite um melhor controle sobre o movimento das cadeias poliméricas moleculares em altas temperaturas dentro do compósito, melhorando a adesão entre seus componentes (GRAUPNER, 2008; LUO; CAO; SUN, 2017). Além disso, altas concentrações de lignina aumentam o volume de espaços vazios entre os componentes, afetando negativamente a densidade e conseqüentemente as propriedades físicas e mecânicas do compósito (THIELEMANS; WOOL, 2005; LUO; CAO; SUN, 2017).

2.2.3 Poli(ácido láctico) – (PLA)

Os polímeros à base de ácido láctico, atraíram muita atenção como biomateriais e materiais para embalagens por serem biodegradáveis, menos tóxicos, além de, bioabsorvíveis no corpo humano e na natureza. O poli(ácido láctico) (PLA) é relatado como o primeiro plástico a ser produzido a partir de recursos renováveis (RAJAN; SKRIFVARS; JÄRVELÄ, 2014). Dos biopolímeros renováveis disponíveis atualmente, o PLA é um dos bioplásticos mais disponíveis e mais competitivos no mercado, por possuir muitas características de processamento e desempenho que permitem competir com alguns polímeros derivados do petróleo, além de, ser aprovado e seguro para uso em contato com alimentos (PARKER et al., 2011).

Derivado do idioma inglês PLA (Polylactic Acid), o poli(ácido láctico) é um poliéster alifático termoplástico e biodegradável produzido a partir de recursos naturais renováveis como milho, arroz, batata, cana de açúcar, beterraba, entre outros vegetais (GABRIELSSON, 2013; MURARIU; DUBOIS, 2016).

O ácido láctico que dá origem ao PLA é o resultado da fermentação em pH neutro da dextrose que é obtida pela hidrólise enzimática do amido presente nos vegetais (VINK et al., 2003). A partir do ácido láctico, produz-se o PLA por meio da sua policondensação direta, que resulta em um polímero de baixo peso molecular, inadequado para a maioria das aplicações termoplásticas (SOULESTIN et al., 2011) ou pela polimerização por abertura do anel láctico (ROP) sendo seu dímero cíclico, o qual resulta em um polímero de alto peso molecular (GRUBER; O'BRIEN, 2005; JAHNO, 2005).

Diante do cenário global, onde há uma crescente conscientização ambiental devido à grande poluição gerada por materiais poliméricos convencionais derivados do petróleo, o PLA tornou-se uma alternativa sustentável, pois, apresenta algumas vantagens sobre os outros polímeros, podendo ser parte da solução deste problema mundial (OKSMAN; SELIN, 2004; XIAO et al., 2012).

O PLA tem sido introduzido comercialmente em produtos onde a biodegradabilidade é requerida, como por exemplo na fabricação de sacos plásticos para resíduos biológicos domésticos, fraldas, recipientes plásticos para mudas vegetais, copos e pratos descartáveis, embalagens em geral e materiais biomédicos e farmacêuticos (OKSMAN; SELIN, 2004; JAHNO, 2005; MURARIU; DUBOIS, 2016). Entre muitos polímeros, o PLA é o único que comporta-se semelhantemente ao

politereftalato de etileno (PET), mas também, muito próximo ao polipropileno (PP), podendo ser cristalizado por choque térmico, modificado por impacto, preenchido, copolimerizado e processado na maioria dos equipamentos de processamento de polímeros convencionais, além disso, pode ser formado em filmes transparentes, fibras ou moldados por injeção, possuindo excelentes características organolépticas (HENTON et al., 2005).

Para determinados requisitos em setores de embalagens e engenharia, o PLA ainda não pode ser totalmente competitivo com os polímeros da categoria de termoplásticos *commodities* como o poliestireno (EM), o polietileno (PE), o PP e o PET (HAMAD et al., 2015), pelo fato de ser um material muito quebradiço, que apresenta extensão de ruptura entre 6% e 10% quando comparado ao PP e PET, os quais apresentam valores de aproximadamente 120% e 130%, respectivamente (HILJANEN-VAINIO et al., 1996; ODEMENT; RAQUEZ; DUBOIS, 2015). Essa fraca resistência limita seu uso nas aplicações que requerem deformação plástica em níveis de tensão mais altos, como na fixação de parafusos (GRIJPMA et al., 1992). Entretanto, o PLA pode apresentar propriedades mecânicas similares às do polipropileno, com resistência à tração na faixa de 21 a 60 Mpa, dependendo do seu peso molecular (VAN DE VELDE; KIEKENS, 2002).

Ao contrário dos plásticos convencionais derivados do petróleo, em condições de alta temperatura e umidade, o PLA se degrada rapidamente e desintegra-se em semanas ou meses (HENTON et al., 2005). Essa degradação ocorre por meio da hidrólise dos grupos éster da cadeia principal, sendo que a taxa de degradação depende do grau de cristalinidade, do peso molecular, da distribuição do peso molecular, da morfologia, da taxa de difusão da água no polímero e do conteúdo estereoisomérico (JANORKAR; METTERS; HIRT, 2004).

Seguida da hidrólise, ocorre o ataque bacteriano ou fúngico, que por meio da catálise é responsável por formar oligômeros e monômeros solúveis em água e/ou pela bioassimilação dos produtos de degradação em dióxido de carbono e água, a consequência desse processo é a perda de massa do PLA (TSUJI, 2014).

As características de resistência do PLA podem ser melhoradas quando se faz a incorporação de outros materiais no polímero, tais como fibras naturais, partículas ou outros componentes de estrutura conhecida, a fim de servirem como reforço. Dessa forma, quando a carga é aplicada, as forças de cisalhamento dentro da matriz são transferidas para o reforço que irá melhorar as propriedades mecânicas do

produto final (GABRIELSSON, 2013). Além disso, com a ajuda de promotores de adesão (agentes de acoplamento), aditivos ou modificações químicas do reforço, pode-se melhorar a sua compatibilidade com o PLA e ainda reduzir eventuais falhas de resistência (SRINIVASABABU, 2017).

2.2.4 Compósitos e Biocompósitos

Materiais compósitos podem ser definidos como materiais obtidos a partir da combinação de dois ou mais componentes, onde um é constituído por aditivos de reforços ou extensores, seja partículas, fibras ou materiais inorgânicos, e o outro, um ligante denominado matriz o qual mantém os reforços/aditivos no lugar, formando um novo material com propriedades distintas dos componentes (PETERS, 1998; MATTHEWS; RAWLINGS, 1999; BAKER; MEAD, 2004; CHAN et al., 2018). A matriz é constituída de uma fase contínua, podendo ser composta por materiais poliméricos, metálicos, cerâmicos, ou de carbono (CHAWLA, 1993). Os reforços são fortes e rígidos em relação à matriz e são incorporados para melhorar certas propriedades mecânicas como módulos e resistência à tração, enquanto os enchimentos são adicionados principalmente para reduzir o custo do compósito (BAKER; MEAD, 2004).

Quando a matriz e aditivos de reforço/extensores são unidos para formar um compósito, suas propriedades originais são preservadas, e ambos contribuem sinergicamente para as propriedades finais do compósito (STRONG, 2008). Em alguns casos, uma ligação química é formada entre o aditivo e o polímero, em outros casos, o volume ocupado pelo aditivo afeta as propriedades do polímero termoplástico (BAKER; MEAD, 2004). É importante destacar que nem todos os aditivos melhoram as propriedades dos compósitos, e que algumas podem ser reduzidas drasticamente por certos aditivos (DEARMITT; ROTHON, 2017). O compósito resultante é geralmente composto de matriz e reforço/extensor aglutinados para atingir as propriedades desejadas de uma ou mais finalidades (PETERS, 1998). Não há polímeros ou aditivos ideais, portanto, a habilidade é misturar ingredientes para maximizar certas propriedades e mitigar a perda de outras (DEARMITT; ROTHON, 2017).

Biocompósitos são compósitos obtidos a partir de matérias-primas agrícolas e florestais renováveis, incluindo madeira, resíduos agrícolas, ervas e fibras vegetais naturais compostas por carboidratos, tais como açúcares e amido, lignina e celulose,

bem como óleos vegetais e proteínas, podendo ser combinados com polímeros não biodegradáveis derivados do petróleo como polipropileno, polietileno e epóxis ou biopolímeros como poli(ácido lático) e o polihidroxialcanoatos (MOHANTY et al., 2005).

Biocompósitos obtidos a partir de fibras de origem vegetal e plásticos derivados de biopolímeros são provavelmente mais ecológicos (*ecofriendly*), e muitas vezes podem ser chamados de “compósitos verdes” (*green composites*) em países de língua inglesa, por serem completamente biodegradáveis ou renováveis, e ainda, abordarem questões de sustentabilidade e impacto ambiental zero (MOHANTY et al., 2005; SABA et al., 2017).

Os biocompósitos são de grande importância para o setor de materiais, além de serem constituídos principalmente de materiais naturais, apresentam propriedades únicas que não existem naturalmente (PILLA, 2011). Além disso, inúmeras aplicações estão sendo cada vez mais estudadas para que se possa abranger os mais diversificados campos de trabalho. Grandes exemplos de aplicações comerciais de compósitos como materiais leves estão nas indústrias automobilística, de construção, aeroespacial, esportiva, têxtil e de móveis, sendo que, na automobilística vem tendo maior ascensão (PANTHAPULAKKAL et al., 2017).

O desenvolvimento de compósitos plásticos com materiais lignocelulósicos de qualidade é restringido por dois limites físicos, a temperatura superior em que esse material pode ser processado e a diferença entre as cargas elétricas superficiais do reforço e da matriz polimérica. A natureza altamente polar e hidrofílica da superfície da fibra dificulta a ligação com a matriz apolar comumente utilizada (ZHANG; ZHONG; REN, 2017). Normalmente, os materiais lignocelulósicos podem ser processados a temperaturas de até 230 °C, porém, à medida que a diferença entre as cargas elétricas de superfície cresce, a probabilidade de alcançar uma forte adesão interfacial diminui (BLEDZKI; SPERBER; FARUK, 2002). Como a adesão interfacial entre as fibras lignocelulósicas e a matriz polimérica define as propriedades físicas finais de um compósito, é necessário fazer a compatibilização da mistura por meio de métodos e agentes de acoplamento (GODAVARTI, 2005).

Apesar dos benefícios ao se utilizar fibras de celulose em compósitos, devido à sua origem vegetal, essas fibras possuem características inerentes à sua natureza como a sua hidrofílicidade, falta de adesão entre fibras naturais não tratadas e as matrizes poliméricas, qualidade das fibras variável conforme a técnica de extração e

a baixa resistência ao impacto resultante dos defeitos naturais das mesmas (CASTRO, 2013). Essas características limitam a sua utilização em algumas aplicações, como em componentes exteriores, sujeitos a impactos, à umidade e a condições climáticas adversas (DHAKAL; ZHANG, 2015).

Os materiais lignocelulósicos possuem uma densidade relativamente alta de grupos hidroxila na sua superfície, principalmente nas regiões amorfas da hemicelulose e até mesmo na porção de lignina, por conterem grupos funcionais polares (DAI; FAN, 2014). Em contrapartida, materiais poliméricos utilizados como matriz geralmente são compostos apolares de alto peso molecular, ao misturar os dois componentes para formar o compósito, essa diferença na energia da superfície pode levar a uma dispersão fraca da fibra dentro da matriz, resultando em ligação interfacial relativamente fraca entre as duas fases do composto (SPEAR; EDER; CARUS, 2015).

Para amenizar as falhas naturais das fibras de reforço e melhorar o processamento e a performance de compósitos, aditivos como agentes de acoplamento, estabilizadores de luz, pigmentos, lubrificantes, fungicidas e agentes espumantes são utilizados até certo ponto, dependendo da sua aplicação (CAULFIELD et al., 2005).

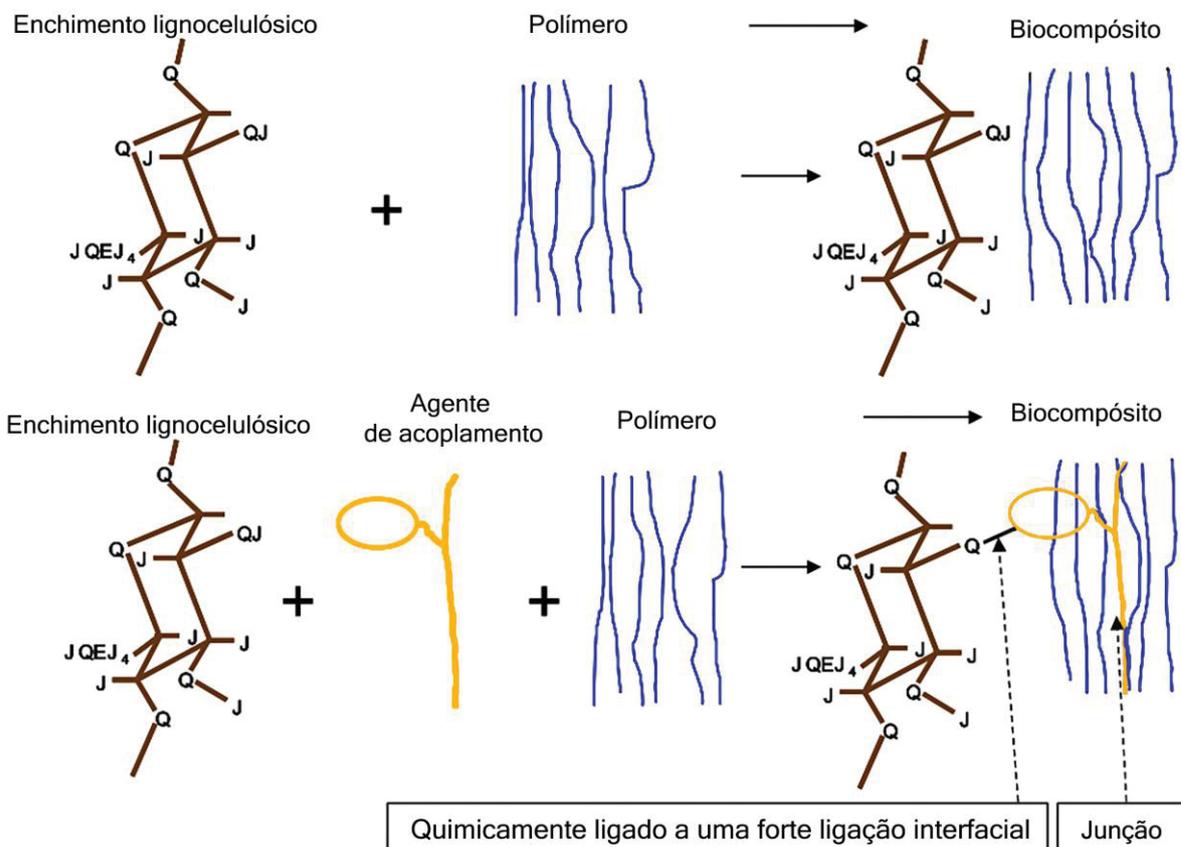
2.2.4.1 Compatibilização e acoplamento em compósitos

O teor de umidade e a natureza energética polar superficial das fibras lignocelulósicas são pontos críticos ao se trabalhar com qualquer substância termoplástica, pois as reações com a água presente nas fibras prejudicam a formação de uma interface forte entre as fibras e a matriz, assim como as ligações formadas diretamente na parede celular (GODAVARTI, 2005). Portanto, faz-se necessário a compatibilização entre as duas fases para garantir os benefícios das propriedades de ambos os materiais no compósito final.

Compatibilização é qualquer operação realizada sobre o polímero e/ou fibra de reforço/enchimento, que aumenta a miscibilidade da mistura. O termo compatibilidade é usado extensivamente como sinônimo de miscibilidade no sentido termodinâmico, ou seja, polímeros compatíveis são misturas de polímeros que não apresentam sintomas grosseiros de separação de fases quando misturados ou que tenham propriedades químicas desejáveis quando misturados (BLEDZKI; GASSAN, 1997; GODAVARTI, 2005).

O acoplamento é um processo quando polímeros e/ou enchimento diferentes são ligados por meio de agentes externos para formar pontes de ligações químicas, a partir da reação com os grupos hidroxila polares (OH) da superfície da fibra, e com os grupos funcionais da matriz polimérica (CHOLLAKUP; SMITTHIPONG; SUWANRUJI, 2012). Esses agentes atuam como pontes que ligam fibras e polímeros termoplásticos por ligação covalente, emaranhamento de cadeia do polímero e fortes interações secundárias no caso da ligação de hidrogênio, podendo proporcionar até mesmo ganho em resistência mecânica ao compósito (LU et al., 2000).

FIGURA 2.7 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE COMPATIBILIZAÇÃO ENTRE ENCHIMENTO LIGNOCELULÓSICO E POLÍMERO UTILIZANDO AGENTE DE ACOPLAMENTO.



FONTE: Adaptado de Yang et al. (2007).

Portanto, a modificação da matriz geralmente é considerada apenas em aplicações específicas como na área biomédica, onde deve ser transformada a fim de se obter uma matriz relativamente mais hidrofílica evitando-se os efeitos nocivos ao sistema biológico (JAHNO, 2005).

Por outro lado, na maioria das vezes os tratamentos são realizados nas fibras, a fim de modificar a sua superfície que apresenta numerosos grupos hidroxila. Os

tratamentos reduzem as cargas elétricas sendo capaz de transformar uma superfície polar em uma apolar, compatível com a da matriz polimérica (GAUTHIER et al., 1998). Esses tratamentos podem ser divididos em 3 grandes categorias, sendo os tratamentos químicos, tratamentos físicos e tratamentos biológicos, onde a diferença entre eles é geralmente notada na eficiência da adesão entre as fibras e a matriz (BLEDZKI; GASSAN, 1997; ZHANG; ZHONG; REN, 2017).

Dentro dos tratamentos químicos, o método convencional mais utilizado é por meio de típicas reações de esterificação. A esterificação promove a funcionalização da superfície das fibras a partir da reação dos grupos hidroxila com ácidos orgânicos ou anidridos. Durante a esterificação, os grupos hidroxila hidrofílicos são transformados em ligações de éster hidrofóbicas, o que aumenta conseqüentemente a hidrofobicidade das fibras e, por conseguinte, a compatibilidade entre a fibra e a matriz (KOZLOWSKI; WLADYKA-PRZYBYLAK, 2004; ZHANG; ZHONG; REN, 2017).

Devido à complexidade das reações químicas e custos elevados com reagentes na modificação das fibras naturais, os agentes de acoplamento interfaciais são muitas vezes preferidos por serem sintetizados com facilidade e baixo custo e ainda, pela simples adição no processamento dos compósitos (SUBRAMANIAN, 2017). Grandes exemplos de agentes de acoplamentos sintéticos muito utilizados são os silanos, agentes maleatados como o anidrido maleico, isocianatos e diclorotriazinas (CHOLLAKUP; SMITTHIPONG; SUWANRUJI, 2012). Além desses, alguns agentes naturais estão sendo estudados a fim de obter compatibilização interfacial entre as fibras e a matriz no compósito.

Por ser um subproduto abundante nas indústrias de celulose e papel, e devido à complexidade da sua estrutura, a lignina Kraft é um dos principais biomateriais estudados com potencial para utilização como agente de compatibilização entre matrizes poliméricas e fibras ou enchimentos naturais (POLAT et al., 2017). Alguns estudos concluíram que uma melhor adesão entre matriz e enchimentos, ocorre quando se utiliza adições de lignina em pequenas quantidades, podendo promover o efeito inverso em altas quantidades, afetando negativamente sobretudo as propriedades mecânicas dos compósitos (ROZMAN et al., 2000; THIELEMANS; WOOL, 2005; ARADOAEI et al., 2010; THAKUR et al., 2014; LUO; CAO; SUN, 2017).

2.3 CONCLUSÕES

A produção anual de polpa celulósica em escala industrial tem aumentado cada vez mais para suprir a grande demanda de exportação. Paralelamente ao aumento dessa produção, uma grande quantidade de resíduo fibroso é gerada e estocada nos lodos das indústrias. O resíduo dos lodos é composto basicamente de fibras degradadas e materiais inorgânicos sendo geralmente destinado à queima ou ao aterramento. Contudo, esses resíduos estão em processo constante de estudo na busca de melhores alternativas para a sua destinação, principalmente para o desenvolvimento de materiais de maior valor agregado.

A lignina Kraft é um subproduto recuperada do licor negro e é gerada em quantidades consideráveis com a grande produção de celulose. Diversas finalidades têm sido encontradas para a aplicação da lignina Kraft, dentre elas, a sua utilização como agente compatibilizante entre matrizes poliméricas hidrofóbicas e materiais lignocelulósicos hidrofílicos na produção de compósitos.

A utilização do poli(ácido láctico) em diversas aplicações está em ascensão por ser um polímero biodegradável obtido de fontes renováveis. Porém, por não apresentar propriedades satisfatórias para algumas aplicações e devido ao seu alto custo, o poli(ácido láctico) tem sido combinado com outros materiais de baixo custo, como fibras naturais, para contornar essas adversidades.

Os compósitos são formados por diferentes materiais com propriedades distintas, e têm grande importância na engenharia de materiais por apresentarem propriedades singulares, não encontradas de forma natural nos materiais. A utilização de materiais de origem vegetal na formação de biocompósitos, pode apresentar problemas de incompatibilidade com a matriz polimérica, sendo necessário realizar previamente nesses casos, a etapa de compatibilização.

A compatibilização entre a matriz polimérica e as cargas é um processo importante na produção de compósitos para melhoria da adesão interfacial, refletindo diretamente nas propriedades finais do produto.

O domínio desses conceitos são fundamentais para amenizar as principais dificuldades encontradas no desenvolvimento de novos materiais compósitos.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MORFOLÓGICA DO RESÍDUO DE CELULOSE, LIGNINA KRAFT E PLA.

3.1 INTRODUÇÃO

Como abordado previamente no Capítulo 2, cada material em sua forma original possui propriedades particulares, as quais quando combinadas em um compósito geram um material híbrido com propriedades distintas. Dessa forma, a caracterização dos materiais a serem utilizados no desenvolvimento de compósitos é essencial para o conhecimento da natureza física e química, sendo informações primordiais para a profunda compreensão no desenvolvimento de produtos e materiais, garantindo assim o controle de qualidade.

A caracterização de materiais lança mão de diferentes técnicas instrumentais de análise com o objetivo de compreender as diferentes características relacionadas à sua composição como a sua estrutura e suas propriedades. A partir dessas características é possível determinar os seus limites de processamento e prognosticar como será o desempenho desses materiais após a sua união em um compósito. Além disso, por meio de caracterizações obtêm-se informações relevantes para a determinação da possível aplicabilidade.

3.1.1 Objetivo geral

Apresentar as características previamente conhecidas dos materiais utilizados no estudo, assim como, determinar diretamente as principais propriedades desconhecidas como pH, densidade, teor de cinzas, além de, características como morfologia, estrutura e grupamentos químicos.

3.1.2 Objetivo específico

Avaliar se os materiais de carga apresentam características que possam contribuir para a obtenção de boas propriedades dos biocompósitos de PLA.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos materiais

O resíduo fibroso de celulose de *Eucalyptus* sp. do lodo primário e a lignina em pó recuperada do processo Kraft de polpação, foram fornecidas pela indústria Suzano Papel e Celulose S.A. localizada do estado de São Paulo. O biopolímero Ingeo™ 3052D de poli(ácido láctico) (PLA) peletizado foi adquirido por meio da empresa NatureWorks LCC, Minnetonka, USA. As especificações técnicas do PLA e da lignina Kraft fornecidas pelos fabricantes, estão apresentadas na TABELA 3.1.

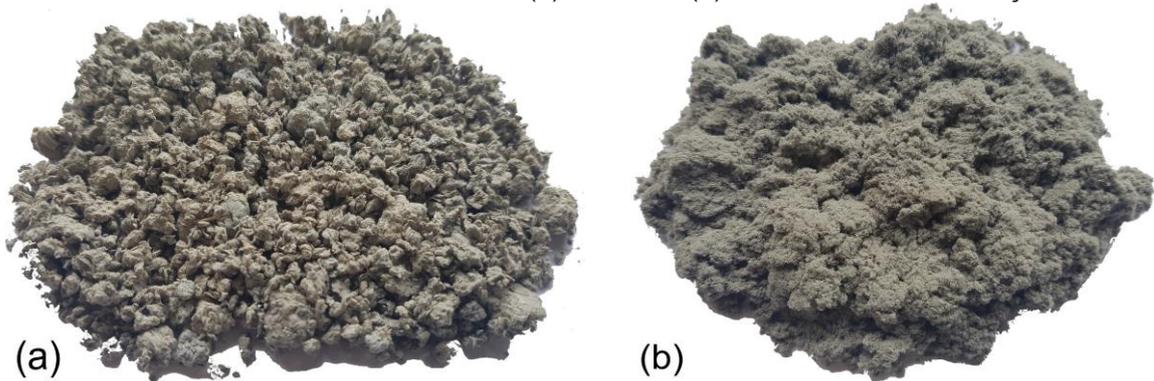
TABELA 3.1 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO PLA E DA LIGNINA KRAFT.

PLA Ingeo 3052D	
Massa Específica (g.cm ⁻³)	1,24
Massa Molar (g.mol ⁻¹)	116000
Teor de D-Lactídeo (%)	4
Índice de Fluidéz (g.10 min ⁻¹)	14
Viscosidade Relativa	3,3
Temperatura de Fusão (°C)	145 – 160
Temperatura de Transição Vítea (°C)	55 – 60
Lignina Kraft	
Massa específica (g.cm ⁻³)	0,43
pH	3,2
Teor de sólidos (%)	97
OH alifático (mmol.g ⁻¹)	1,33
Siringila (mmol.g ⁻¹)	1,81
Guaiacila condensada (mmol.g ⁻¹)	1,09
OH fenólica guaiacila não-condensada (mmol.g ⁻¹)	0,83
<i>p</i> -hidroxifenila (mmol.g ⁻¹)	0,19
Fenólicos totais (mmol.g ⁻¹)	3,93
Ácido OH (mmol.g ⁻¹)	0,42

FONTE: Natureworks (2018) e Suzano Papel e Celulose (2018).

O resíduo de celulose foi seco em estufa com circulação de ar à 103±2°C por 72 horas e desagregadas em um moinho de facas do tipo Wiley com malha de 32 mesh (0,50 mm) (FIGURA 3.1). O resíduo desagregado foi passado em peneira de mesma grana para garantir a homogeneidade do material e conduzidas novamente a estufa por 24 horas. O resíduo seco foi armazenado em sacos plásticos herméticos para evitar o contato com a umidade do ambiente.

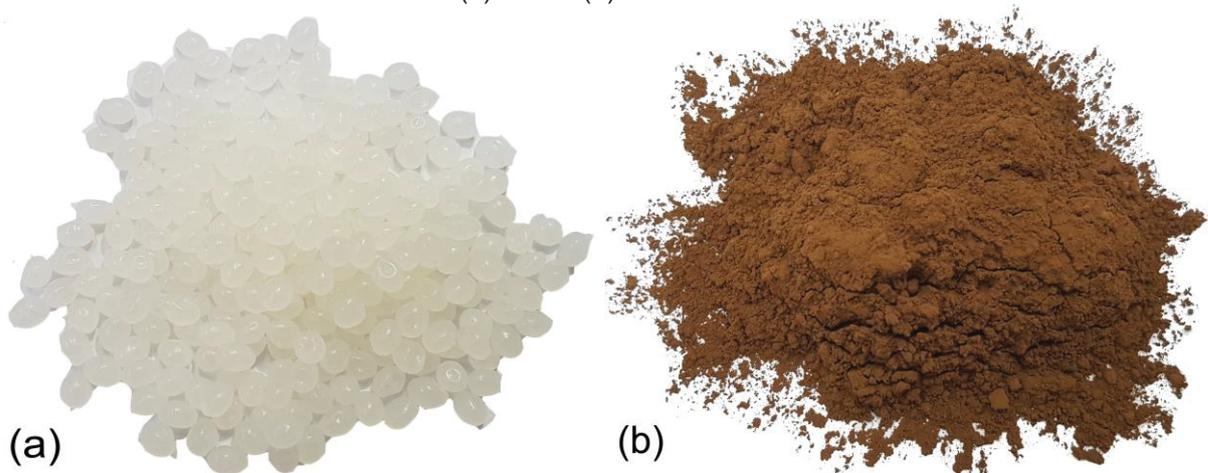
FIGURA 3.1 – RESÍDUO FIBROSO (a) ANTES E (b) APÓS A DESAGREGAÇÃO.



FONTE: O autor (2018).

O PLA foi seco em estufa à vácuo à $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ por 24 horas (FIGURA 3.2a). A lignina Kraft foi seca em estufa à $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ por 24 horas (FIGURA 3.2b). Essas condições foram utilizadas a fim de se garantir o estado anidro dos materiais.

FIGURA 3.2 – (a) PLA E (b) LIGNINA KRAFT EM PÓ.



FONTE: O autor (2018).

3.2.2 Determinação da densidade, pH e teor de cinzas do resíduo

A densidade do resíduo foi determinada por meio de uma proveta com etanol (99%) como líquido de imersão. O resíduo foi seco em estufa à $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ por 96 horas e colocadas em um dessecador contendo sílica para resfriamento. Antes da pesagem hidrostática com etanol, realizou-se a impregnação do resíduo de celulose sendo retirado as bolhas por meio de vácuo em dessecador.

A densidade foi calculada utilizando a Equação 3.1 (BÉAKOU et al., 2008; INDRAN; RAJ, 2015; JEBADURAI et al., 2019).

$$\rho_f = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_3 - m_1) \times (m_4 - m_1)} \times \rho_e \quad (3.1)$$

Onde, ρ_f = Densidade do resíduo (g.cm^{-3}); ρ_e = Densidade do etanol (g.cm^{-3}); m_1 = Massa da proveta vazia (g), m_2 = Massa da proveta com o resíduo (g), m_3 = Massa da proveta com etanol (g); m_4 = Massa da proveta com o resíduo e etanol (g).

O pH do resíduo foi determinado por meio de um pHmetro digital, após a fervura de 5g de amostra com 150 mL de água destilada, de acordo com a norma TAPPI T252 om-02 (TAPPI STANDARDS, 2002).

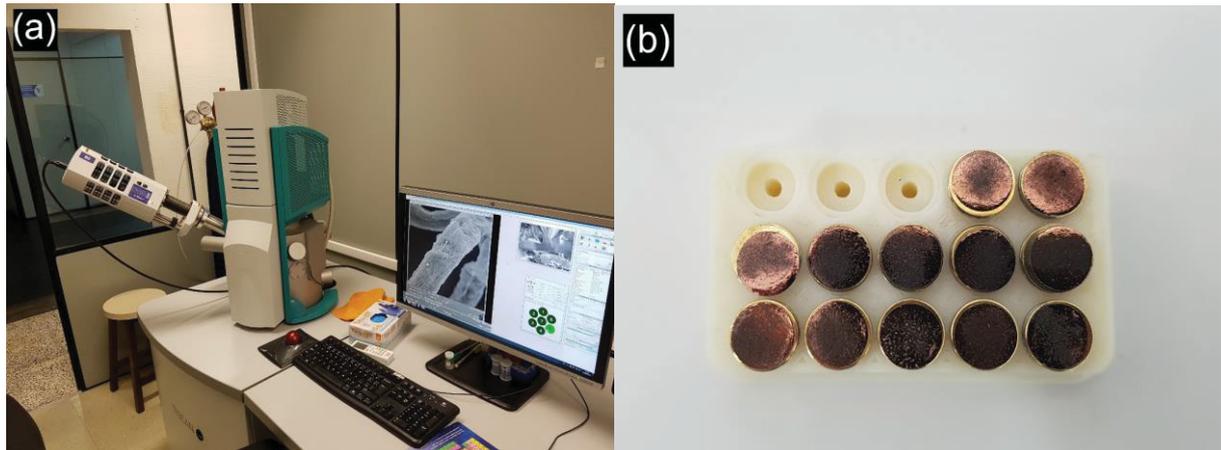
O teor total de cinzas do resíduo foi determinado pela calcinação das amostras à $525 \pm 25^\circ\text{C}$ por 4 horas em cadinhos de porcelana, de acordo com o método sugerido pela norma TAPPI T211 om-02 (TAPPI STANDARDS, 2007).

Todas as determinações supracitadas foram realizadas em quintuplicatas.

3.2.3 Análise da estrutura morfológica do resíduo fibroso e da lignina Kraft

A morfologia do resíduo fibroso e da lignina Kraft foi avaliada por meio de micrografias obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Tescan Vega 3 LMU (Figura 3.3a), pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As amostras foram secas em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ por 72 horas, fixadas em estandes de alumínio com fita de carbono e metalizadas com ouro 24 quilates (Figura 3.3b) por 180 segundos, corrente de 40 mA e pressão de 0,075 mbar, e então mantidas sob vácuo por 48 horas. As imagens de alta resolução foram capturadas sob vácuo de 30 Pa, em magnificações de 250 e 5000 vezes com potência do feixe de íons de 15 kV. As dimensões médias das fibras de celulose encontradas no resíduo foram obtidas pela medição direta via software do comprimento e diâmetro de 10 fibras escolhidas aleatoriamente nas micrografias.

FIGURA 3.3 – (a) MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA; (b) AMOSTRAS METALIZADAS COM OURO.



FONTE: O autor (2018).

3.2.4 Determinação da química elementar das cinzas

As amostras para a determinação dos elementos inorgânicos presentes nas cinzas, foram preparadas da mesma forma que aquelas submetidas à análise morfológica abordada no item 3.2.3. A análise foi realizada por meio de um detector de energia dispersiva de 80 mm² (EDS Oxford) com desvio de silício (SDD) interligado à câmara do MEV, obtendo imagens de alta resolução em magnificações de 5000 vezes. Os espectros foram coletados em 4 pontos distribuídos aleatoriamente e a partir da soma de mapas dos elementos identificados.

3.2.5 Determinação da estrutura química dos materiais e das cinzas

A determinação da estrutura química foi realizada a partir da análise dos difratogramas dos materiais e das cinzas do resíduo calcinado obtidos por meio de um difratômetro de raios-X Shimadzu 7000 (Figura 3.4), pertencente ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da UFPR. As medições foram realizadas utilizando radiação por ânodo de cobre (CuK α), operada com corrente de 20 mA e voltagem de 40 kV, e com fendas de entrada e saída de 1 e 0,3 mm, respectivamente. Os perfis de difração foram obtidos na faixa de 5 a 60 graus (ângulo de Bragg 2 θ) com velocidade de 1 grau por minuto sendo 2,4 segundos por passo de 0,04 graus.

FIGURA 3.4 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X.



FONTE: O autor (2018).

A partir do difratograma das cinzas, foi realizada a identificação das fases minerais por meio da análise comparativa dos padrões observados com os padrões das entradas dos bancos de dados de referência por meio do software Panalytical X'Pert High Score Plus. O banco de dados de difração ICDD PDF2 foi utilizado como base para identificação de fases por correspondência.

O índice de cristalinidade da celulose contida no resíduo foi determinado com base no método empírico proposto por Segal et al. (1959). A cristalinidade foi calculada a partir da razão da altura entre a máxima intensidade de difração (200) para o pico de celulose I β ($22^\circ < 2\theta < 23^\circ$) que representa o material cristalino e a mínima intensidade de difração ($18^\circ < 2\theta < 19^\circ$) que representa o material amorfo, após subtração da linha de base (Equação 3.2).

$$CrI = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde, CrI = Índice de cristalinidade (%); I_{200} = Intensidade total do pico cristalino; I_{AM} = Intensidade mínima que representa a região amorfa.

O índice de cristalinidade do PLA foi determinado por meio da subtração entre a área total e amorfa do PLA. Após a subtração da área amorfa da amostra, a cristalinidade foi obtida pela divisão entre área restante (porção cristalina) e a área total do difratograma original do PLA (Equação 3.3).

$$CrI = \frac{A_{total} - A_{AM}}{A_{total}} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde, CrI = Índice de cristalinidade (%); A_{total} = Área total do difratograma; A_{AM} = Área da região amorfa.

O tamanho médio do cristalito da celulose e do PLA foi calculado a partir da largura dos picos cristalinos de maior intensidade de difração com base na equação de Scherrer, (SCHERRER, 1912; LANGFORD; WILSON, 1978), Equação 3.4.

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

Onde, τ = Tamanho do cristalito (nm); k = Constante de Scherrer/fator de correção (0,91); λ = Comprimento de onda da radiação (nm); β = Largura à meia altura (FWHM) do pico de difração (radianos); $\cos \theta$ = Cosseno do ângulo de difração de Bragg (graus).

3.2.6 Análise de grupamentos químicos dos materiais e das cinzas

Análise complementar dos grupamentos químicos dos materiais utilizados para a produção dos biocompósitos e das cinzas do resíduo, foi realizada por espectroscopia no infravermelho por meio de um espectrômetro Bruker FT-IR Alpha-R com módulo para reflectância total atenuada (ATR) (FIGURA 3.5). O equipamento pertence ao Laboratório de Controle de Qualidade e Química Farmacêutica da UFPR. Para cada espectro, 32 varreduras foram coletadas com uma resolução de 4 cm^{-1} em frequências de 400 a 4000 cm^{-1} .

FIGURA 3.5 – ESPECTRÔMETRO FT-IR COM MÓDULO ATR.



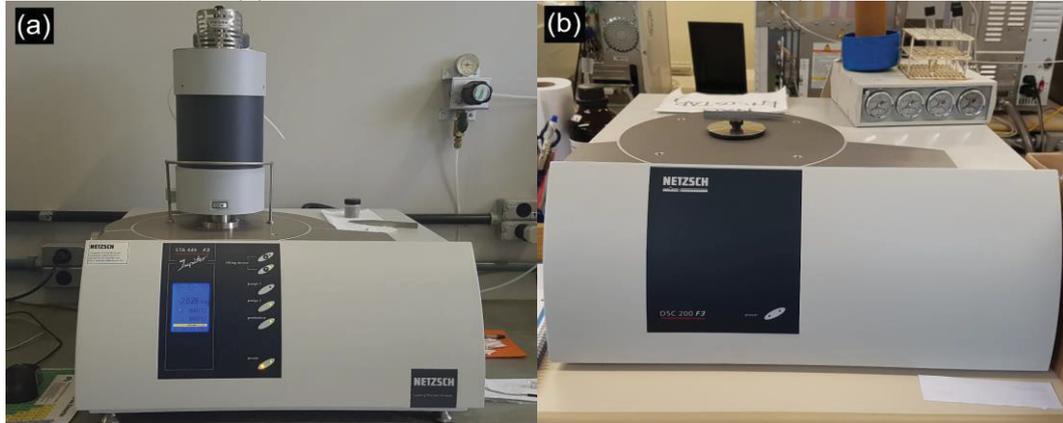
FONTE: O autor (2018).

3.2.7 Análises térmicas

As análises termogravimétricas (TGA) dos materiais foram conduzidas por meio de um analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter Netzsch (FIGURA 3.6a) pertencente ao Laboratório Multiusuário de Equipamentos de Pequeno e Médio Portes da UFPR. Amostras de aproximadamente 5 mg foram aquecidas em cadinhos de alumina (Al_2O_3) em um intervalo de temperatura de 20°C a 800°C . Para os ensaios foi configurado uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com fluxo contínuo de Nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A calorimetria exploratória dos materiais foi realizada por meio de um calorímetro DSC 200 F3 Maia® Netzsch (FIGURA 3.6b), pertencente ao Laboratório de Polímeros (LabPol) da UFPR.

FIGURA 3.6 – (a) ANALISADOR TÉRMICO SIMULTÂNEO; (b) CALORÍMETRO.



FONTE: O autor (2018).

Amostras de aproximadamente 10 a 20 mg foram encapsuladas sob pressão em cadinhos de alumínio, e analisadas à uma taxa de aquecimento constante de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo contínuo de Nitrogênio de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente ($20\pm 3^{\circ}\text{C}$) até 200°C permanecendo nesta temperatura por 5 minutos e resfriadas até 30°C , para a eliminação da história térmica. Posteriormente, as análises foram realizadas sob as mesmas condições aquecendo as amostras de 30°C até 200°C .

Por meio dos termogramas foram determinadas as temperaturas típicas de fusão, transição vítrea e entalpia de fusão. O grau de cristalinidade do PLA foi avaliado a partir da entalpia de fusão da amostra, utilizando a Equação 3.5.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde, X_c = Grau de cristalinidade (%); ΔH_m = Entalpia de fusão ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$); ΔH_m^0 = $93\text{ (J}\cdot\text{g}^{-1})$, considerado a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Teor de cinzas, Densidade e pH do resíduo fibroso

Na TABELA 3.2 pode-se observar o teor de cinzas, a densidade e o pH determinados para o resíduo fibroso.

TABELA 3.2 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÕES DAS PROPRIEDADES ANALISADAS DO RESÍDUO.

Propriedade	Média	Desvio Padrão
Teor de cinzas (%)	45,01	0,43
Densidade (g.cm ⁻³)	1,61	0,07
pH	8,67	0,06

FONTE: O autor (2019).

O valor total médio encontrado para o teor de cinzas do resíduo foi de 45,01%. Alguns autores como Ochoa de Alda (2008), Hamzeh, Ashori e Mirzaei (2011) e Kwon et al. (2018), encontraram valores próximos para o mesmo tipo de material, sendo 39,50%, 37,50% e 42,00%, respectivamente. O teor de cinzas encontrado neste estudo está dentro da faixa encontrada pelos autores supracitados e pode ser classificada como resíduo de lodo com alto teor cinzas, cujos valores são superiores a 30% (OCHOA DE ALDA, 2008). Altos teores de cinzas estão diretamente relacionados a grande quantidade de materiais inorgânicos não combustíveis presentes nos resíduos de lodos, provenientes dos aditivos utilizados no processo industrial os quais não são recuperados (SOUCY et al., 2014; BAJPAI, 2015).

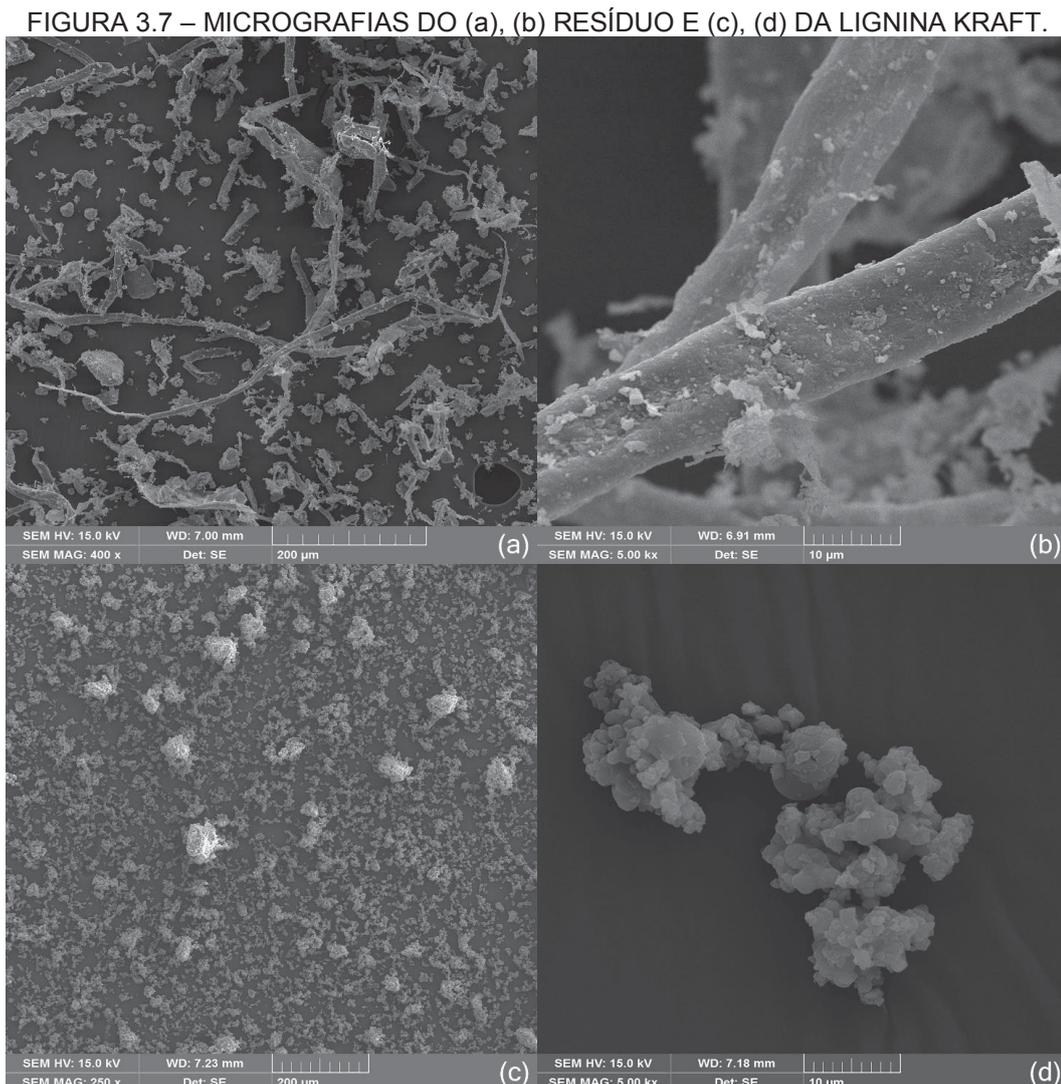
A densidade média do resíduo fibroso foi determinado em 1,61 g.cm⁻³. O valor encontrado é superior à valores médios encontrados para polpa celulósica de Eucalyptus, que pode ser observada na faixa entre 1,20 g.cm⁻³ (DAI; FAN, 2014; DJAFARI PETROUDY, 2016; TONOLI et al., 2019). Todavia, é um valor médio abaixo daqueles reportados na literatura para resíduos de lodo, podendo ser encontrado na faixa entre 1,83 g.cm⁻³ e 1,92 g.cm⁻³ (MOO-YOUNG; ZIMMIE, 1997; ELLOUMI et al., 2018) para materiais com teor de cinzas de 40% a 50% . A alta densidade está relacionada sobretudo ao alto teor de cinzas encontrado no material, uma vez que os materiais inorgânicos/minerais apresentam de um modo geral uma densidade de até

3 vezes maior que a densidade de materiais orgânicos (DEARMITT; ROTHON, 2017), elevando conseqüentemente a densidade do material como um todo.

O resíduo apresentou um valor médio de pH ligeiramente alcalino 8,67. Esse valor pode ser considerado razoável, devido as condições químicas alcalinas decorrentes tipicamente dos materiais de caustificação utilizados no processo de polpação e/ou CaCO_3 utilizado no processo de acabamento do papel (KUOKKANEN et al., 2008; ABDULLAH et al., 2015).

3.3.2 Análise da estrutura morfológica do resíduo fibroso e da lignina Kraft

Na FIGURA 3.7 pode-se observar as micrografias obtidas do resíduo e da lignina Kraft.



FONTE: O autor (2018).

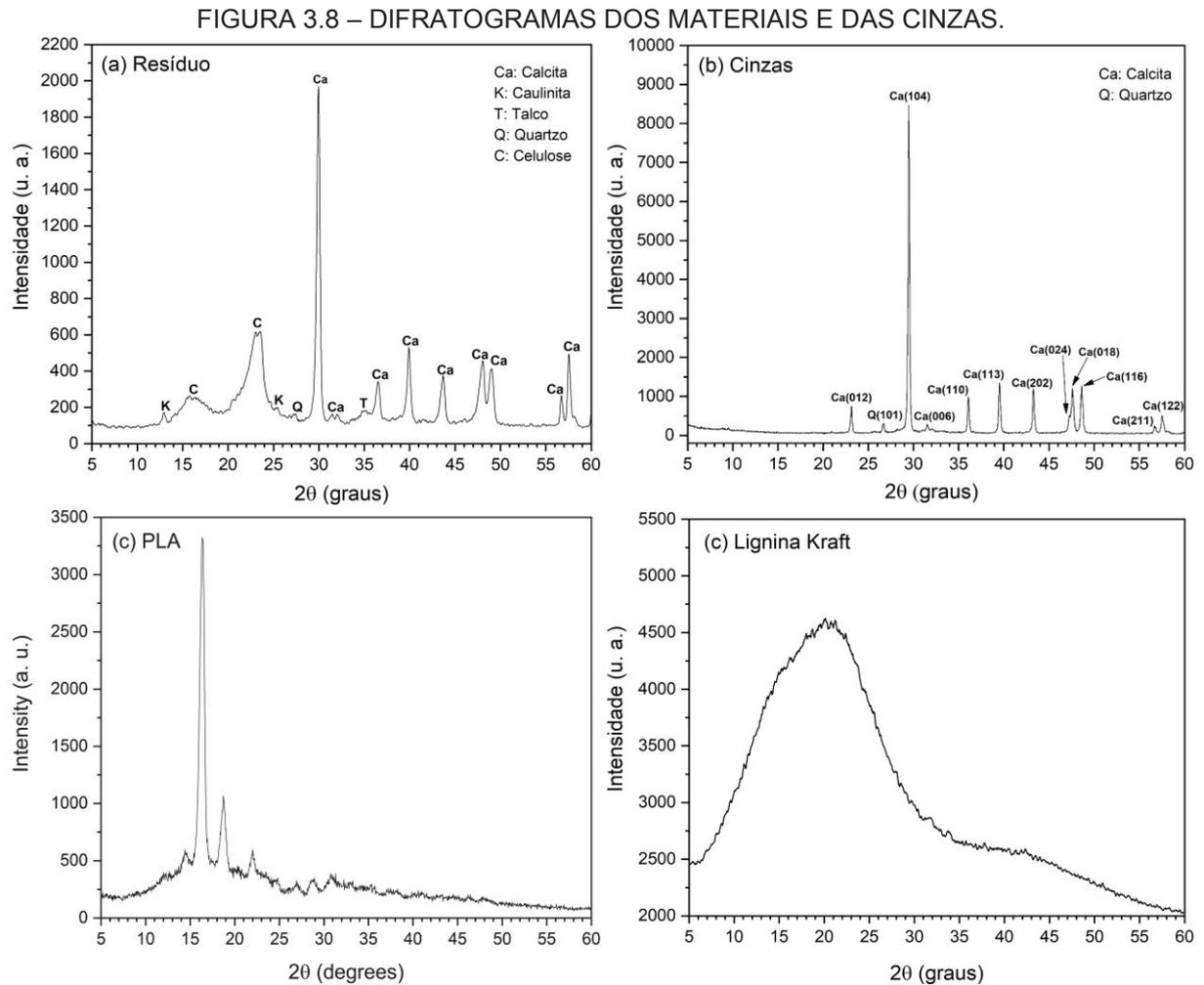
Na FIGURA 3.7a, é possível observar claramente a presença de partículas minerais e fibras de celulose no resíduo. As fibras aparecem distribuídas aleatoriamente, podendo-se observar fibras inteiras assim como fragmentos de fibras resultantes de rompimentos ocorridos no processamento industrial. Na FIGURA 3.7b, pode-se observar a presença de fissuras na cutícula nas fibras de celulose, resultante da degradação pelo contato prolongado com reagentes alcalinos utilizados no processo de polpação e de correção do pH dos lodos (LI et al., 2017a). Além disso, observa-se que houve adsorção de partículas minerais, em sua maioria carbonato de cálcio, por meio das fissuras presentes na cutícula das fibras de celulose. As fibras de celulose são capazes de adsorver o carbonato de cálcio por interação eletrostática e quelante. Quando em contato com soluções supersaturadas de carbonato de cálcio, podem promover a deposição seletiva de calcita por nucleação heterogênea (DALAS; KLEPETSANIS; KOUTSOUKOS, 2000; LU et al., 2017; SZYMAŃSKA-CHARGOT et al., 2018).

As fibras apresentaram comprimento e diâmetro médio de 789,66 μm e 12,18 μm , respectivamente. O valor de comprimento está dentro da faixa de valores encontrados por Assis et al. (2019) e Ballesteros et al. (2017), que observaram valores de comprimento médio para fibras de celulose Kraft branqueada de Eucalyptus de 760 μm e 800 μm , respectivamente. Por outro lado, o diâmetro médio mostrou-se inferior aos encontrados pelos autores, que observaram valores de 15,6 μm e 16,5 μm , respectivamente. A redução do diâmetro das fibras presentes no resíduo, está associada a perda de estrutura da fibra observada pela presença de fissuras, como abordado no parágrafo anterior.

Na FIGURA 3.7c pode-se observar partículas de lignina Kraft em pó que tendem a formar grandes aglomerados. Esses aglomerados ocorrem devido a fortes ligações inter e intramoleculares por pontes de hidrogênio (MISHRA; EKIELSKI, 2019). A lignina Kraft não possui morfologia e microestrutura definida, apresentando partículas com tamanhos micrométricos e nanométricos e formas diversificadas (FIGURA 3.7d). De acordo com Vainio et al., (2004) e Huang; Fu; Gan, (2019), ainda não é clara a compreensão do tamanho e forma exata de ligninas, pois podem sofrer grandes variações de acordo com o método químico de extração e processamento.

3.3.3 Determinação da estrutura química dos materiais e das cinzas

Na FIGURA 3.8 pode ser visualizado os difratogramas obtidos para o resíduo, cinzas, PLA e lignina Kraft.



FONTE: O autor (2018).

A presença de compostos minerais observadas nas micrografias, pode ser confirmada pelos difratogramas do resíduo (FIGURA 3.8a) e das cinzas (FIGURA 3.8b), apresentando picos cristalinos intensos característicos de materiais inorgânicos.

Os principais constituintes cristalinos observados no espectro do resíduo foram calcita, caulinita, talco, quartzo e celulose (ELLOUMI et al., 2018). A partir do espectro da cinzas, foi possível corroborar a presença de calcita com pico intenso de 29° (índice 104), que é mais dominante no espectro, picos menores nos índices 012, 006, 110, 113, 202, 024, 018, 116, 211 e 122 (RAHMAN; HALFAR, 2014) e quartzo em 101. Os

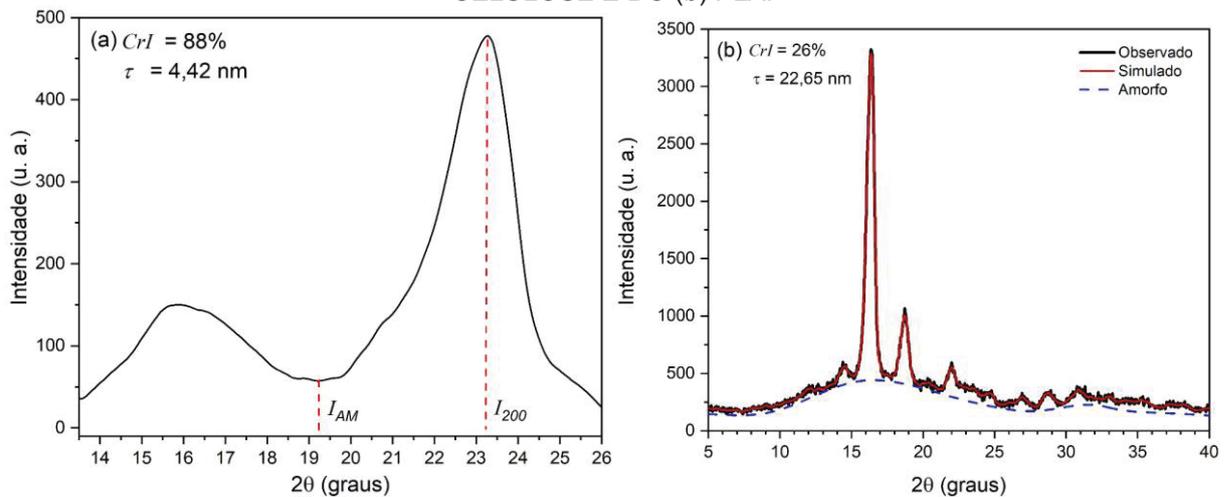
outros constituintes inorgânicos com picos suaves (caulinita e talco) presentes no difratograma do resíduo, não foram observados nas cinzas por estarem disponíveis em baixas concentrações e presentes na forma de óxidos os quais podem ter sido degradados sob à temperatura de 525°C (FRÍAS; RODRÍGUEZ; ROJAS, 2015). Além disso, a caulinita pode ter sido transformada em metacaulinita devido a submissão à alta temperatura, sendo essa um material amorfo sem características cristalinas (FRIAS et al., 2011).

A partir do espectro do PLA (FIGURA 3.8c), pode-se observar picos típicos intensos em 14,4°, 16,4°, 18,7°e 22,0°, os quais indicam a presença de porção cristalina. O PLA em sua forma comercial é produzido pela combinação entre altas proporções de PLLA (poli ácido L-láctico) semicristalino e baixas proporções de PDLA (poli ácido D-láctico) amorfo, formando um polímero semicristalino o qual pode apresentar 3 formas polimórficas sendo α , β e γ , dependendo das condições do seu processamento (TÁBI et al., 2010; BACKES et al., 2019). A estrutura α , que é a mais estável que a forma β e γ , é comumente encontrada e distinguida pelos 3 primeiros picos mais intensos (AHMED et al., 2010). Além disso, uma outra fase cristalina que possui estrutura um pouco mais desordenada também pode estar presente denominada α' (BACKES et al., 2019).

O difratograma da lignina Kraft (FIGURA 3.8d) não apresentou nenhum pico agudo cristalino característico. Dessa forma, pode-se afirmar que sua estrutura é amorfa, conforme é reportado na literatura (GIITA SILVERAJAH et al., 2012).

Os valores obtidos para o índice de cristalinidade médio (Crl) e tamanho do cristalito (τ) obtidos a partir do difratograma isolado da região da celulose (FIGURA 3.9a), foram 88% e 4,42 nm, respectivamente. Os valores encontrados estão de acordo com os apresentados por Ju et al., (2015), que encontraram valores médios para celulose branqueada de Eucalyptus de 88% e 5,6 nm. Os valores de Crl da celulose I podem variar de 43 a 90%, enquanto que para τ os valores encontram-se na faixa de 4 a 7 nm (KLEMM et al., 2005; PARK et al., 2010).

FIGURA 3.9 – ÍNDICE DE CRISTALINIDADE E TAMANHO DO CRISTALITO MÉDIO DA (a) CELULOSE E DO (b) PLA.



FONTE: O autor (2018).

De acordo com Ahvenainen; Kontro; Svedström, (2016), por meio do método de Segal altos valores de *CrI* são obtidos, sendo diretamente proporcionais ao τ . A cristalinidade das fibras celulósicas depende, sobretudo, da origem e do grau de degradação das fibras durante o processo de polpação (PANTHAPULAKKAL; SAIN, 2012).

O alto *CrI* obtido para as fibras celulósicas neste estudo, é resultado dos processos os quais a celulose virgem é submetida antes se tornar resíduo e ser estocada nos lodos. Altos valores de *CrI* são esperados em polpas celulósicas industriais, e estão diretamente relacionados ao processo de polpação e branqueamento, no qual os reagentes são responsáveis por remover a lignina, hemiceluloses e extrativos, sendo estas, porções amorfas que afetam a cristalinidade do material (GÜMÜŞKAYA; USTA, 2002; JONOBI et al., 2009; MTIBE et al., 2015).

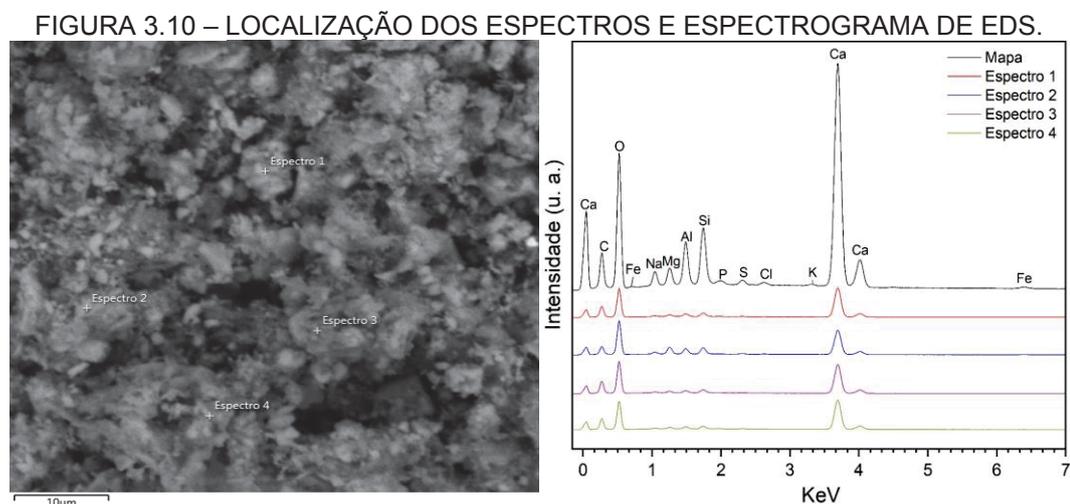
Na FIGURA 3.9b, está apresentado o espectro do PLA com a representação da área amorfa e cristalina utilizada para o cálculo da cristalinidade. O PLA apresentou baixa cristalinidade média (26%), o que confirma ser um polímero semicristalino composto predominantemente por halo amorfo. Al et al., (2018) e Das et al., (2010) observaram *CrI* médio do PLA de 38,8% e 38,9%, respectivamente. Esses valores são superiores aos encontrados neste estudo e pode estar associado às diferentes proporções de PLLA e PDLA utilizadas na produção de polímeros de PLA. Ainda há uma escassez de estudos que utilizam o *CrI* obtido a partir de difratogramas para avaliar a cristalinidade do PLA. Isso se deve à sua cristalinidade ser diretamente dependente da temperatura da amostra, sendo a maior parte da literatura baseada na

cristalinidade obtida principalmente a partir da entalpia de fusão, observada na análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Dessa forma, em alguns casos dados de cristalinidade obtidos a partir de difratogramas podem contradizer àqueles obtidos por curvas de DSC (GIITA SILVERAJAH et al., 2012). A cristalinidade do PLA obtida por meio dessa técnica é discutida no item 3.3.6.

Em relação ao tamanho do cristalito, o PLA apresentou valor médio (22,65 nm) acima do reportado por Das et al., (2010), que encontraram valor médio de 14,21 nm. Assim como na cristalinidade, poucos dados sobre o tamanho do cristalito de polímeros de PLA são encontrados na literatura, sendo esses estudos direcionados sobretudo ao PLLA. Os cristais estero-complexos do PLA são formados por meio da mistura entre os seus dois enantiômeros PLLA e PDLA. A reação de cristalização do PLA avaliada por meio da cristalinidade e especialmente o tamanho do cristalito são parâmetros importantes que afetam o processamento do polímero e consequentemente, suas propriedades finais (SHI et al., 2018).

3.3.4 Determinação da química elementar das cinzas

Na FIGURA 3.10, pode-se observar os principais elementos químicos presentes nas cinzas, obtidos por meio da técnica de EDS em 4 pontos distintos de espectro e por mapeamento. Alguns elementos detectados foram eliminados da contagem total por não pertencerem à composição da amostra como o carbono (presente na fita de fixação do material) e o oxigênio (presente na atmosfera da câmara).



FONTE: O autor (2018).

Os percentuais dos elementos encontrados na amostra estão apresentados na TABELA 3.3. Os resultados corroboram a presença dos minerais observados anteriormente nos difratogramas.

TABELA 3.3 – ELEMENTOS QUÍMICOS DAS CINZAS OBTIDOS POR PONTUAÇÃO E MAPEAMENTO EDS.

Ponto	Ca (%)	Si (%)	Al (%)	Mg (%)	Na (%)	Fe (%)	S (%)	Cl (%)	P (%)	K (%)
1	86,1	4,5	3,6	2,3	1,3	1,0	0,5	0,4	0,3	*
2	85,7	4,3	3,9	2,5	1,6	0,9	0,6	0,3	0,2	*
3	87,7	3,9	3,2	2,2	1,4	0,7	0,5	0,2	0,2	*
4	88,7	3,3	2,7	2,1	1,5	0,6	0,6	0,3	0,2	*
Mapa	81,6	5,3	4,5	3,2	2,1	1,3	0,8	0,6	0,4	0,2
Média	86,0	4,3	3,6	2,5	1,6	0,9	0,6	0,4	0,3	0,2

FONTE: O autor (2018).

NOTA: Ca = Cálcio; Si = Silício; Al = Alumínio; Mg = Magnésio; Na = Sódio; Fe = Ferro; S = Enxofre; Cl = Cloro; P = Fósforo; K = Potássio.

*Não foram detectados valores significativos.

As cinzas apresentaram alto teor médio de Ca, componente principal de constituição do carbonato de cálcio (calcita), como pode ser observado na TABELA 3.4. Outros minerais estão presentes em baixas proporções como o Si, Al e o Mg, os quais estão associados à presença de dióxido de silício (quartzo), silicato de alumínio hidratado (caulinita) e silicato de magnésio hidratado (talco). Esses compostos inorgânicos estão presentes em grandes quantidades no lodo das indústrias de celulose e papel, por comporem os principais aditivos químicos utilizados no processo de polpação e branqueamento da celulose (VIGIL DE LA VILLA et al., 2007; MÉNDEZ et al., 2009; HAMZEH; ASHORI; MIRZAEI, 2011; ARENALES RIVERA et al., 2016; ELLOUMI et al., 2018)

TABELA 3.4 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DAS CINZAS.

Mineral	Calcita	Quartzo	Caulinita	Talco
Composição	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂

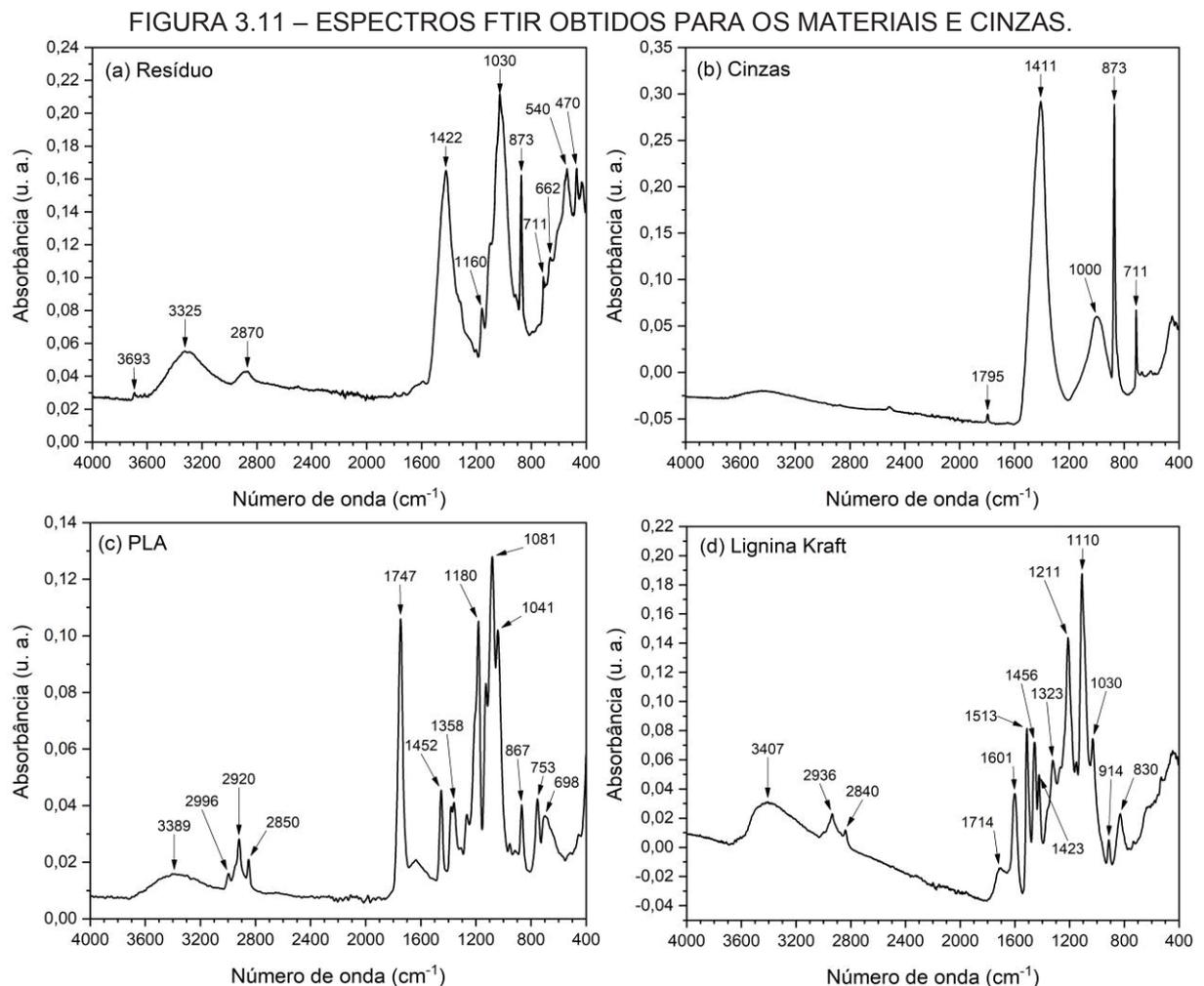
FONTE: O autor (2018).

Os demais componentes observados são pouco representativos e podem estar associados à outros agentes utilizados no processo de polpação como hidróxido de sódio (NaOH), sulfito de sódio (Na₂S) (SIMÃO et al., 2018), e ainda agentes diretamente relacionados ao processo de branqueamento da polpa como compostos inorgânicos de cloro como o clorato (ClO₃⁻) (BAJPAI, 2017), carbonato de potássio

(K_2CO_3), ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$), dióxido de enxofre (SO_2) e sulfato de magnésio ($MgSO_4$) (SUESS, 2010). O Fe como metal de transição, aparece de forma discreta e é originado principalmente da constituição das fibras celulósicas, abastecimento de água e agentes de branqueamento, os quais se acumulam devido à recuperação da água do processo (LI et al., 2015; HUANG et al., 2019).

3.3.5 Análise de grupamentos químicos dos materiais e das cinzas

Na FIGURA 3.11 pode-se visualizar os espectros obtidos para o resíduo, cinzas, PLA e lignina Kraft.



FONTE: O Autor (2018).

Por meio da análise de FTIR do resíduo (FIGURA 3.11a), é possível observar picos característicos de celulose e hemicelulose juntamente com picos típicos de compostos inorgânicos. Pode-se notar uma banda de baixa intensidade de absorção

em 3693 cm^{-1} que pode ser atribuído à presença de caulinita, sendo espectro típico de caulinita com quantidade de alumínio em octaedro (HOSPODAROVA; SINGOVSKA; STEVULOVA, 2018). Além disso, devido à ausência das 4 bandas características da caulinita ou por não estarem bem definidas, pode-se afirmar que a estrutura presente no material é desordenada, apresentando maior facilidade de ser desidratada (TIRONI et al., 2012).

As bandas observadas em 3325 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} estão associadas à estiramentos dos grupos OH e CH associados à presença de umidade nas fibras de celulose, assim como, moléculas de proteínas, pectinas e ceras presentes nas fibras (ABIDI; CABRALES; HAIGLER, 2014). Os picos agudos observados em 1422 cm^{-1} e 1411 cm^{-1} presentes nos espectros do resíduo e das cinzas (FIGURA 3.11b) estão associados à estiramentos dos grupos $(\text{CO}_3)^{2-}$ e podem estar atribuídos à região característica da banda de carbonato de cálcio, estando diretamente relacionada à presença de calcita (STEMMER; KATZLBERGER; GERZABEK, 2007; THAKUR et al., 2014; ELLOUMI et al., 2018). Além disso, é possível observar no espectro das cinzas uma pequena banda em 1795 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída a presença de magnésio na calcita, ou ainda, de outros grupos CO que representam as vibrações dos íons carbonato (MÉNDEZ et al., 2009; RODRIGUEZ-BLANCO; SHAW; BENNING, 2011).

As bandas típicas de celulose podem ser observadas no espectro do resíduo em 1160 cm^{-1} 1030 cm^{-1} atribuídas aos dobramentos angulares assimétricos axiais dos grupos C–OH e estiramentos de grupos C–O, associados às unidades de anidroglicose (ABIDI; CABRALES; HAIGLER, 2014; FEI et al., 2017).

Duas bandas em comum presentes nos espectros do resíduo e das cinzas, podem ser observadas em 711 cm^{-1} e 873 cm^{-1} , as quais são associadas as bandas de absorção de CaCO_3 , confirmando a presença de calcita no resíduo (CAI et al., 2010). Picos discretos também podem ser visualizados em 540 cm^{-1} e 470 cm^{-1} , os quais são atribuídos à presença de dobramentos angulares fora do plano de grupos Si–O–Si e estiramentos de grupos Si–O (SENTHIL KUMAR; RAJKUMAR, 2014; PEREIRA et al., 2017; SHATTAR; ZAKARIA; FOO, 2017), associados à presença de silicato. A banda observada no espectro das cinzas em 1000 cm^{-1} também é atribuída a estiramentos de grupos Si–O (PEREIRA et al., 2017), o que confirma a presença de silicato correspondente ao quartzo, observado anteriormente na análise de DRX.

No espectro apresentado na FIGURA 3.11c e d, pode-se observar os picos característicos obtidos para o PLA e para lignina Kraft. Em 3389 cm^{-1} e 3407 cm^{-1}

nota-se as bandas característica da presença de umidade atribuída aos grupos funcionais O–H, também observados previamente nas fibras.

As bandas observadas entre 2840 cm^{-1} e 2996 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração simétrica do estiramento de grupos C–H representando carbonos alifáticos e aromáticos os quais estão diretamente associados aos grupos metil e metileno (YAN et al., 2015; YUNIARTO et al., 2016). As bandas características observadas em 1747 cm^{-1} , 753 cm^{-1} e 698 cm^{-1} para PLA e em 1714 cm^{-1} para lignina Kraft, representam o estiramento dos grupos carbonila (C=O) atribuído aos grupos cetona e carboxila não conjugados (BODÍRLĂU; TEACĂ, 2009; YUNIARTO et al., 2016; PUNDIR; KRISHNAN; NAYAK, 2017).

No espectro do PLA (FIGURA 2.11c), também é possível observar em 1452 cm^{-1} e 1358 cm^{-1} os principais picos atribuídos aos dobramentos dos grupos C–H (SHAMELI et al., 2010). Além disso, as bandas observadas entre 1180 cm^{-1} e 1041 cm^{-1} correspondem diretamente às vibrações de C–O dos grupos –CO–O– nas cadeias poliméricas (TRANG MAI et al., 2012), assim como, o pico característico em 867 cm^{-1} atribuído aos grupos C–C relativos à estrutura das cadeias moleculares do PLA (LU; SHUAI; YANHUA, 2019).

As bandas observadas em 1601 cm^{-1} e 1513 cm^{-1} no espectro da lignina Kraft (FIGURA 3.11d), caracterizam estiramentos angulares simétricos e assimétricos fortemente associados aos anéis aromáticos C–O–CH₃, sendo a grande quantidade de grupos metoxila presente em folhosas, uma das principais características na diferenciação de ligninas provenientes de madeiras de folhosas, e coníferas (BODÍRLĂU; TEACĂ, 2009). Em 1456 cm^{-1} e 1423 cm^{-1} , pode-se observar picos discretos associados à modos vibracionais esqueléticos com deformação plana de grupos C–H (STARK; YELLE; AGARWAL, 2016; GONULTAS; CANDAN, 2018).

Os picos típicos observados em 1323 cm^{-1} e 1211 cm^{-1} são atribuídos aos monômeros dos anéis de siringila, guaiacila e ligações de grupos C–O entre lignina e frações de xilanas, comumente observados em ligninas de folhosas (CALVO-FLORES et al., 2015; MISSIO et al., 2015; GONULTAS; CANDAN, 2018).

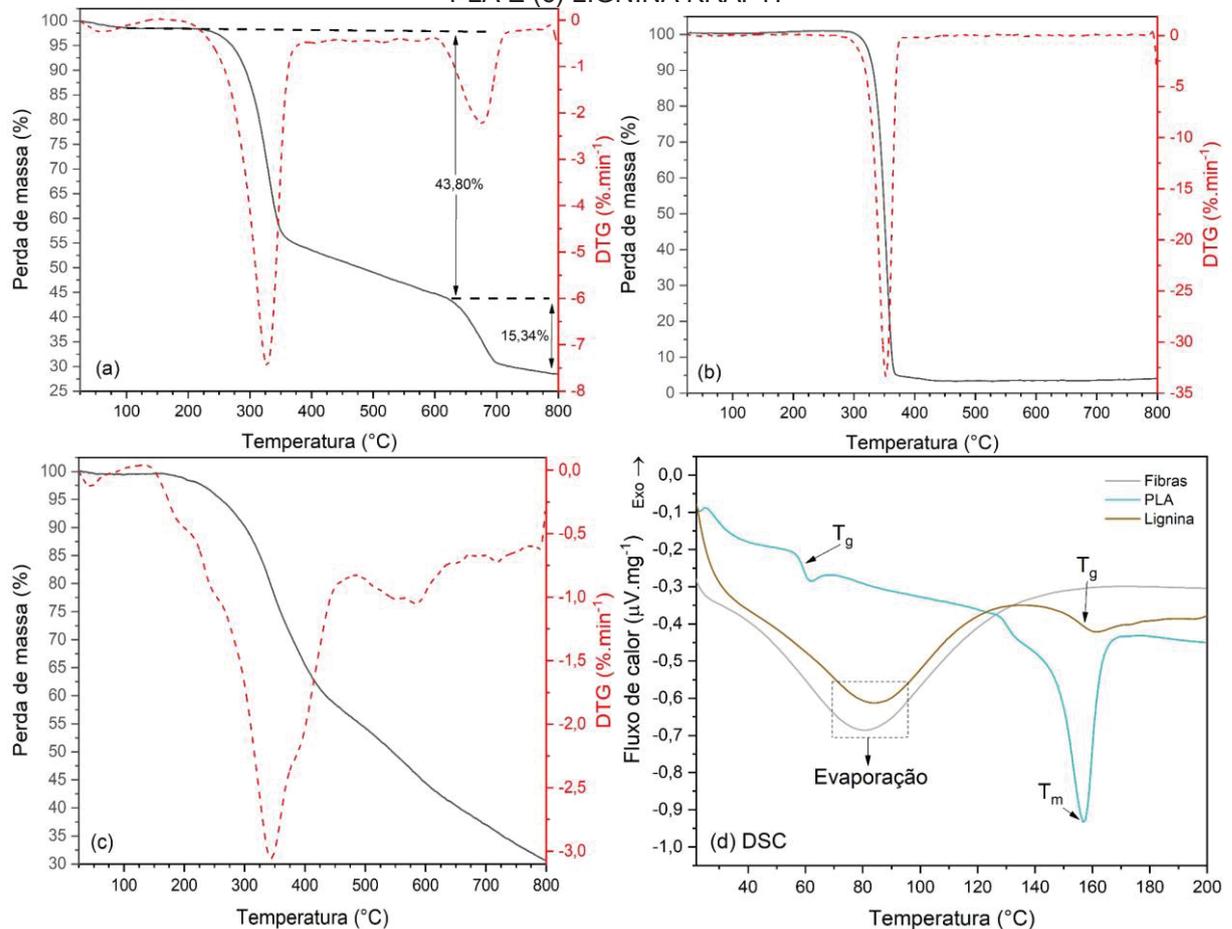
O pico único com alta absorvância observado em 1110 cm^{-1} é atribuído à deformações aromáticas de grupos C–H de unidades de siringila (AWAL; SAIN, 2011; SAMMONS et al., 2013). Uma banda discreta pode ser observada em 1030 cm^{-1} e é atribuída às ligações entre unidades de lignina e hemiceluloses, assim como, os números de onda observados em 914 cm^{-1} e 830 cm^{-1} estão relacionados à

deformação e dobramento do anel aromático C–H fora do plano, respectivamente (KÖHNKE et al., 2016).

3.3.6 Análises térmicas

Na FIGURA 3.12 estão apresentadas as curvas termogravimétricas e calorimétricas do resíduo, do PLA e da lignina Kraft.

FIGURA 3.12 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E CALORIMÉTRICAS DO (a) RESÍDUO, (b) PLA E (c) LIGNINA KRAFT.



FONTE: O autor (2018).

Por meio das curvas termogravimétricas do resíduo (FIGURA 3.12a), pode-se observar duas fases de degradação, a primeira com perda máxima de massa em 330°C devido à degradação de celulose e hemicelulose (MÉNDEZ et al., 2009; ARENALES RIVERA et al., 2016) e a última com taxa de perda máxima de massa em 679°C relacionada à decomposição do CaCO₃ presente no resíduo (LI et al., 2017b; KWON et al., 2018).

A partir do segundo estágio de perda de massa observado na curva entre 620°C e 800°C, foi possível estimar a quantidade de CaCO₃ presente no resíduo. A diferença de massa foi de 15,34% devido à liberação de CO₂ do CaCO₃, portanto, estequiometricamente, a quantidade estimada de CaCO₃ presente no resíduo foi de 34,9%. A soma das quantidades de CaCO₃ e o primeiro estágio de degradação 43,8% (atribuído à decomposição de celulose e compostos orgânicos) não corresponde a 100% do total, o que indica que a diferença de 21,3% é atribuída à presença de outro composto inorgânico (provavelmente quartzo observado nos difratogramas) presente no resíduo, o qual é termicamente estável até a temperatura de 800°C.

Na TABELA 3.4, estão apresentadas as principais propriedades térmicas dos materiais estudados extraídas das curvas termogravimétricas e calorimétricas.

TABELA 3.5 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS MATERIAIS.

Material	T _{onset} (°C)	T _{1max} (°C)	T _{2max} (°C)	T _g (°C)	T _m (°C)	Resíduo (%)	ΔH _m (j.g ⁻¹)	Xc (%)
Resíduo	290	330	679	-	-	28,46	-	-
PLA	332	359	-	59	157	2,18	31,62	34
Lignina Kraft	269	344	582	159	-	30,67	-	-

FONTE: O autor (2018).

NOTA: T_{onset} = Temperatura Onset; T_{1max} = Temperatura no primeiro pico de degradação máxima; T_{2max} = Temperatura no segundo pico de degradação máxima; T_g = Transição vítrea; T_m = Temperatura de fusão; ΔH_m = Entalpia de fusão; Xc = Grau de cristalinidade.

Pode-se observar que o resíduo apresentou maior estabilidade térmica (T_{onset}) quando comparada à lignina Kraft, porém ambas resultaram em uma temperatura superior à 200°C, podendo-se afirmar que é possível o seu processamento por meio de técnicas que se utilizam de altas temperaturas como extrusão e injeção, sem que haja a degradação desse material.

Pode-se observar que o PLA apresentou estabilidade térmica (T_{onset}) superior ao do resíduo e da lignina Kraft com apenas uma fase de degradação máxima em 359°C, mostrando-se dentro da faixa de temperaturas encontradas por Khoo, Ismail e Chow (2016) e Ohkita e Lee (2006) de 338°C e 376,5°C. Por um lado, os resultados evidenciam uma alta resistência térmica do PLA quando comparado a outros biopolímeros comumente utilizados, como o PHB (polihidroxibutirato) que apresenta degradação máxima na faixa entre 252°C e 303°C (CHEN et al., 2002; JAKIĆ; STIPANELOV VRANDEČIĆ; ERCEG, 2016; HERRERA-KAO et al., 2018).

Na FIGURA 3.12c, estão apresentadas as curvas TG e DTG obtidas para a lignina Kraft. A partir da curva DTG, pode-se visualizar que o processo de degradação térmica da lignina Kraft consistiu em 3 estágios: estágio de secagem (30°C – 130°C), estágio de rápida degradação com principal perda de massa (130°C – 480°C) e estágio de lenta degradação (480°C – 800°C). O estágio com pico de maior perda de massa em 344°C (TABELA 3.4) está relacionado à fragmentação das ligações inter-unidades e à decomposição de produtos contendo grupo de hidrocarbonetos aromáticos, fenólicos, hidroxifenólicos e compostos do tipo guaiacila/siringila, ou seja, a maioria dos produtos contendo grupos OH fenólicos (BREBU; VASILE, 2010; GORDOBIL et al., 2015; KAI; CHOW; LOH, 2018).

Um segundo pico discreto de perda de massa também pode ser observado em 582°C. Esse evento pode ser atribuído às possíveis reações de decomposição e condensação de anéis aromáticos, as quais ocorrem durante o processo de pirólise da lignina, geralmente em temperaturas acima de 400°C (LIMA et al., 2013).

Quando comparado ao resíduo e ao PLA, a lignina Kraft apresentou maior teor de resíduos à 800°C. Este alto teor de resíduos carbonizado está correlacionado com a alta quantidade de carbono presente na composição da lignina, o qual não é completamente decomposto sob atmosfera de nitrogênio pela ausência de oxigênio, não ocorrendo a sua oxidação (SCHLEE et al., 2019). O aumento da degradação térmica permite que o resíduo carbonizado seja formado na superfície, o que evita que as camadas inferiores sejam queimadas. Portanto, um maior teor de resíduos após a queima, em geral, prova que a lignina tem grandes propriedades de resistência ao fogo, que podem ser atribuídas à sua estrutura química (WATKINS et al., 2015), podendo assim fornecer propriedades térmicas aprimoradas quando associada com outros materiais menos estáveis termicamente em compósitos, como fibras naturais.

Na FIGURA 3.12d, é apresentado as curvas calorimétricas obtidas para o resíduo, PLA e lignina Kraft. A partir da curva do resíduo, observa-se um evento único entre 40°C e 140°C, relacionado a evaporação da umidade, apresentando pico máximo de evaporação em 80°C. Para a curva da lignina Kraft, observou evento inicial semelhante com pico máximo de evaporação em 84°C. O segundo evento endotérmico observado corresponde à transição vítrea (T_g) da lignina em 159°C. Esse resultado é condizente com os encontrados por Cui et al. (2013), Gordobil et al. (2014) e Wang, Kelley e Venditti (2016), que observaram temperaturas de T_g para lignina Kraft de 153°C, 158°C e 160°C, respectivamente. A temperatura de T_g das ligninas

está correlacionada com a sua estrutura química, variando de acordo com a espécie e o método de extração utilizado, a qual influencia diretamente na sua miscibilidade com polímeros no desenvolvimento de compósitos (FARUK et al., 2016; STARK; YELLE; AGARWAL, 2016).

A curva calorimétrica obtida para o PLA apresentou dois eventos endotérmicos bem definidos. O primeiro evento corresponde à T_g em 59°C, estando dentro da faixa prevista de 57°C a 60°C para polímeros de PLA completamente amorfos (AHMED, 2017). A temperatura de T_g do PLA pode variar sobretudo da sua microestrutura, da sua massa molecular e da sua configuração estereoquímica (AHMED et al., 2010). Pode-se observar que, o PLA não cristalizou durante o aquecimento, pois não foi detectado pico exotérmico relacionado à sua cristalização. Esse fato denota uma baixa capacidade de cristalização do PLA puro, correspondente à sua baixa cristalinidade e devido a amostra estar na sua forma cristalina antes da análise DSC (NANTHANANON et al., 2015; FRONE et al., 2016).

O segundo evento faz inferência ao seu ponto de fusão (T_m) em 157°C. Esse resultado está dentro do previsto pelo fabricante (145°C – 160°C), e próximo aos encontrados por Tábi et al. (2010), Kumar Singla, Maiti e Ghosh (2016) e Vadas et al. (2018) que observaram temperaturas de T_m de 149,2°C, 154,9°C e 159°C, respectivamente.

De acordo com a TABELA 3.5, o PLA apresentou valor médio de cristalinidade obtida por DSC (34%) superior ao encontrado por DRX (26%). Como explanado anteriormente no ítem 3.3.3, diferenças entre os valores de cristalinidade obtidos por DSC e DRX são comumente encontradas, devido às temperaturas utilizadas na coleta de dados em cada técnica. O valor de cristalinidade do PLA encontrado neste estudo é consistente com os valores encontrados na literatura por Khoo; Ismail; Chow (2016), Kumar Singla, Maiti e Ghosh (2016), Ambone et al. (2017) e Frone et al. (2013) de 30,9%, 32%, 34,38% e 38,9%, respectivamente. A cristalinidade do PLA depende sobretudo da sua história térmica e da taxa de resfriamento, sendo que, à uma taxa de resfriamento mais baixa, há tempo suficiente para os núcleos dos cristais de tamanho maior se estabilizarem à uma temperatura mais alta. Por outro lado, à uma taxa de resfriamento rápida, as moléculas do PLA passam por uma rápida redução da temperatura e produzem núcleos finos que se estabilizam à uma temperatura consideravelmente mais baixa (AHMED, 2017).

3.4 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste capítulo, pode-se concluir que:

- O resíduo de celulose apresentou alta densidade e alto teor de minerais, podendo afetar significativamente a densidade e as propriedades mecânicas dos biocompósitos.
- A celulose presente no resíduo apresentou alta cristalinidade e dimensões, que podem auxiliar no reforço dos biocompósitos.
- A lignina Kraft apresentou maior teor de resíduo após degradação térmica, podendo oferecer aos biocompósitos propriedades retardantes de chamas.
- A lignina Kraft apresentou temperatura de transição vítrea próxima à temperatura de fusão do PLA, o que pode favorecer a miscibilidade entre os dois materiais durante o processamento.
- O PLA não apresentou fase de cristalização definida, porém, todos eventos térmicos observados mostraram-se de acordo com a literatura pertinente.
- O PLA apresentou baixo grau de cristalinidade, característico de polímeros semicristalinos, o que pode afetar as propriedades dos biocompósitos.
- A presença de uma grande porção amorfa do PLA pode permitir uma melhor penetração das fibras presentes no resíduo na estrutura do polímero.

CAPÍTULO 4 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCMPÓSITOS DE PLA COM RESÍDUO DE CELULOSE E LIGNINA KRAFT

4.1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a produção de celulose para os mais variados propósitos, mas principalmente para embalagens aumentou consideravelmente. O Brasil produziu cerca de 21,1 milhões de toneladas de celulose em 2018 e exportou cerca de 67% de sua produção total (IBÁ, 2018). Proporcionalmente ao crescimento da produção, a geração de resíduos sólidos dessas indústrias está aumentando e estima-se que a produção global de resíduos varie entre 0,5 e 1,3 milhões de toneladas por ano (KINNARINEN et al., 2016). Sendo assim, torna-se necessária a implementação de métodos de gestão ambientalmente corretos que possam proporcionar um destino economicamente viável (SIMÃO et al., 2018).

A grande quantidade de resíduos produzidos pelas indústrias de celulose e papel são removidos e armazenados em lodos e geralmente destinados a aterros ou incineração (ARENALES RIVERA et al., 2016). Os lodos das fábricas de papel são basicamente compostos por matéria orgânica, principalmente fibras de celulose e compostos inorgânicos usados como enchimentos e revestimentos no papel, constituídos por matéria mineral como caulinita, carbonato de cálcio, talco, dióxido de titânio e sólidos inertes rejeitados durante o processo de recuperação química (OCHOA DE ALDA, 2008; MONTE et al., 2009; HEINECK; CONSOLI; IBEIRO, 2011; BAJPAI, 2015). O material inorgânico do lodo produzido a partir deste processo pode chegar a 70% (BAJPAI, 2015).

Dessa forma, novas abordagens em relação às alternativas ambientalmente corretas para a valorização dos resíduos de lodo são extremamente importantes (SIMÃO et al., 2017). Atualmente, a maioria dos estudos utilizando resíduos de lodo visam a recuperação do teor de compostos minerais para sua utilização principalmente em materiais de construção como cerâmica e cimento (ASQUINI et al., 2008; FAVA; RUELLO; CORINALDESI, 2011; FURLANI et al., 2011; WOLFF; SCHWABE; CONCEIÇÃO, 2015; SIMÃO et al., 2018).

O uso mais comum do resíduo de celulose dos lodos é focado sobretudo, na aplicação em insumos agrícolas ou incorporação em materiais preexistentes como em telhas fibrocimento. Porém, atualmente este resíduo tem sido cada vez mais

estudado para possíveis aplicações como reforços ou enchimentos em compósitos termoplásticos como uma alternativa natural para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas desses produtos, e ainda proporcionar menor custo e menor densidade (YU; LI; REN, 2009). Além disso, componentes minerais presentes nos lodos como cargas carbonáceas, caulim, talco e carbonato de cálcio têm sido utilizados como cargas em produtos termoplásticos, principalmente compósitos à base de poli(ácido láctico) (PLA) em diferentes proporções, reduzindo os custos de produção e acelerando a cristalização do PLA (MURARIU; DUBOIS, 2016).

Por outro lado, o PLA é um dos polímeros biodegradáveis mais promissores em aplicações ambientais, medicina clínica e biomédica (CHEN et al., 2003; GIAMMONA; CRAPARO, 2018; SINGHVI; ZINJARDE; GOKHALE, 2019), nos mercados comerciais (OKSMAN; SKRIFVARIS; SELIN, 2003), em aplicações de embalagem (AVÉROUS, 2008) principalmente para embalagens de alimentos (ARRIETA et al., 2013; GAVRIL et al., 2019; RADUSIN et al., 2019; VILLEGAS et al., 2019), em materiais híbridos e bionanocompósitos (SINHA RAY, 2012; SCAFFARO et al., 2019; SHARIF; MONDAL; HOQUE, 2019), e também em componentes de engenharia automotiva e eletrônica (MURARIU; DUBOIS, 2016; LOUREIRO; ESTEVES, 2019).

O PLA tornou-se uma alternativa sustentável para a substituição de polímeros de *commodities*, pois apresenta algumas vantagens sobre os polímeros derivados de petróleo, como baixa emissão de gases de efeito estufa, baixa quantidade de energia utilizada, boa processabilidade por fusão, baixa inflamabilidade, renovabilidade e principalmente em aplicações onde a biodegradabilidade é requerida (OKSMAN; SKRIFVARIS; SELIN, 2003; AURAS; HARTE; SELKE, 2004; MUKHERJEE; KAO, 2011; XIAO et al., 2012; RAQUEZ et al., 2013; GORDOBIL et al., 2015). No entanto, o PLA apresenta algumas desvantagens como alto custo, baixa tenacidade, baixa ductilidade e baixa estabilidade térmica (JAMSHIDIAN et al., 2012; ANWER et al., 2015). Embora o PLA seja considerado fortemente hidrofóbico (XIAO et al., 2012; HENDRICK; FREY, 2014; WANG et al., 2019), possui um certo grau de afinidade com a água devido aos grupos ésteres, oxirano e hidroxila presentes em sua composição (YEW et al., 2005) que podem sofrer degradação hidrolítica (THAM et al., 2016).

A combinação de resíduo de celulose do lodo e biopolímero de PLA parece uma boa alternativa para responder às observações anteriores. Nesse caso, a compatibilidade, o acoplamento e a qualidade da adesão ainda são um ponto-chave

para se beneficiar dessas matérias primas em compósitos. Uma maneira de contornar as limitações do PLA é a incorporação de aditivos naturais também provenientes de indústrias de celulose e papel como a lignina, permitindo melhorar as suas propriedades e manter o propósito de utilização de biomateriais. A lignina tem sido estudada e adicionada em compósitos devido ao potencial de interação entre os seus grupos hidroxila e os grupos carboxila do PLA (SPIRIDON; TANASE, 2018). Portanto, a lignina tem sido investigada como biocompatibilizante entre fibras naturais e matriz polimérica, melhorando a adesão interfacial quando utilizada até uma certa proporção (GORDOBIL et al., 2014; LUO; CAO; SUN, 2017; POLAT et al., 2017).

4.1.1 Objetivo geral

Produzir biocompósitos de PLA com a incorporação de diferentes proporções de resíduo de celulose do lodo da indústria de celulose e papel, com e sem adição de lignina Kraft como agente compatibilizante por meio dos processos de extrusão e moldagem por injeção.

4.1.2 Objetivos específicos

- 1) Investigar a influência das diferentes proporções de resíduo de celulose e lignina Kraft nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e na biodegradabilidade dos biocompósitos.
- 2) Avaliar a qualidade da adesão interfacial entre o PLA, o resíduo de celulose e a lignina Kraft.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Delineamento experimental e extrusão dos biocompósitos

Para a produção dos biocompósitos, os materiais foram misturados manualmente por proporção de pesos conforme delineamento experimental (TABELA 4.1), adicionando primeiramente a lignina Kraft ao resíduo de celulose e em seguida o PLA.

TABELA 4.1 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.

Composição	Proporção (%) *		
	PLA	Resíduo de celulose	Lignina Kraft
1	100	0	0
2	95	5	0
3	90	10	0
4	80	20	0
5	70	30	0
6	60	40	0
7	92,5	5	2,5
8	87,5	10	2,5
9	77,5	20	2,5
10	67,5	30	2,5
11	57,5	40	2,5
12	90	5	5
13	85	10	5
14	75	20	5
15	65	30	5
16	55	40	5

FONTE: O autor (2018).

NOTA: *Percentual sobre peso total do compósito.

Os biocompósitos foram produzidos no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Foi utilizada uma extrusora dupla-rosca corrotante e interpenetrante com diâmetro de rosca de 20 mm e velocidade de 100 rpm (FIGURA 4.1), sendo nesta, acoplada uma matriz de perfil cilíndrico onde o resíduo e a lignina Kraft foram incorporados ao PLA. As temperaturas de processamento variaram ao longo das cinco zonas de aquecimento, conforme TABELA 4.2.

FIGURA 4.1 – EXTRUSORA DUPLA-ROSCA.



FONTE: O autor (2018).

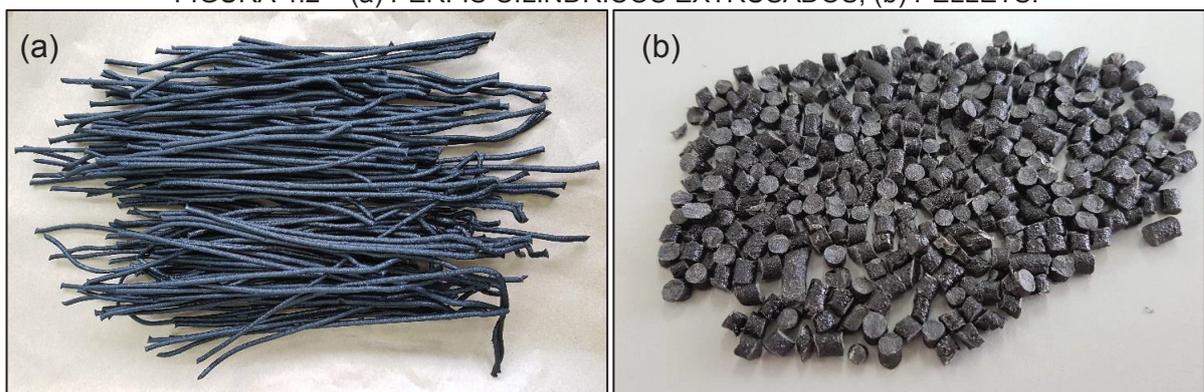
TABELA 4.2 – TEMPERATURAS DE EXTRUSÃO DOS BIOCOMPÓSITOS.

Zona	Temperatura (°C)
Alimentação	100
Compressão 1	185
Compressão 2	195
Dosagem	200
Matriz	200

FONTE: O autor (2018).

Os perfis dos biocompósitos extrusados (FIGURA 4.2a) foram resfriados à temperatura ambiente para promover a solidificação da mistura e então reduzidos à pellets (FIGURA 4.2b) com dimensões ideais para injeção do material.

FIGURA 4.2 – (a) PERFIS CILÍNDRICOS EXTRUSADOS; (b) PELLETS.



FONTE: O autor (2018).

4.2.2 Injeção e Obtenção dos Corpos de Prova

Os biocompósitos em forma de pellets foram moldados por injeção por meio de uma injetora de bancada (FIGURA 4.3) com rosca recíproca de 16 mm de diâmetro, sendo, volume e velocidade de injeção de 22 cm³ e 30 cm³.s⁻¹, respectivamente.

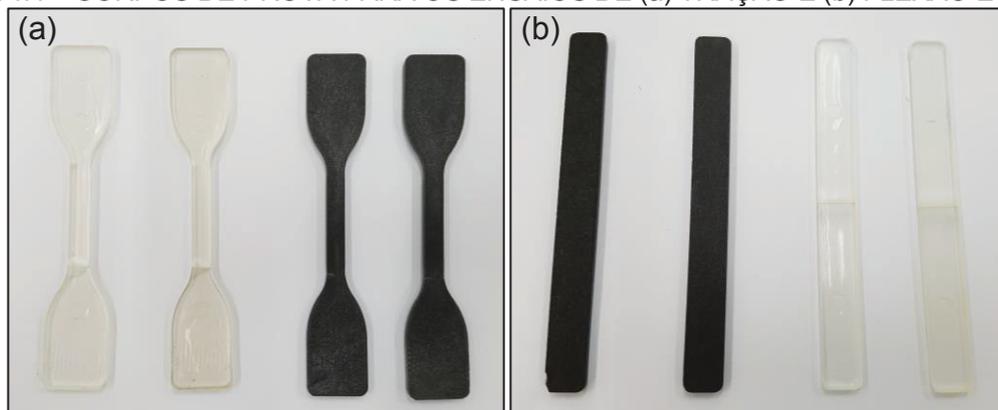
FIGURA 4.3 – INJETORA DE BANCADA.



FONTE: O autor (2018).

Para a moldagem das amostras injetadas, foi utilizado um molde acoplado à injetora, projetado para obter corpos de prova para o ensaio de tração do tipo IV (FIGURA 4.4a) conforme a norma ASTM D638 (ASTM, 2014), e barra para o ensaio de flexão (FIGURA 4.4b) de acordo com a norma ASTM D790 (ASTM, 2017).

FIGURA 4.4 – CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS DE (a) TRAÇÃO E (b) FLEXÃO ESTÁTICA.



FONTE: O autor (2018).

A temperatura do barril e do molde da máquina de moldagem por injeção foi fixada em 200°C e 25°C, respectivamente. O molde operou com uma força de fechamento de 55 kN e o tempo de injeção/preenchimento do molde foi de 5,5 segundos.

4.2.3 Climatização dos biocompósitos

Os corpos de prova injetados foram climatizados em dessecador por 15 dias, à uma temperatura de 23°C, mantendo-se uma umidade relativa de 52±2% por meio de uma solução saturada de dicromato de sódio (Na₂Cr₂O₇), permitindo um teor médio de umidade constante de 0,4%.

4.2.4 Determinação da estrutura química e avaliação da incorporação

A determinação da estrutura química do PLA processado e dos biocompósitos e a avaliação da incorporação do resíduo e da lignina Kraft no PLA foi realizada a partir dos difratogramas de DRX. As análises foram conduzidas nas mesmas condições informadas no item 3.2.5 do Capítulo 3.

4.2.5 Densidade aparente

A densidade aparente dos biocompósitos foi determinada a partir dos corpos de prova de flexão, utilizando o método de deslocamento de água, baseado na norma ASTM D792 (ASTM, 2013). Para o cálculo da densidade utilizou-se a Equação 4.1:

$$\rho_b = \frac{w}{v \times \rho_{A22^\circ C}} \quad (4.1)$$

Onde, ρ_b = Densidade aparente da amostra (g.cm⁻³); w = Massa seca da amostra (g); v = Massa da amostra completamente imersa em água/ volume (cm³); $\rho_{A22^\circ C}$ = Densidade da água à 22°C (0,9978 g.cm⁻³).

Foram avaliadas um total de 12 amostras para cada composição.

4.2.6 Teor de umidade

O teor de umidade dos biocompósitos foi determinado por meio da diferença de massa entre a climatização e após secagem em estufa à vácuo à uma temperatura de 50°C por 24 horas, baseado na norma ASTM D5229 (ASTM, 2012) adaptada. Para o cálculo do teor de umidade utilizou-se a Equação 4.2:

$$TU = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (4.2)$$

Onde, TU = Teor de umidade da amostra (%); m_i = Massa inicial da amostra (g); m_f = Massa final da amostra (g).

Foram testadas um total de 6 amostras para cada composição.

4.2.7 Absorção de água

Para os ensaios de absorção de água, as amostras foram secas em estufa à vácuo à uma temperatura de 50±2°C por 24h e o peso seco foi coletado. O peso das amostras imersas foi coletado após 2h, 24h, 168h e 504h (tempo total até atingir peso constante/saturação) de acordo com a norma ASTM D570 (ASTM, 2018). Para o cálculo da absorção de água, utilizou-se a Equação 4.3:

$$WA = \frac{w_f - w_i}{w_i} \times 100 \quad (4.3)$$

Onde, WA = Absorção de água (%); w_i = Massa inicial da amostra (g); w_f = Massa final da amostra (g).

Foram testadas um total de 12 amostras para cada composição.

4.2.8 Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de testes universal computadorizada EMIC DL 20000, com célula de carga de 20 kN e velocidade de ensaio de 5 mm.min⁻¹, de acordo com a norma ASTM D638 (ASTM, 2014). Foram testadas um total de 12 amostras para cada composição.

4.2.9 Flexão estática

Os ensaios de flexão estática em 3 pontos foram realizados por meio da máquina e célula de carga informadas no item 4.2.8. Os ensaios foram conduzidos à uma velocidade do cabeçote de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ com distância do vão de 56 mm, de acordo com as orientações da norma ASTM D790 (ASTM, 2017). Foram testadas um total de 12 amostras para cada composição.

4.2.10 Análise da morfologia no ponto de ruptura

Para a análise da adesão interfacial dos materiais no biocompósito, as superfícies no ponto de ruptura obtidas a partir dos ensaios de tração foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram metalizadas com ouro para aterramento e analisadas em microscópio eletrônico Tescan Vega 3 LMU sob baixo vácuo (30 Pa) com potência de feixe de íons de 15 kV.

A ruptura de todas as composições foi analisada, porém, por se tratar de uma análise que pode levar a interpretações subjetivas, foram apresentadas apenas as micrografias nas quais, foi possível visualizar de maneira clara as evidências que justifiquem as tendências observadas nos resultados dos ensaios de tração.

4.2.11 Análises térmicas

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos biocompósitos foram realizadas nas mesmas condições informadas no item 3.2.7 do Capítulo 3.

A partir das curvas calorimétricas, foram determinadas as temperaturas típicas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c), fusão (T_m), assim como, as entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalinização (ΔH_c). O grau de cristalinidade (X_c) foi avaliado a partir da entalpia de fusão (ΔH_m) da amostra utilizando a Equação 4.4.

$$X_c = \frac{(\Delta H_m)}{\Delta H_m^0 \times (1 - \varphi)} \times 100 \quad (4.4)$$

Onde, X_c = Cristalinidade (%); ΔH_m = Entalpia de fusão; $\Delta H_m^0 = 93 \text{ J.g}^{-1}$ considerado a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino; φ = Fração de massa do resíduo e lignina Kraft (%).

4.2.12 Ângulo de contato

O ângulo de contato (AC) dos biocompósitos foi determinado por meio de um goniômetro PGX Pocket (FIBRO System, Suécia). Foi utilizado o método de gota sésil, onde 3 gotículas de 3 μL de água deionizada foram depositadas sob a superfície de cada amostra, num total de 9 amostras por composição. O grau de umectação foi avaliado a partir do ângulo de contato obtido a cada 5 segundos de contato com a superfície das amostras com duração máxima de 30 segundos.

4.2.13 Rugosidade superficial

A rugosidade superficial dos biocompósitos foi analisada por meio de um perfilômetro 3D sem contato Talysurf CCI Lite Non-contact 3D Profiler (Taylor Hobson, Inglaterra), baseado em interferometria óptica. Foram obtidos os parâmetros de Rugosidade média (Sa), Rugosidade quadrática média (Sq), Rugosidade total (Sz)

com base na norma ISO 25178 (2012). Os parâmetros foram coletados em 3 pontos distintos sendo 3 amostras de cada composição.

4.2.14 Avaliação da biodegradabilidade

Os ensaios de biodegradação foram conduzidos com base na norma ASTM D5988 (2012) adaptada. Para os ensaios, os corpos de prova resultantes após os ensaios de tração foram submetidos à compostagem em uma mistura contendo partes iguais de solo coletado da camada superficial de floresta nativa, campo agrícola e composto orgânico (húmus de minhoca/esterco bovino). Com a finalidade de manter a umidade da mistura em aproximadamente 45%, o sistema foi irrigado com 500 ml de água a cada 7 dias. As especificações técnicas da mistura estão apresentadas na TABELA 4.3.

TABELA 4.3 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DA MISTURA DE SOLO DE COMPOSTAGEM.

Propriedade	Valor
pH	6
Umidade (%)	45
Nitrogênio total (%)	0,5
Carbono Orgânico Total (%)	10
Relação Carbono/Nitrogênio	14
CTC (mmol.dm ⁻³)	164
Natureza física	Sólido

FONTE: O autor (2019).

NOTA: CTC = Capacidade de troca catiônica.

Para avaliação da biodegradação, as amostras foram retiradas da compostagem, lavadas em água corrente para remoção completa de resíduos da mistura e secas em estufa à vácuo à 50±2°C por 24 horas. Foram coletados os valores de massa seca de diferentes amostras a cada 30 dias, até completarem 180 dias. Para o cálculo da biodegradabilidade em perda de massa das amostras, utilizou-se a Equação 4.5.

$$B_m = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (4.5)$$

Onde, B_m = Biodegradação em perda de massa (%); m_i = Massa inicial da amostra (g); m_f = Massa final da amostra (g).

4.2.15 Análise estatística

Para avaliar o efeito da incorporação do resíduo e da lignina Kraft nos biocompósitos de PLA, os dados dos ensaios físicos e mecânicos coletados foram submetidos à análise estatística por meio de testes multivariados. Foi testada a hipótese que as composições não possuem efeito significativo sobre as propriedades físicas e mecânicas por meio da análise de variância multivariada (MANOVA), na qual foi avaliado o teste de Wilks. Essa análise foi aplicada para as propriedades correlacionadas. O teste post-hoc de Tukey foi aplicado para identificar os grupos de médias para cada variável.

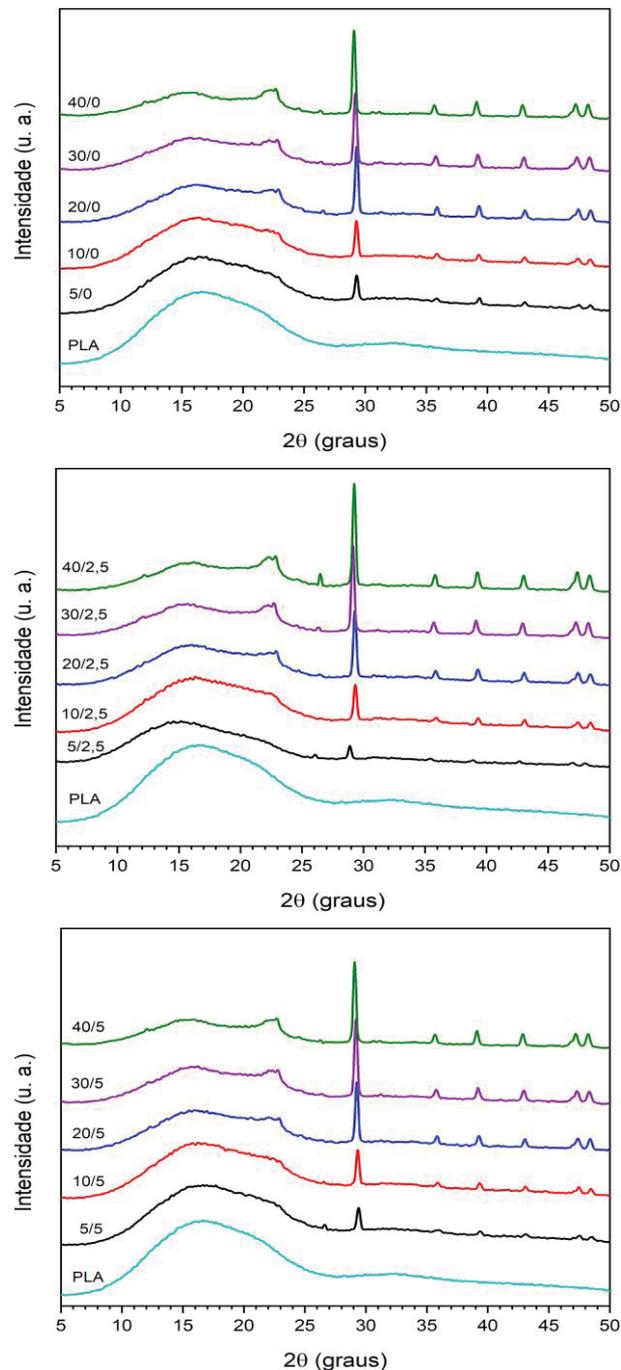
Os dados obtidos para ângulo de contato, rugosidade superficial e biodegradabilidade em perda de massa foram submetidos ao teste de Kolmogorov Smirnov para confirmação da distribuição normal. Atendendo esta prerrogativa, aplicou-se o teste de Bartlett para confirmação da homogeneidade de variância, e então, realizou-se a análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey para comparação das médias. Todas análises foram realizadas ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$), utilizando o software IBM SPSS 25.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Determinação da estrutura química e avaliação da incorporação

Na FIGURA 4.5 estão apresentados os difratogramas do PLA processado e dos biocompósitos.

FIGURA 4.5 – DIFRATOGRAMAS DO PLA E DOS BIOCOMPÓSITOS.



FONTE: O autor (2019).

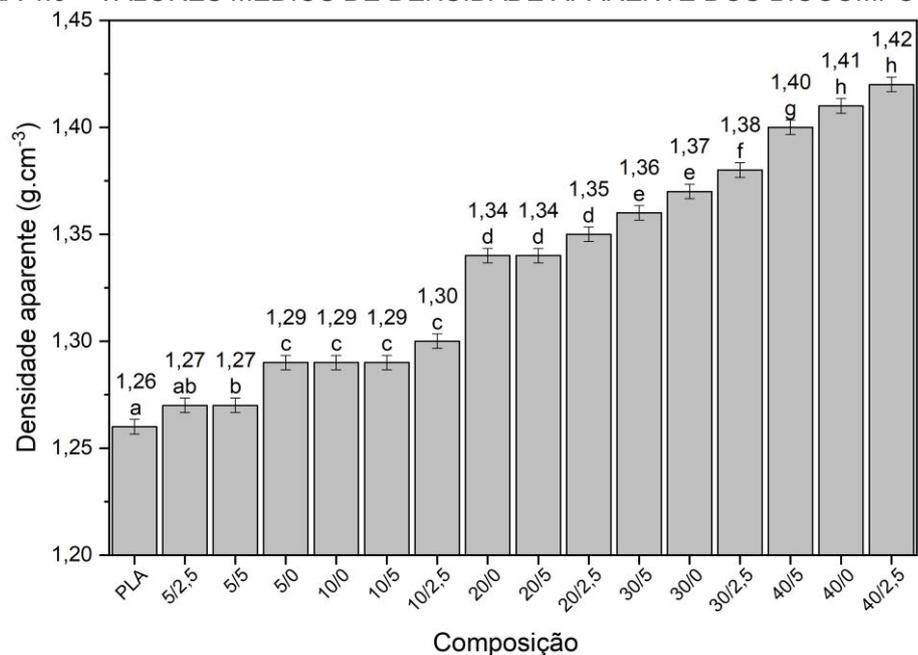
Pode-se observar que o PLA apresentou característica amorfa, pois não se verificou picos característicos da presença de estruturas cristalinas. Nota-se, que o processamento do PLA resultou na desordem do seu arranjo estrutural quando comparado à sua estrutura semicristalina original. De acordo com Tábi et al. (2010), quando polímeros de PLA semicristalinos são processados sua cristalinidade pode sofrer alterações dependendo da sua taxa de resfriamento. Isso ocorre tipicamente em processos de moldagem por injeção, devido à alta taxa de resfriamento, resultando em produtos de PLA totalmente amorfos.

A partir dos difratogramas dos biocompósitos, pode-se observar que a intensidade dos picos da celulose foi inversamente proporcional ao halo amorfo do PLA com tendência a aumentar em função da proporção de resíduo. Esses picos corroboraram aqueles encontrados no difratograma do resíduo (previamente apresentado no Capítulo 3), estando entre 20° e 24° relacionados ao pico de cristalinidade da celulose e os picos mais pronunciados em 28° e os demais presentes no intervalo de até 49° , relacionados aos picos de cristalinidade do CaCO_3 . A banda amorfa da lignina Kraft não foi distinguida provavelmente devido à sua baixa proporção e dispersão nos biocompósitos.

4.3.2 Densidade aparente

Na FIGURA 4.6 está apresentado o gráfico com os valores médios de densidade aparente do PLA processado e dos biocompósitos.

FIGURA 4.6 – VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE APARENTE DOS BIOCOMPÓSITOS.



Composição

FONTE: O autor (2019).

NOTA: Eixo x corresponde à proporção de resíduo/lignina Kraft.
As barras nas colunas referem-se ao erro padrão da estimativa.

Pode-se observar claramente uma forte tendência ao aumento da densidade dos biocompósitos com o aumento do percentual de resíduo incorporado. Esse aumento é ainda mais acentuado em biocompósitos com proporções maiores de resíduo. Reações como essa tendem a ser controversas quando se trabalha com fibras naturais, as quais apresentam baixa densidade quando comparadas à fibras de origem sintética como as fibras de vidro ($2,5 \text{ g.cm}^{-3}$) (RAHMAN et al., 2015). Porém, essa tendência pode ser associada à densidade do resíduo ser superior ($1,61 \text{ g.cm}^{-3}$) ao da matriz de PLA ($1,26 \text{ g.cm}^{-3}$), devido ao alto teor de materiais inorgânicos observado, os quais podem estar fixados nas paredes das fibras celulósicas ou dispersos entre elas. Autores como Son, Yang e Kim (2004) também observaram resultado semelhante ao trabalhar com compósitos termoplásticos de resíduos de lodo da indústria de papel. Esses autores complementam que além da diferença na razão densidade resíduo/polímero, uma dispersão menos eficiente das fibras celulósicas na matriz pode contribuir para o aumento da densidade de compósitos. Além disso,

algumas fibras podem colapsar durante o processo de moldagem por injeção. Fibras colapsadas ocupam um menor espaço no compósito, resultando em maior densidade e menor volume (SOUCY et al., 2014).

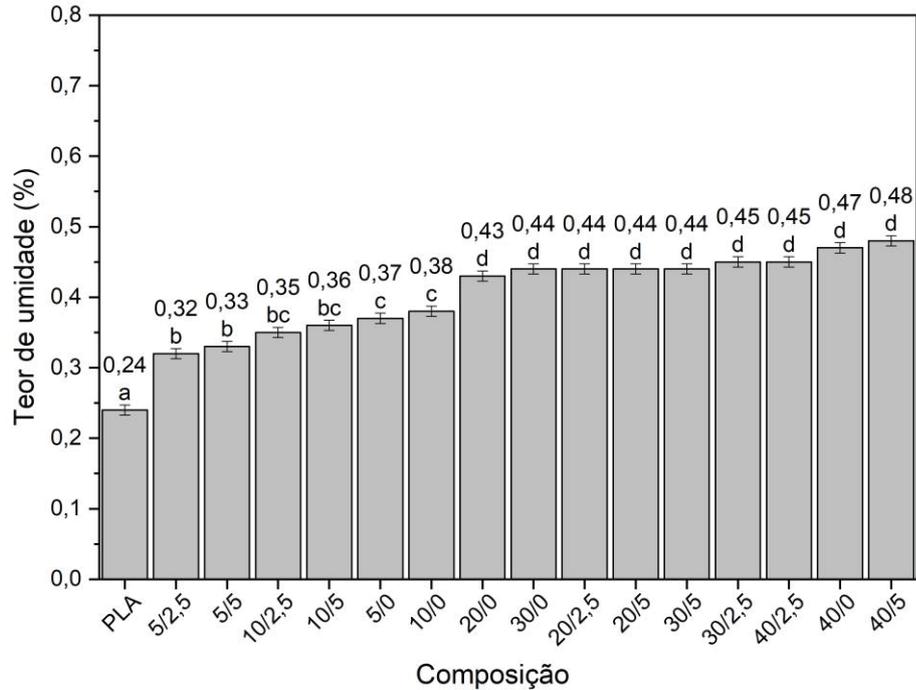
Neste estudo, a densidade de um compósito com 40% em peso de resíduo do sobre o PLA mostrou-se na faixa entre $1,40 \text{ g.cm}^{-3}$ e $1,42 \text{ g.cm}^{-3}$, enquanto que, a densidade de um compósito *commodity* de PBT (Tereftalato de Polibutileno) com 40% em peso de minerais de enchimento encontra-se na faixa de $1,61 \text{ g.cm}^{-3}$ (MURPHY, 1998). A densidade dos compósitos deste trabalho é comparativamente menor do que a dos PBT preenchidos com 40% de minerais de enchimento. Em outras palavras, nas condições deste estudo, pode-se empregar o resíduo de lodo como possível carga em compósitos de PLA, a fim de se obter compósitos com densidade relativamente menor, com base no volume unitário, quando comparados com compósitos tradicionais.

Por outro lado, a adição de 5% de lignina Kraft em biocompósitos com alta quantidade de resíduo (40%), reduziu a densidade dos biocompósitos. Não foram observadas alterações significativas na densidade com a incorporação de lignina Kraft até a proporção de 20% de resíduo. A diminuição da densidade mostrou-se mais pronunciada a partir da proporção de 30%.

4.3.3 Teor de umidade

Na FIGURA 4.7 está apresentado o gráfico com os valores médios de teor de umidade do PLA processado e dos biocompósitos.

FIGURA 4.7 – VALORES MÉDIOS DE TEOR DE UMIDADE DOS BIOCOMPÓSITOS.



Composição
FONTE: O autor (2019).

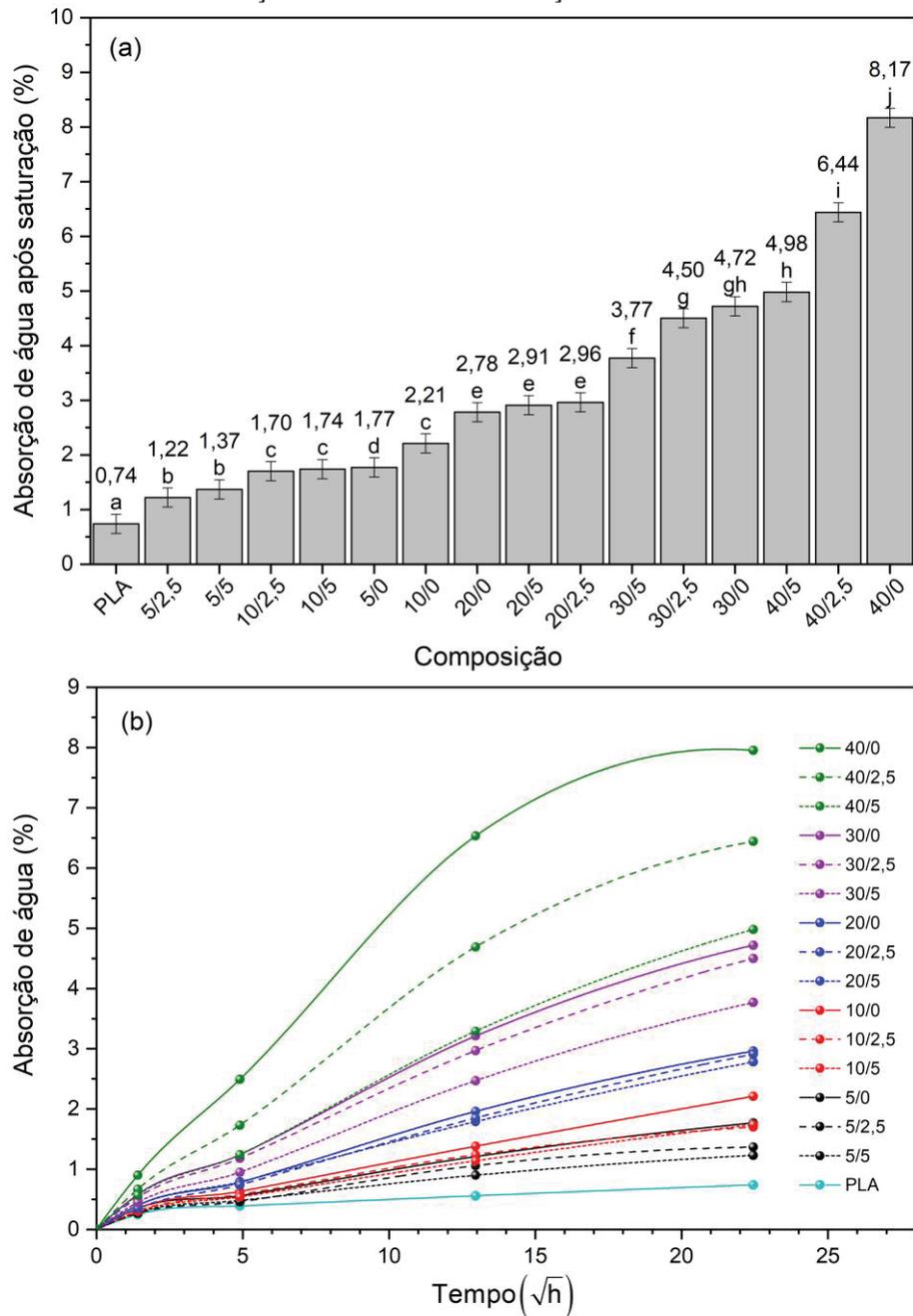
NOTA: Eixo x corresponde à proporção de resíduo/lignina Kraft.
As barras nas colunas referem-se ao erro padrão da estimativa.

De acordo com o gráfico, pode-se observar uma tendência de aumento no teor de umidade dos biocompósitos, proporcional à razão de incorporação de resíduo. Essa tendência, pode ser atribuída ao caráter altamente hidrofílico da celulose e do carbonato de cálcio presente no material fibroso (HAMZEH; ASHORI; MIRZAEI, 2011; SOUCY et al., 2014). Apesar de o PLA apresentar, ainda que baixa, uma certa predisposição em absorver a umidade do ambiente, um aumento nessa absorção é notório com a incorporação de resíduo. Mesmo em biocompósitos com baixas proporções de resíduo (5%), a adição de lignina Kraft reduziu significativamente o teor de umidade dos biocompósitos, em altas concentrações de resíduo o efeito dessa adição foi nulo.

4.3.4 Absorção de água

Na FIGURA 4.8a e b estão apresentados os gráficos com os valores médios de absorção de água do PLA processado e dos biocompósitos, respectivamente.

FIGURA 4.8 – (a) VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA APÓS SATURAÇÃO E (b) ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO.



FONTE: O autor (2019).

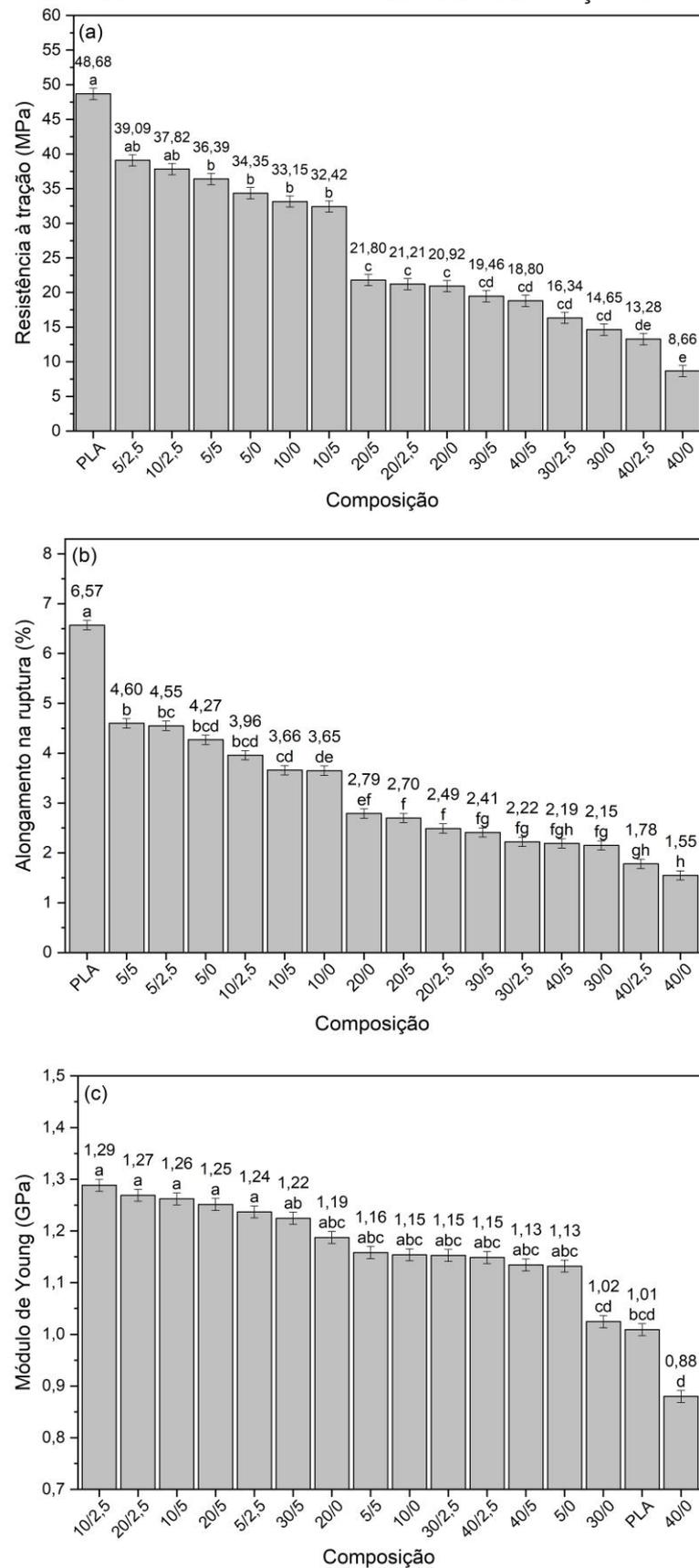
NOTA: (a) Eixo x corresponde à proporção de resíduo/lignina Kraft.
As barras nas colunas referem-se ao erro padrão da estimativa.

Nota-se que a incorporação de resíduo no PLA aumentou significativamente a absorção de água, proporcionalmente à razão de incorporação (FIGURA 4.8a). Esse fenômeno corrobora a tendência observada nos resultados de teor de umidade, atribuídas diretamente as características hidrofílicas da celulose. Como já mencionado na literatura, quando um compósito é consolidado com altas frações de massas de fibras, ocorre a formação de aglomerados de materiais interconectados que não são completamente isolados pela matriz e permanecem na superfície, tornando-se um ponto de percolação no compósito, proporcionando assim, caminhos de condução contínuos de água pelas fibras (LEKATOU et al., 1997; WANG; SAIN; COOPER, 2006). Quando exposta a meios aquosos, o inchamento da celulose resulta em microfissuras na matriz, contribuindo para estender a trajetória da água internamente nos compósitos e, em seguida, a sua maior penetração resulta em descolamento entre a fibra e a matriz polimérica (DHAKAL; ZHANG; RICHARDSON, 2007). No entanto, observou-se que a adição de lignina Kraft reduziu significativamente a absorção de água nos biocompósitos com proporção de até 30% de resíduo e mostrou efeito ainda mais pronunciado em incorporações de 40%. De fato, a adição de lignina Kraft diminuiu a absorção de água durante o tempo como pode ser observado na FIGURA 4.8b. Neste caso, a lignina Kraft promoveu um efeito estabilizador ou de contramedida no ganho de água causado pela incorporação de resíduo. Esse efeito nos resultados de absorção de água, bem conhecido em materiais lignocelulósicos, como na parede celular da madeira, é devido ao aumento dos anéis aromáticos hidrofóbicos da lignina Kraft, de modo que essas extremidades polares interajam favoravelmente com as superfícies de fibras celulósicas, impedindo parcialmente a absorção de água no compósito (THIELEMANS; WOOL, 2005; STIUBIANU et al., 2011; TITA et al., 2018).

4.3.5 Tração

As propriedades obtidas por meio dos ensaios de tração do PLA processado e dos biocompósitos estão apresentados na FIGURA 4.9.

FIGURA 4.9 – VALORES MÉDIOS PARA AS PROPRIEDADES DE TRAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS.



FONTE: O autor (2019).

NOTA: Eixo x corresponde à proporção de resíduo/lignina Kraft. As barras nas colunas referem-se ao erro padrão da estimativa.

Pode-se observar que a resistência à tração (RT) (FIGURA 4.9a) diminuiu consideravelmente com o percentual de resíduo incorporado. Nesse caso, pode-se afirmar que o resíduo de celulose não possui características suficientes para contribuir na resistência dos compósitos, ou ainda, a adesão entre as fibras presentes no resíduo e a matriz de PLA não foi capaz de transferir as possíveis propriedades de reforço para os biocompósitos. Entretanto, a adição de 2,5% de lignina Kraft nos biocompósitos com baixa proporção de resíduo (5% e 10%) proporcionou um equilíbrio na resistência, não apresentando diferenças significativas em relação à resistência do PLA puro. O aumento de 2,5% para 5% de lignina Kraft nos biocompósitos com baixo teor de resíduo não apresentou perdas significativas na resistência. A grande perda de resistência é notável a partir da incorporação de 20% de resíduo, reduzindo drasticamente com 40%. Com a adição de 5% de lignina Kraft, foi possível manter inalterada a resistência dos biocompósitos com incorporações de 20% a 40% de resíduo.

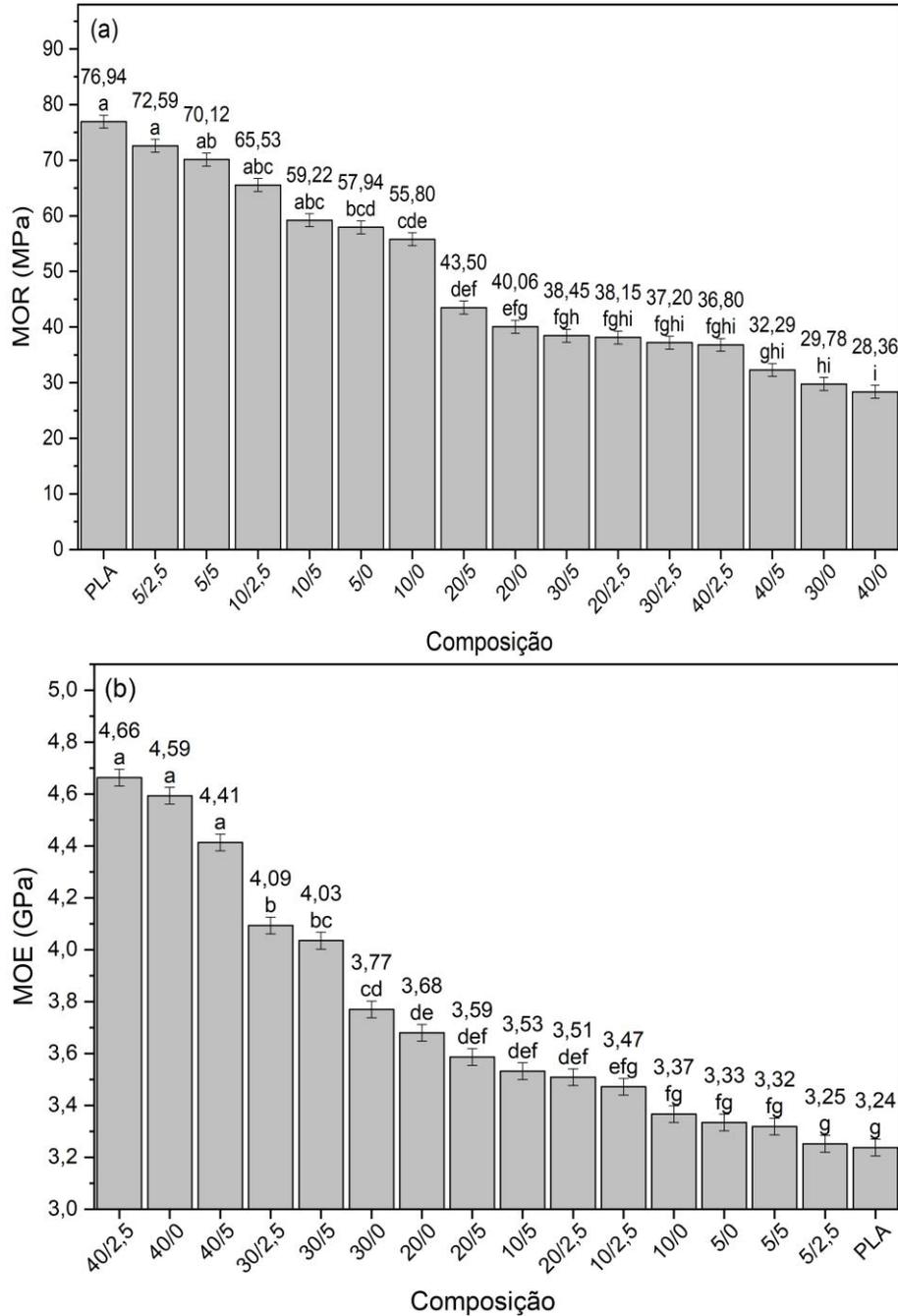
Uma tendência similar à RT pode ser observado na propriedade de alongamento na ruptura (AR) (FIGURA 4.9b). O alongamento dos biocompósitos diminuiu significativamente mesmo com baixas proporções de resíduo. Nesse caso, a adição de lignina Kraft não mostrou melhora significativa ou estabilização de perdas.

Para o Módulo de Young (MY) (FIGURA 4.9c), pode-se observar que não houve alterações significativas em biocompósitos com incorporação de resíduo quando comparado ao PLA puro. No entanto, as combinações entre as adições de 2,5% e 5% de lignina Kraft com até 20% de resíduo apresentaram valores significativamente superiores ao do PLA puro. Nota-se que o MY começa a diminuir ligeiramente nos biocompósitos com 30% e 40% de resíduo, mesmo combinados com a adição de lignina Kraft. Nesse caso, a quantidade de lignina Kraft utilizada pode ter sido insuficiente para encapsular eficientemente o resíduo e compensar a diminuição no MY causada pelo alto teor de resíduo. Além disso, altas proporções de resíduo trazem maiores quantidades de CaCO_3 , o que pode ter um efeito negativo no MY, conforme abordado na resistência à tração. Portanto, para alcançar o desempenho máximo nessa propriedade, nas condições deste estudo, é possível adotar o limite máximo de incorporação de 20% de resíduo, associado à adição de 2,5% ou 5% de lignina Kraft.

4.3.6 Flexão estática

As propriedades obtidas por meio dos ensaios de flexão estática do PLA processado e dos biocompósitos estão apresentados na FIGURA 4.10.

FIGURA 4.10 – VALORES MÉDIOS PARA AS PROPRIEDADES DE FLEXÃO ESTÁTICA DOS BIOCAMPÓSITOS.



FONTE: O autor (2019).

NOTA: Eixo x corresponde à proporção de resíduo/lignina Kraft. As barras nas colunas referem-se ao erro padrão da estimativa.

Pode-se observar na FIGURA 4.10a, que o MOR apresentou uma tendência semelhante à aquela observada para RT e AR nos ensaios de tração. No entanto, não foram observadas alterações significativas no MOR entre o PLA puro e os biocompósitos com incorporações de 5% e 10% de resíduo e adição de lignina Kraft. A tendência na redução da resistência à tração, alongamento e MOR com a incorporação de resíduo de celulose de lodo em compósitos de PLA também foi observada por Pääkkönen et al. (2017).

Perdas expressivas nessas propriedades podem estar associadas à fraca adesão interfacial entre as fibras de celulose e a matriz de PLA (SAHOO; MISRA; MOHANTY, 2011). Além disso, o alto teor de minerais principalmente CaCO_3 presente no material fibroso, pode ter contribuído para o decréscimo dessas propriedades. Betancourt e Cree (2017) observaram uma tendência semelhante em seu estudo com diferentes razões de cargas de CaCO_3 em compósitos de PLA. Esses autores atribuíram esses resultados à aglomeração de altas quantidades de carga, levando a uma redução na resistência de adesão entre partículas em conjunto com uma pobre dispersão. Segundo Guermazi et al. (2015) e Betancourt e Cree (2017), a fraca adesão entre as partículas de CaCO_3 e o PLA devido aos agregados, atua como ponto inicial de falhas, gerando locais onde microfissuras podem iniciar devido a concentrações de tensão.

A análise dos resultados de MOE (FIGURA 4.10b), indica não haver um efeito positivo da lignina Kraft. Nesse caso, o módulo aumenta linearmente com o aumento do teor de resíduo. Apesar disso, esse aumento foi significativo apenas com a incorporação de 20% ou mais de resíduo quando comparado ao MOE do PLA puro. Nota-se que os biocompósitos com incorporações de 40% de resíduo apresentaram significativamente os melhores resultados. Sabe-se que, a adição de cargas fibrosas na matriz polimérica geralmente aumenta o MOE dos compósitos devido à transferência de tensões da matriz de PLA para as fibras mais duras (HUDA et al., 2005). Dessa forma, pode-se afirmar que a incorporação do resíduo melhorou linearmente a rigidez dos biocompósitos de acordo com o aumento da proporção, sendo significativa em proporções acima de 20%, independentemente da quantidade de lignina Kraft adicionada.

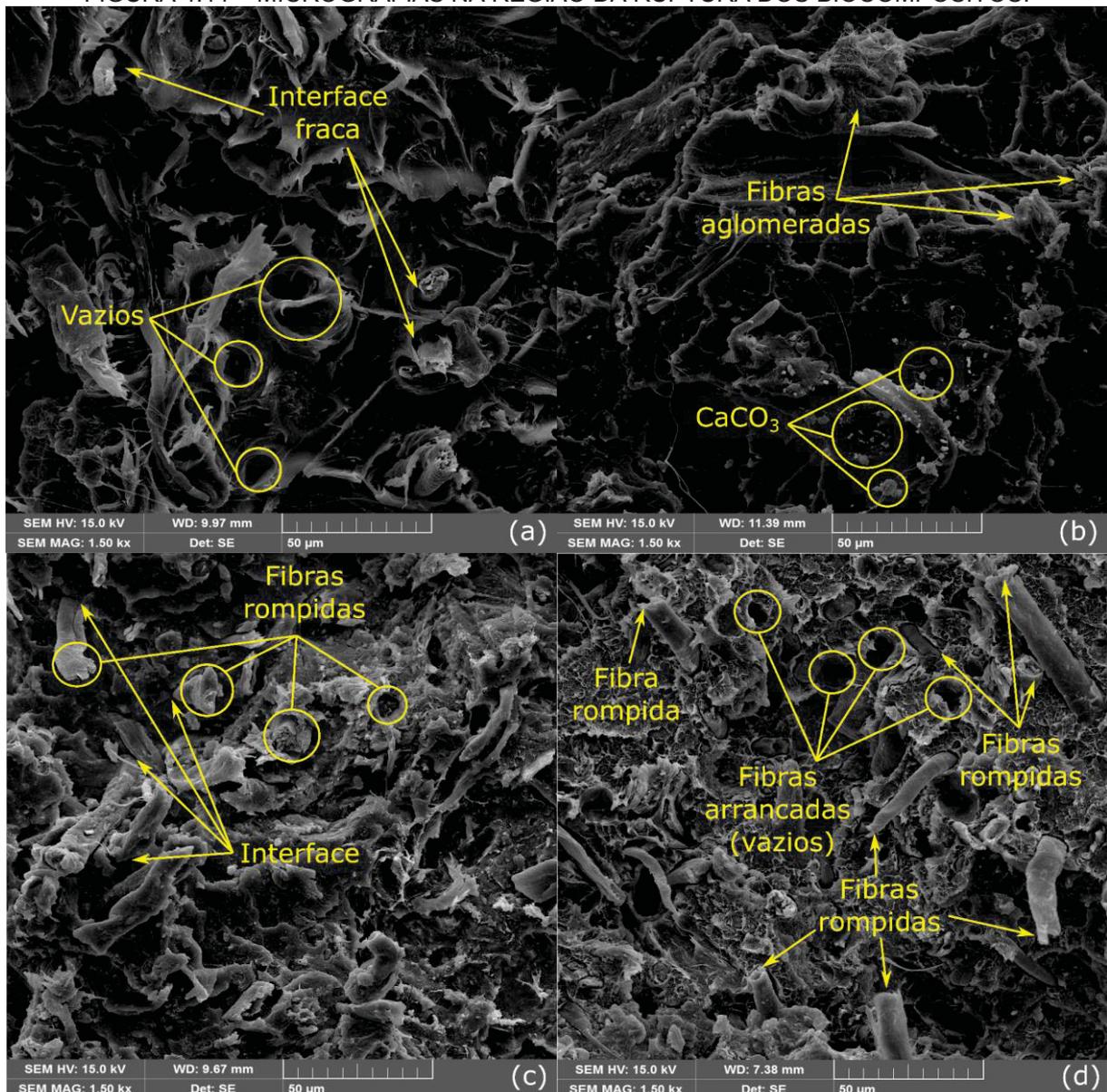
De uma maneira geral, os resultados mostraram efeitos significativos nas propriedades de resistência dos biocompósitos com a incorporação de resíduo de celulose, apresentando baixa adesão e tendência típica para materiais caracterizados

como cargas de enchimento (devido ao seu alto conteúdo mineral). Entretanto, a adição de lignina Kraft apresenta evidências como potencial promotor de adesão entre o resíduo de celulose e a matriz PLA, além de ter efeito dispersivo, lubrificante e repelente de água.

4.3.7 Análise morfológica da ruptura de tração

As micrografias do ponto de ruptura de tração dos biocompósitos de composição 10/0, 30/0, 20/2,5 e 40/5 estão apresentadas na FIGURA 4.11.

FIGURA 4.11 – MICROGRAFIAS NA REGIÃO DA RUPTURA DOS BIOCOMPÓSITOS.



FONTE: O autor (2019).

NOTA: Referente às composições a) 10/0; b) 30/0; c) 20/2,5; d) 40/5

Os biocompósitos produzidos sem adição de lignina Kraft mostraram baixa ou ausência de adesão entre as fibras celulósicas presentes no resíduo e a matriz de PLA. Esse fato pode ser visualizado pela presença de espaços vazios entre as fibras e a matriz (FIGURA 4.11a, marcado por setas), o que indica fraca ligação interfacial.

Além disso, é possível identificar pequenas aberturas (FIGURA 4.11a, marcadas por círculos), que indicam a presença de fibras que não foram rompidas pela força, mas arrancadas da matriz. Esses resultados são previsíveis, devido à diferença entre a natureza hidrofílica das fibras e à hidrofóbica da matriz (VALENTE et al., 2016). Essa propensão geralmente pode ser visualizada de maneira mais clara em biocompósitos com menores proporções de resíduo (até 10%), o que pode ser explicado por duas abordagens.

A primeira abordagem trata-se de que em baixas proporções de resíduo, há uma quantidade menor de fibras aglomeradas ou muito próximas umas das outras, o que permite uma melhor visualização. A outra abordagem, refere-se ao fato de que em altas proporções de resíduo, o volume de fibra ocupa uma grande parte do compósito, onde a matriz em menor proporção se torna quebradiça. Quando a força de tração é aplicada, a matriz em torno das fibras celulósicas apresenta uma superfície de contato maior, permitindo uma melhor transferência de tensão para as fibras celulósicas (ou mesmo para o local de aglomerados de fibras), que são rompidas consecutivamente. Nos dois sentidos, a transferência de tensão da matriz para as fibras celulósicas não foi completamente eficiente.

O aumento da proporção de resíduo para 30% nos biocompósitos sem adição de lignina Kraft, aumentou conseqüentemente o número de regiões com aglomerados de fibras celulósicas (FIGURA 4.11b, marcadas por setas) e a quantidade de CaCO_3 disponível (FIGURA 4.11b, marcada por círculos) relacionado a uma dispersão ineficaz de fibras celulósicas na matriz. Todos esses fatores contribuíram para gerar compósitos com propriedades inferiores a aqueles com adição de lignina Kraft.

A adição de lignina Kraft nos biocompósitos reduziu parte dos problemas citados anteriormente. Observou-se que a interface entre as fibras celulósicas e o PLA foi aprimorada com a adição de 2,5% e 5% de lignina Kraft e pode ser visualizada pelo melhor contato (diminuição dos espaços vazios) entre as fibras celulósicas e a matriz e maior quantidade de fibras rompidas (FIGURA 4.11c e d). Além disso, fibras rompidas podem ser detectadas como resultado da absorção de tensão da matriz. De fato, a adição de lignina Kraft reduz a polaridade na interface, aumentando a adesão

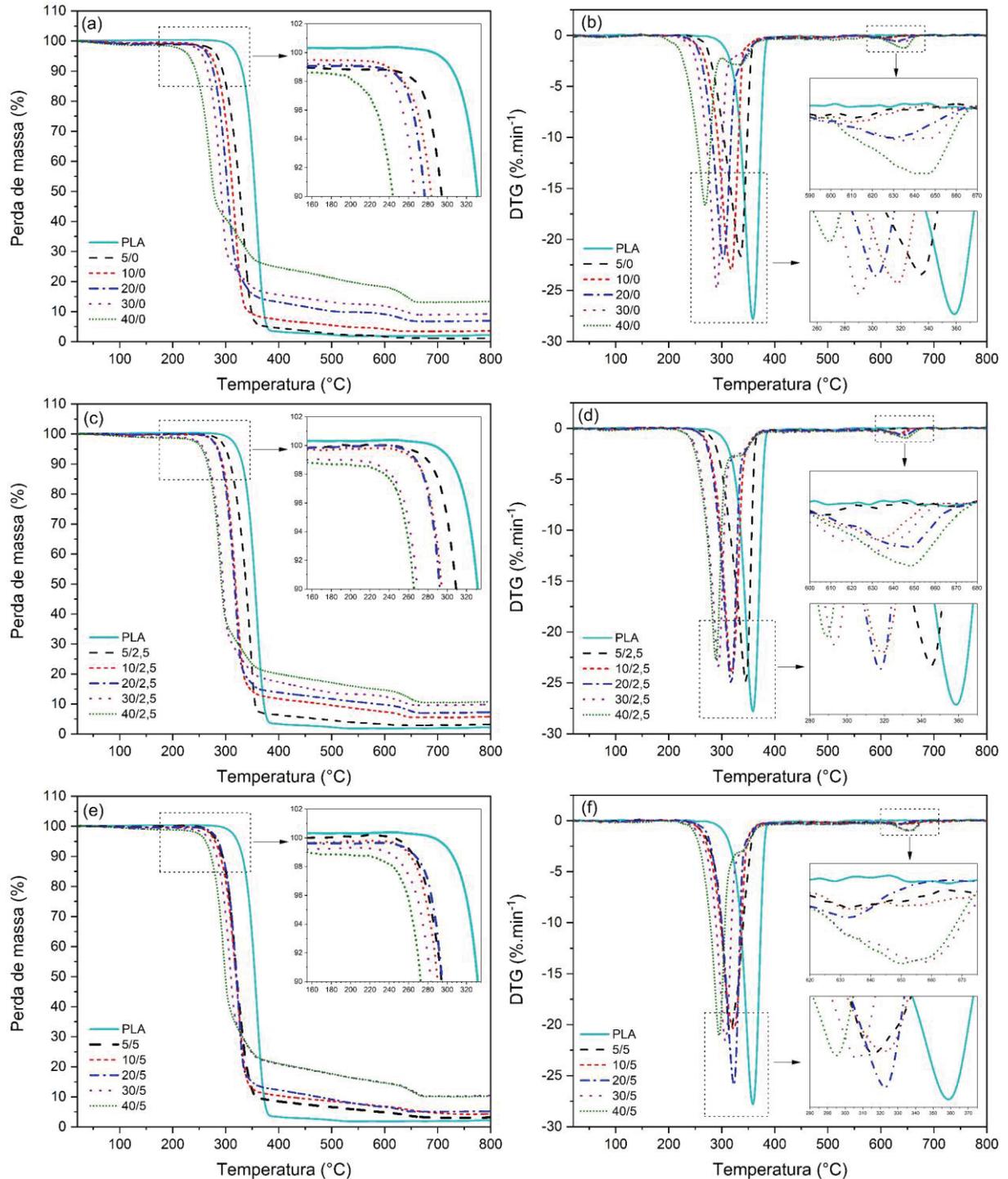
interfacial, apesar de, em alguns casos, a alta quantidade de lignina Kraft poder revestir as fibras e diminuir a ancoragem física entre as fibras e a matriz (LUO; CAO; SUN, 2017).

Essa reação é mais pronunciada em biocompósitos com baixa proporção de resíduo, sendo que quantidades mais elevadas (30%, 40%), as fibras tendem a se agrupar em aglomerados, bem como, o mesmo pode ocorrer com altas quantidades de lignina Kraft. Por um lado, esta análise confirma os melhores resultados mecânicos obtidos a partir de biocompósitos com baixa proporção de resíduo e adição de lignina Kraft. Por outro lado, os benefícios da adição de lignina Kraft podem ser observados até certo ponto, uma vez que, quando uma maior quantidade de resíduo e lignina Kraft é incorporada (40%/5%) ocorre a diminuição da capacidade da matriz polimérica de revestir o volume total de enchimentos de maneira eficiente. Além disso, devido a este estudo ter utilizado a adição máxima de 5% de lignina Kraft, a quantidade disponível de lignina Kraft pode não ter sido suficiente para cobrir completamente todas as fibras celulósicas presentes no resíduo, resultando em algumas regiões com boa adesão, apresentando fibras quebradas (FIGURA 4.11d, marcada por setas), e outras com fraca adesão apresentando vazios (FIGURA 4.11d marcada por círculos) e, conseqüentemente, impactando negativamente nas propriedades mecânicas dos biocompósitos.

4.3.8 Análises térmicas

As curvas termogravimétricas do PLA processado e dos biocompósitos estão apresentadas na FIGURA 4.12.

FIGURA 4.12 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E CURVAS DAS DERIVADAS DE PRIMEIRA ORDEM DOS BIOCOMPÓSITOS.



FONTE: O autor (2019).

Pode-se observar que os biocompósitos apresentaram menor estabilidade térmica que o PLA puro. Três principais perdas de massa foram observadas principalmente nos biocompósitos com maior quantidade de resíduo (40%) incorporadas. A primeira, verificada entre 200°C e 280°C, indica a decomposição da celulose representada pelo pico mais acentuado na curva DTG. A segunda, observada entre 280°C e 370°C está relacionado à decomposição do PLA e pode ser visualizado na curva DTG como um “ombro”, juntamente com o primeiro pico. A última perda pode ser visualizada no final da curva TG entre 600°C e 700°C, correspondente à decomposição de CaCO₃ presente no resíduo, aparecendo na região final da curva DTG como último pico pronunciado.

Na TABELA 4.4, estão apresentadas as principais características de temperatura dos biocompósitos.

TABELA 4.4 – PROPRIEDADES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BIOCOMPÓSITOS.

Composição*	T _{onset} (°C)	T _{1max} (°C)	T _{2max} (°C)	Resíduo (%)
PLA	332	359	-	2,18
5/0	298	335	-	1,20
10/0	287	319	608	3,60
20/0	278	302	627	6,98
30/0	270	291	634	9,23
40/0	241	269	640	13,40
5/2,5	313	346	-	3,22
10/2,5	295	319	632	5,77
20/2,5	293	318	647	7,27
30/2,5	272	293	632	9,78
40/2,5	270	289	649	10,75
5/5	294	316	-	3,16
10/5	295	322	636	4,34
20/5	298	323	632	5,21
30/5	284	307	659	10,45
40/5	275	295	649	10,27

FONTE: O autor (2019).

NOTA: *Proporção de fibra/lignina Kraft; T_{onset} = Temperatura Onset; T_{1max} = 1º pico máximo de temperatura; T_{2max} = 2º pico máximo de temperatura; T_{3max} = 3º pico máximo de temperatura.

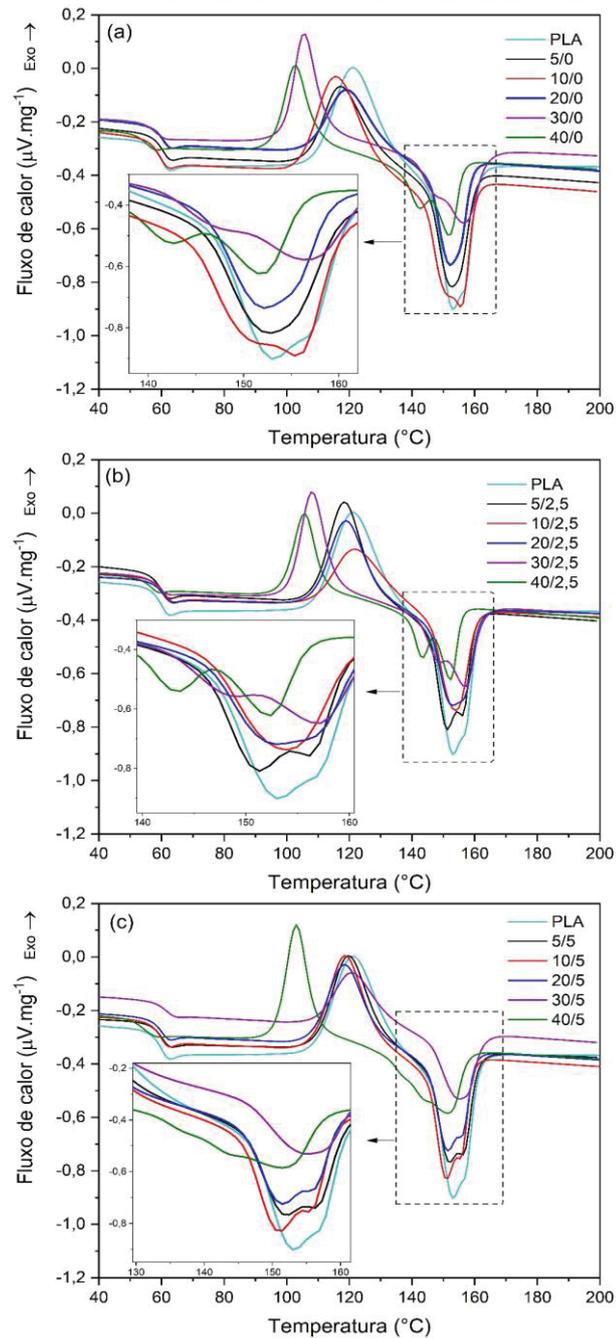
Ao se analisar a T_{onset}, pode-se observar uma tendência nos resultados dos biocompósitos sem adição de lignina Kraft, diminuindo a estabilidade térmica e aumentando o teor de resíduos, de acordo com o aumento na proporção de resíduo. Este fato, pode ser devido à consequente diminuição do peso molecular relativo dos biocompósitos com a incorporação de resíduo na matriz de PLA. Como foi observado no Capítulo 3, as fibras de celulose contidas no resíduo de lodo mostraram-se

termicamente menos estáveis que o PLA, o que pode ter resultado em um efeito negativo nos biocompósitos. Mesmo com a incorporação de baixas proporções de resíduo (5% e 10%), a estabilidade diminuiu em aproximadamente 10%. Essa tendência foi minimizada com a adição de 2,5% de lignina Kraft, onde observa-se um aumento na estabilidade dos biocompósitos. A adição de 2,5% de lignina Kraft em biocompósitos com 5% de resíduo, aumentou a estabilidade em 4,27%, superando os biocompósitos com 5% de lignina Kraft. Nessa composição, pode ter ocorrido uma otimização entre as proporções dos componentes, interagindo de forma eficiente entre si na mistura, gerando resultados positivamente superiores aos demais.

A adição de 2,5% de lignina Kraft resultou num aumento do teor de resíduo em algumas composições, no entanto, quando 5% de lignina Kraft é adicionado, uma redução no teor de resíduo também pode ser observada. De fato, a adição de lignina Kraft tende a aumentar o resíduo total, como resultados anteriores relatados por Sahoo, Misra e Mohanty (2011), Gordobil et al. (2014) e Spiridon et al. (2015). Nesse caso, a dispersão heterogênea de CaCO_3 presente no resíduo pode ter influenciado a tendência de reação da lignina Kraft, principalmente em biocompósitos com maiores proporções de resíduo incorporado, uma vez que este mineral pode estar presente em quantidade maior no resíduo final do que a lignina Kraft. Por outro lado, a adição de 5% de lignina Kraft melhorou a estabilidade térmica dos biocompósitos, com exceção daqueles constituídos por incorporações de 5% de resíduo. A adição de 5% de lignina Kraft, de fato, aproximou as temperaturas de estabilidade dos biocompósitos, mantendo também quantidades próximas de teor de resíduo. A lignina é um aditivo retardador de chama que não agride o meio ambiente, melhorando a estabilidade da oxidação térmica devido à abundância de estruturas aromáticas em sua composição, produzindo alto teor de resíduo de carbono após a combustão (XING et al., 2013; ZHANG et al., 2015; CHEN et al., 2018). Neste estudo, a adição de lignina Kraft apresentou potencial para a estabilização da degradação térmica dos biocompósitos, contudo, não foi observada uma tendência clara da sua reação em relação às proporções de adição.

Na FIGURA 4.13, estão apresentadas as curvas calorimétricas do PLA processado e dos biocompósitos com os principais eventos térmicos.

FIGURA 4.13 – CURVAS CALORIMÉTRICAS DO PLA E DOS BIOCOMPÓSITOS.



FONTE: O autor (2019).

NOTA: Curvas de cada composição especificadas por diferentes cores de linha; Regiões de destaque referem-se às áreas de T_m .

As curvas calorimétricas apresentaram 3 eventos térmicos bem definidos, sendo um pico curto endotérmico entre 50°C e 70°C correspondente à transição vítrea, um pico exotérmico pronunciado entre 90°C e 130°C que corresponde à cristalização, e, picos singulares ou duplos entre 140°C e 160°C correspondentes à fusão.

Diferentemente do termograma apresentado no Capítulo 3, o PLA após seu processamento apresentou pico típico de cristalização assim como todos os biocompósitos. Essa reação está diretamente relacionada à cristalização da sua fase amorfa. Como observado anteriormente nos difratogramas (FIGURA 4.4, ítem 3.3.6), a porção de PLA nos biocompósitos tornou-se amorfa, devido a taxa de resfriamento no processo de moldagem por injeção. Dessa forma, foi possível detectar a cristalização do PLA por meio da temperatura na análise de calorimetria.

As alterações nas reações térmicas do PLA e dos biocompósitos são claramente observadas nas curvas e podem ser analisadas pelas temperaturas e entalpias apresentadas na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 – RESULTADOS DA ANÁLISE CALORIMÉTRICA DO PLA E DOS BIOCOMPÓSITOS.

Composição*	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (j.g ⁻¹)	T _{m1} (°C)	ΔH _m (j.g ⁻¹)	X _c (%)
PLA	60	121	-37,26	153	31,46	33,83
5/0	61	117	-21,12	153	23,25	26,32
10/0	60	116	-32,25	156	30,93	36,95
20/0	61	119	-18,02	152	22,08	29,68
30/0	58	106	-19,36	156	24,75	38,02
40/0	56	103	-16,8	152	21,14	37,89
5/2,5	60	118	-26,85	151	26,31	30,58
10/2,5	61	122	-18,92	154	23,17	28,47
20/2,5	61	119	-22,47	153	25,81	35,81
30/2,5	59	108	-21,56	157	23,43	37,32
40/2,5	57	106	-15,72	152	16,26	30,41
5/5	61	120	-24,6	152	26,82	32,04
10/5	60	119	-26,02	151	25,91	32,78
20/5	60	119	-23,04	152	22,85	32,76
30/5	61	121	-16,74	155	16,64	27,53
40/5	54	103	-21,35	151	23,44	45,83

FONTE: O autor (2019).

NOTA: *Proporção de fibra/lignina Kraft; T_g = Temperatura de transição vítrea; T_c = Temperatura de cristalização; ΔH_c = Entalpia de cristalização; T_m = Temperatura de fusão; ΔH_m = Entalpia de fusão; X_c = Cristalinidade.

Durante o ciclo de aquecimento, na região em que se atinge a temperatura de T_g os pequenos picos endotérmicos observados para todas composições tipificam o fenômeno de entalpia de relaxação, o que indica o fenômeno de envelhecimento do polímero, e decorre da recuperação das cadeias poliméricas ao seu estado de equilíbrio termodinâmico (YU et al., 2019). As cadeias poliméricas do PLA exibem mobilidade suficiente apenas quando sua temperatura excede a T_g . Como exemplo, pode-se observar os biocompósitos compostos por 40% de resíduo, onde o pico endotérmico de T_g é menos óbvio do que as outras composições; a temperatura de T_g detectada também é mais baixa. A incorporação de resíduo não afetou de forma significativa a T_g , apresentando um decréscimo discreto apenas nos biocompósitos com composição 40/5. A temperatura de T_g é comumente identificada como um fenômeno complexo que depende de vários fatores, como interação intermolecular, flexibilidade da cadeia e peso molecular do próprio material (KHOO; ISMAIL; CHOW, 2016). Dessa forma, era esperado que a T_g do PLA não fosse muito afetada pela incorporação de resíduo e lignina Kraft.

Na temperatura de cristalização (T_c), pode-se observar uma tendência de redução conforme o aumento na proporção de resíduo. A incorporação de resíduo pode reduzir a força coesiva de atração entre as cadeias poliméricas e pode penetrar na matriz de PLA, estabelecendo forças polares atrativas entre ela e o segmento da cadeia, as quais afetam os resultados da mobilidade segmentar, reduzindo ligeiramente as T_c observadas (AMBONE et al., 2017). Contudo, essa reação foi estabilizada com adição de 5% de lignina Kraft em biocompósitos com até 30% de resíduo. Essa tendência pode ser explicada baseando-se no fato que, durante o processo de aquecimento, as partículas de lignina absorvem energia tornando-a altamente viscosa, o que resulta em menor transmissão de energia para o PLA, impedindo a mobilidade da cadeia para a cristalização do PLA (KUMAR SINGLA; MAITI; GHOSH, 2016). Isso pode ter atuado como efeito compensatório à redução na T_c provocada pela incorporação de resíduo atrasando a cristalização do PLA nesses biocompósitos.

Assim como verificado em T_g , não se observou alterações significativas na temperatura de fusão (T_m) dos biocompósitos com a incorporação de resíduo. O primeiro ponto que merece destaque, é a presença de um “ombro” no pico de fusão que pode ser observado em algumas composições. Pode ser observado, que em alguns casos mais pronunciados, o pico de fusão dividiu-se formando 2 picos. Essa

evidência tem sido frequentemente observada na literatura, e é atribuída ao rearranjo lamelar resultando em formação de fração de cristais mais finos de estruturas α e α' (WAY et al., 2013). Como explanado no Capítulo 3, os cristais na sua forma α' apresenta estrutura desordenada, que se fundem em temperaturas mais baixas (primeiro pico, quando existente) e então recristalizam na forma α , o qual é subsequentemente fundido em temperaturas mais altas (segundo pico, quando existente) (BOCZ et al., 2016; BACKES et al., 2019). A formação e reorganização desses cristais na matriz de PLA, pode ter sido influenciada pelos minerais presentes no material fibroso e pela lignina (SHI et al., 2015; YU et al., 2019).

Em relação à cristalinidade, avaliando de uma maneira geral, nota-se um aumento na cristalinidade dos biocompósitos com a incorporação das resíduo. Se analisarmos o efeito da adição da lignina Kraft, percebe-se que com a adição de 2,5% houve uma ligeira redução na cristalinidade dos biocompósitos, em parte devido à sua característica amorfa. Porém, com a adição de 5%, observa-se que a cristalinidade se eleva novamente. Merece destaque a composição 40/5 que apresentou cristalinidade muito superior às demais. É sabido que fibras de celulose principalmente em escala micro e nanométricas, partículas inorgânicas rígidas como CaCO_3 (presente no material fibroso) e lignina atuam como agente nucleante que podem promover uma maior a capacidade de cristalização da matriz de PLA (PEI; ZHOU; BERGLUND, 2010; SHI et al., 2015; MOSER et al., 2016; TANASE-OPEDAL et al., 2019). Dessa forma, a combinação em maiores proporções dos diferentes materiais que apresentam efeito nucleante, pode ter contribuído para elevar os valores de cristalinidade em algumas composições.

4.3.9 Análise do ângulo de contato e da rugosidade superficial

Na TABELA 4.6 estão apresentados os valores médios de ângulo de contato, rugosidade média, rugosidade quadrática e rugosidade total do PLA processado e dos biocompósitos

TABELA 4.6 – VALORES MÉDIOS DE ÂNGULO DE CONTATO E PARÂMETROS DE RUGOSIDADE.

Composição*	Ângulo de Contato (°)	Sa (µm)	Sq (µm)	Sz (µm)
PLA	72,46 ^e (5,66)	0,13 ^a (1,40)	0,19 ^a (1,47)	6,85 ^a (0,88)
5/0	87,33 ^{cd} (6,89)	5,52 ^{de} (9,91)	9,60 ^d (12,18)	103,25 ^d (17,50)
10/0	89,03 ^{bcd} (3,20)	4,56 ^{cde} (26,57)	7,12 ^{cd} (13,73)	71,51 ^{bc} (9,50)
20/0	89,06 ^{bcd} (2,75)	2,83 ^{bc} (22,69)	4,90 ^{bc} (19,20)	55,68 ^{bc} (19,80)
30/0	87,88 ^{bcd} (5,44)	2,51 ^{bc} (28,35)	4,45 ^b (24,76)	57,72 ^{bc} (17,69)
40/0	82,68 ^d (9,07)	4,00 ^{bcd} (8,72)	5,86 ^{bc} (8,27)	58,18 ^{bc} (7,87)
5/2,5	87,80 ^{bcd} (3,12)	2,25 ^b (10,80)	4,41 ^b (7,71)	62,18 ^{bc} (26,43)
10/2,5	89,27 ^{bcd} (6,28)	3,01 ^{bc} (10,75)	5,09 ^{bc} (12,54)	58,67 ^{bc} (12,93)
20/2,5	89,17 ^{bcd} (6,72)	3,20 ^{bc} (9,53)	5,26 ^{bc} (1,21)	57,86 ^{bc} (7,27)
30/2,5	102,14 ^a (5,58)	3,87 ^{bcd} (14,06)	5,72 ^{bc} (14,49)	56,15 ^{bc} (7,00)
40/2,5	98,78 ^{ab} (8,89)	2,97 ^{bc} (20,77)	4,98 ^{bc} (15,82)	62,51 ^{bc} (13,52)
5/5	85,13 ^d (6,76)	3,72 ^{bcd} (11,74)	5,98 ^{bc} (10,08)	62,60 ^{bc} (6,50)
10/5	86,62 ^{cd} (2,76)	3,15 ^{bc} (8,43)	5,04 ^{bc} (5,53)	54,83 ^b (10,17)
20/5	89,60 ^{bcd} (2,83)	3,70 ^{bcd} (6,41)	5,79 ^{bc} (3,08)	60,06 ^{bc} (2,07)
30/5	103,67 ^a (4,29)	6,44 ^e (3,73)	8,82 ^d (3,33)	80,90 ^{cd} (6,80)
40/5	95,17 ^{abc} (10,86)	6,41 ^e (29,13)	8,51 ^d (23,34)	74,48 ^{bc} (7,88)

FONTE: O autor (2019).

NOTA: *Proporção de fibra/lignina Kraft; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade; Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação em porcentagem; Sa = Rugosidade média; Sq = Rugosidade quadrática; Sz = Rugosidade total.

Pode-se observar de uma maneira geral, que os biocompósitos apresentaram ângulo de contato significativamente superior ao observado para PLA puro. De acordo com Ambone et al. (2017), quando o ângulo de contato é inferior a 90°, a gota se

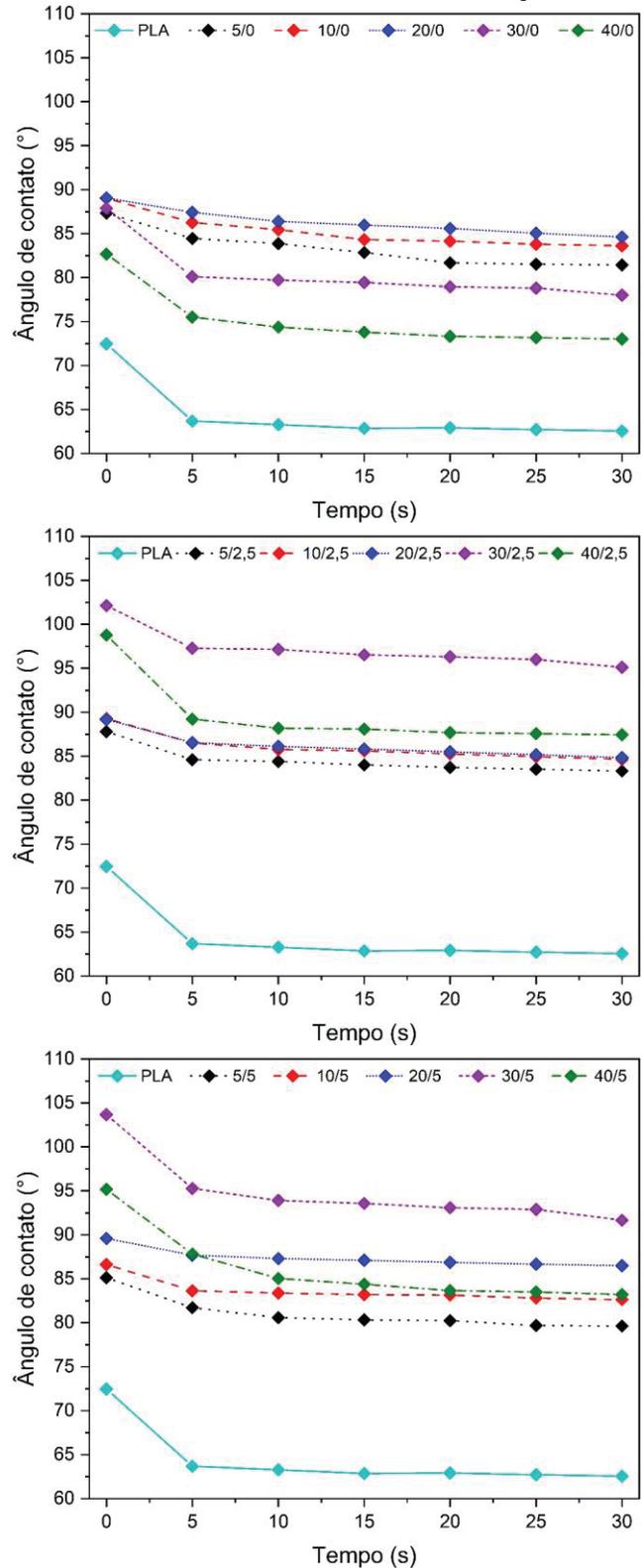
espalhará sobre o substrato, correspondendo a uma alta capacidade de umedecimento da superfície, e quando o ângulo é superior a 90° , corresponde a baixa capacidade de molhabilidade, sendo considerada uma superfície hidrofóbica. Neste caso, pode-se observar o potencial hidrofóbico de algumas composições.

Os biocompósitos com incorporação de 30% de resíduo e adição de 2,5% e 5% lignina Kraft, apresentaram valores de até 18% maiores de ângulo de contato, não diferindo significativamente dos biocompósitos com 40% de resíduo e lignina Kraft em ambas as proporções. Apesar desse aumento, não foi possível verificar uma tendência clara no ângulo de contato dos biocompósitos. De fato, ao se incorporar fibras celulósicas em polímeros, é observado um aumento no ângulo de contato dos compósitos, devido ao conseqüente aumento na rugosidade superficial dos compósitos (XIANG; FREY, 2014). Sendo assim, ao se confrontar os valores de ângulo de contato com os parâmetros de rugosidade (TABELA 4.6), pode-se confirmar esse fenômeno pelo aumento exponencial marcante na rugosidade dos biocompósitos, quando comparados ao PLA puro.

Ao contrário do que se esperava, a adição de lignina Kraft não contribuiu significativamente para a redução da molhabilidade dos biocompósitos. Este fato também foi observado previamente por Domínguez-Robles et al. (2019) e Sousa Junior et al. (2019). Apesar de a lignina Kraft apresentar característica insolúvel em água com potencial hidrofóbico, essa reação pode ser explicado devido a presença de grupos OH na sua constituição, que podem contribuir com o aumento da molhabilidade (SOUSA JUNIOR et al., 2019).

Na FIGURA 4.14 pode-se visualizar o ângulo de contato do PLA processado e dos biocompósitos em função do tempo.

FIGURA 4.14 – ÂNGULO DE CONTATO EM FUNÇÃO DO TEMPO.



FONTE: O autor (2019).

De uma maneira geral, apesar do decréscimo do ângulo após 5 segundos de contato, pode-se observar que se manteve de certa forma estável ao longo do tempo. Contudo, foi verificado um decréscimo mais pronunciado em relação ao tempo para os biocompósitos com composição 40/5. Este fato pode ser explicado por eventuais falhas no revestimento superficial das fibras, decorrentes de altas proporções de cargas de enchimento. Neste caso, algumas fibras podem ter permanecidas expostas ao ambiente pelo recobrimento insuficiente do polímero, sendo assim, as fibras superficiais podem ter absorvido parte da água da gotícula durante o tempo, diminuindo conseqüentemente o ângulo de contato.

Como pode ser observado, o PLA puro apresentou menores ângulos de contato quando comparado aos biocompósitos. Porém, não se pode afirmar que o PLA possui menor hidrofobicidade, uma vez que, nos ensaios de absorção de água comprovou-se que os biocompósitos apresentaram uma taxa muito maior de sorção. Sendo assim, os menores ângulos de contato obtidos para o PLA puro estão isoladamente associados à alta capacidade de escoamento da gotícula de água devido à baixa rugosidade do material e não à sua capacidade de repelir água.

Como pode ser observado nos parâmetros de rugosidade (TABELA 4.6), a incorporação de resíduo aumentou significativamente a rugosidade total (S_z = diferença entre pico mais alto e vale mais profundo) dos biocompósitos quando comparados ao PLA puro. Por outro lado, quando comparados entre si nenhuma diferença pronunciada foi verificada. Em relação aos parâmetros S_a e S_q os compósitos com maiores proporções de resíduo (30% e 40%) e lignina Kraft (5%) se destacaram, porém, não apresentaram diferenças significativas para aqueles com baixas proporções de resíduo (5% e 10%) e sem adição de lignina Kraft. Esse fato, está mais relacionado à distribuição do resíduo nos compósitos, do que ao efeito da composição propriamente dita. Biocompósitos com menores proporções de resíduo, possuem maior capacidade de dispersão aleatória das fibras presentes no resíduo pelo menor volume de cargas. Em biocompósitos com altas proporções de cargas, as fibras e lignina Kraft tendem a se aglomerar pelo menor espaço por volume disponível. Em ambos os casos, a dispersão das cargas pode influenciar significativamente nos resultados de rugosidade.

Na FIGURA 4.15 estão apresentadas as microtopografias obtidas das superfícies do PLA processado e dos biocompósitos.

FIGURA 4.15 – MICROTOPOGRAFIAS 3D DOS BIOCOMPÓSITOS.

PLA

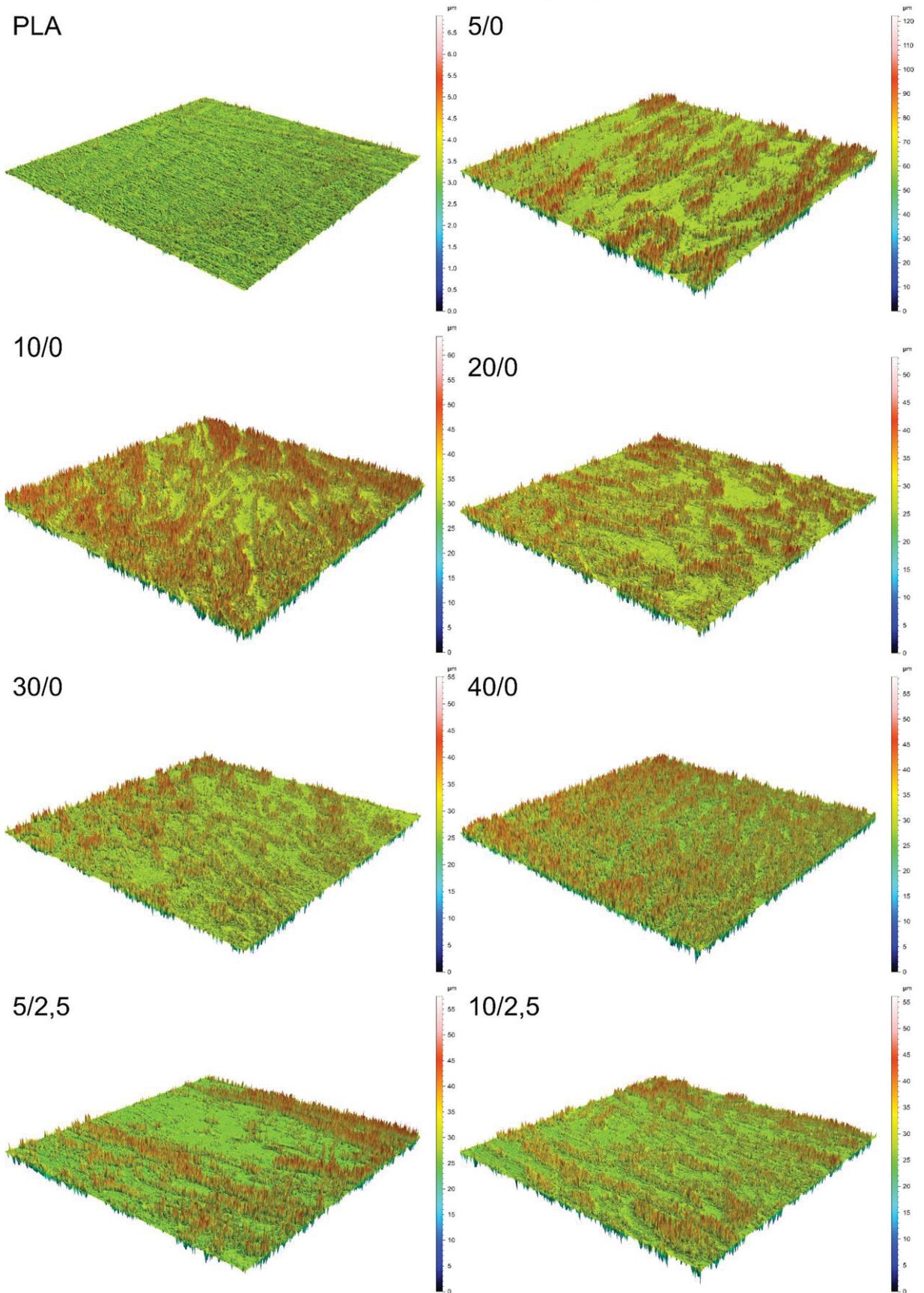
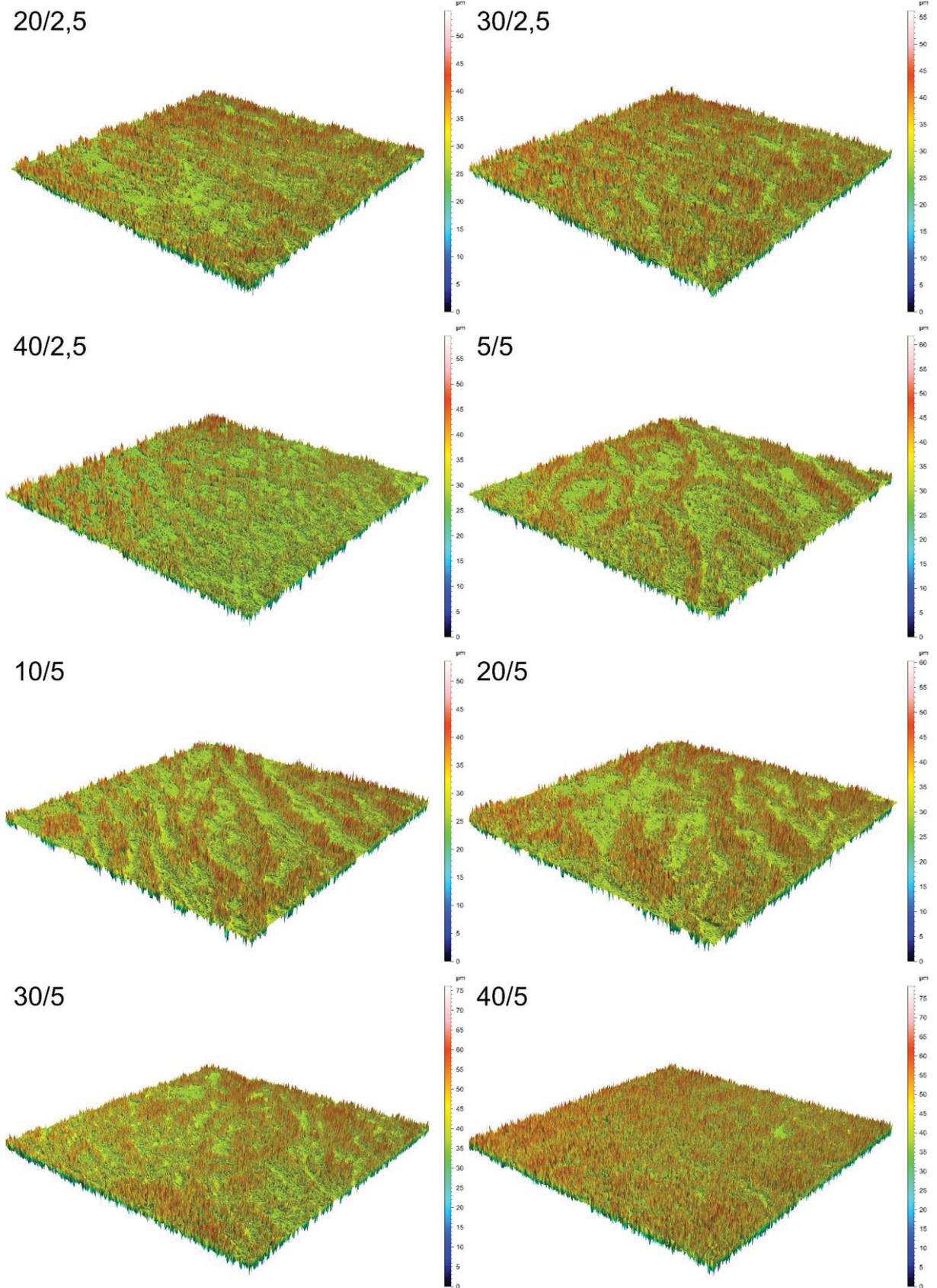


FIGURA 4.15 – continuação.



FONTE: O autor (2019).

Por meio das microtopografias pode-se corroborar a tendência explanada no ângulo de contato. De fato, o PLA apresentou topografia mais plana, o que pode resultar em maior capacidade de escoamento da água, e conseqüentemente maior valor de molhabilidade. Nos biocompósitos, observou-se superfícies rugosas, sendo que, a água depositada na superfície pode ficar alojada entre picos ou nos vales, não permitindo grandes escoamentos, o que acaba impactando positivamente os resultados de molhabilidade. Esse fenômeno é solidamente explicado pela abordagem de Wenzel (1936), para ângulo de contato em superfícies rugosas. De acordo com a abordagem proposta por esse autor, ao se aumentar a rugosidade de superfícies hidrofóbicas conseqüentemente sua hidrofobicidade é aumentada (LEE; MICHIELSEN, 2006; MICHIELSEN; LEE, 2007). Este estado descreve que a gota de água preenche as cavidades (entre picos ou nos vales) da superfície rugosa e permanece fixa mesmo que haja uma leve inclinação (QUÉRÉ, 2002; MICHIELSEN; LEE, 2007).

4.3.10 Avaliação da biodegradabilidade

Na TABELA 4.7 estão apresentados os valores de perda de massa resultante da biodegradação natural do PLA processado e dos biocompósitos.

TABELA 4.7 – VALORES MÉDIOS DE PERDA DE MASSA EM PERCENTUAL DO PLA E DOS BIOCOMPÓSITOS.

Composição*	30 dias (%)	60 dias (%)	90 dias (%)	120 dias (%)	150 dias (%)	180 dias (%)
PLA	0,31 ^a (9,12)	0,44 ⁱ (39,81)	0,30 ^e (3,17)	0,37 ^e (37,16)	0,86 ^{de} (0,47)	0,31 ^f (1,88)
5/0	0,96 ^a (11,43)	0,76 ^{hi} (33,82)	0,85 ^{de} (37,41)	1,40 ^{de} (1,89)	2,80 ^{cd} (23,38)	1,81 ^{def} (10,42)
10/0	1,13 ^a (6,91)	1,81 ^{gfh} (23,00)	2,20 ^{cde} (18,68)	2,55 ^{cde} (36,20)	4,03 ^{de} (34,50)	3,33 ^{cd} (11,05)
20/0	1,07 ^a (36,87)	1,77 ^{fgh} (28,27)	2,43 ^{bcd} (16,37)	2,29 ^{cde} (15,70)	2,70 ^{cd} (14,58)	2,63 ^d (13,71)
30/0	2,13 ^a (1,34)	4,37 ^b (20,42)	4,44 ^b (15,53)	4,95 ^{bc} (21,02)	6,31 ^b (12,76)	5,27 ^b (16,65)
40/0	1,43 ^a (21,79)	5,91 ^a (4,35)	7,77 ^a (21,94)	10,25 ^a (26,84)	10,44 ^a (10,70)	12,24 ^a (13,83)
5/2,5	0,68 ^a (21,76)	1,03 ^{ghi} (15,17)	0,48 ^{de} (37,90)	0,51 ^e (23,85)	0,58 ^{de} (3,25)	0,55 ^f (1,06)
10/2,5	1,61 ^a (21,87)	1,19 ^{fghi} (17,05)	0,54 ^{de} (48,15)	0,69 ^{de} (30,74)	1,24 ^{de} (26,98)	1,05 ^{ef} (0,55)
20/2,5	1,10 ^a (21,38)	1,73 ^{fgh} (11,07)	1,74 ^{cde} (21,29)	1,45 ^{de} (45,52)	2,75 ^{cd} (20,42)	2,30 ^{de} (28,17)
30/2,5	1,44 ^a (48,25)	2,99 ^{cde} (8,79)	3,03 ^{bc} (19,48)	3,82 ^{bcd} (25,22)	3,90 ^c (24,80)	4,41 ^{bc} (1,86)
40/2,5	1,61 ^a (26,68)	3,97 ^{bc} (19,22)	4,34 ^b (20,57)	6,41 ^b (41,78)	5,90 ^b (14,80)	9,05 ^a (7,13)
5/5	0,55 ^a (3,15)	0,86 ^{hi} (59,53)	0,47 ^{de} (20,20)	0,55 ^{de} (69,43)	0,09 ^e (5,73)	0,46 ^f (31,61)
10/5	0,74 ^a (54,59)	1,09 ^{fghi} (51,69)	0,58 ^{de} (51,81)	0,56 ^{de} (5,05)	1,38 ^e (30,00)	0,57 ^f (4,44)
20/5	0,85 ^a (62,82)	2,03 ^{efg} (2,88)	3,18 ^{cde} (15,98)	1,42 ^{de} (2,03)	1,80 ^{de} (26,30)	2,80 ^d (12,90)
30/5	0,87 ^a (46,05)	2,18 ^{def} (7,99)	1,99 ^{cde} (27,30)	2,52 ^{cde} (18,87)	2,98 ^{cd} (28,32)	2,78 ^d (7,41)
40/5	1,39 ^a (51,20)	3,18 ^{cd} (6,16)	3,04 ^{bc} (39,38)	3,93 ^{bcd} (14,33)	4,43 ^{bc} (23,51)	3,68 ^d (28,12)

FONTE: O autor (2019).

NOTA: *Proporção de fibra/lignina Kraft; Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Valores entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação em porcentagem.

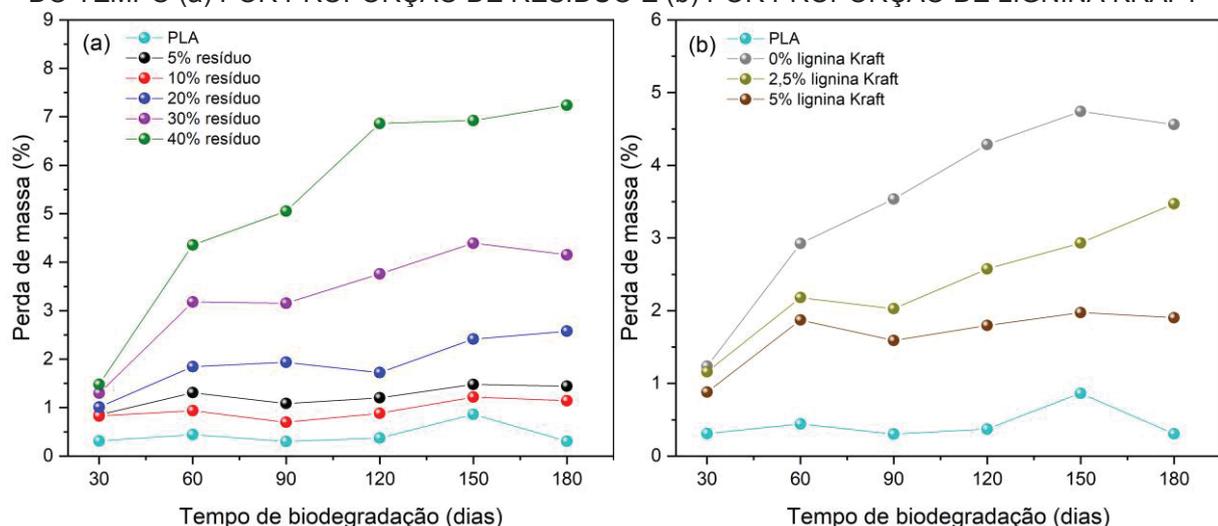
Pode-se observar, que para o período de 30 dias de exposição não houve diferença significativa de perda de massa entre os biocompósitos e o PLA. A partir de 60 dias, perdas de massa expressivas foram detectadas em algumas composições. Nota-se que o biocompósito de composição 40/0 apresentou perda de massa

significativamente maior que as demais composições, seguido da composição 30/0, a qual não diferiu significativamente da composição 40/2,5. A partir desse fato, e com base na tendência da perda de massa após 90, 120, 150 e 180 dias, pode-se verificar que houve uma tendência de perda de massa significativa em composições de biocompósitos com maior teor de resíduo incorporado. Essa propensão é a ainda mais pronunciada nos biocompósitos de composição 40/0 os quais apresentaram perda de massa significativamente superior a todas as composições em todos os períodos com exceção à composição 40/2,5 após 180 dias.

Por outro lado, o PLA puro e os biocompósitos com menor proporção de resíduo apresentaram, de uma maneira geral menores perdas de massa, indicando baixa capacidade de biodegradação.

Na FIGURA 4.16, a variação acima descrita pode ser mais bem visualizada por meio dos gráficos de tendência, onde isolou-se os fatores proporção de resíduo e proporção de lignina Kraft.

FIGURA 4.16 – BIODEGRADAÇÃO EM PERDA DE MASSA DOS BIOCOMPÓSITOS EM FUNÇÃO DO TEMPO (a) POR PROPORÇÃO DE RESÍDUO E (b) POR PROPORÇÃO DE LIGNINA KRAFT



FONTE: O autor (2019).

Na FIGURA 4.16a pode-se observar uma tendência em maior perda de massa em biocompósitos com maior proporção de resíduo, podendo-se afirmar que a biodegradação é diretamente proporcional à proporção. Compósitos com maior quantidade de fibras naturais tendem a sofrer maior biodegradação quando submetidos à compostagem. Isso se deve à natureza hidrofílica das fibras presentes no resíduo, as quais absorvem água provocando microfaturas na superfície devido

ao seu inchamento, concomitantemente com a contração do PLA devido à sua cristalização secundária (quimi-cristalização) (TERAMOTO et al., 2004; CRAIG; WHITE; KIN, 2005). Uma vez que as fibras celulósicas estão acessíveis ao ambiente, o processo de degradação se inicia rapidamente por meio da hidrólise das unidades de celulose, resultante da ação de uma mistura complexa de proteínas enzimáticas (celulases), que atacam primeiramente as regiões amorfas (SÁNCHEZ, 2009).

Uma tendência contrária pode ser observada quando se isola o efeito da adição da lignina Kraft. Neste caso, a reação é inversamente proporcional, sendo que quanto maior a proporção de lignina Kraft nos biocompósitos menor a sua biodegradação. Esse fato é comumente reportado na literatura e está associado à resistência natural da lignina à degradação biológica, devido a sua estrutura heterogênea aromática de alta complexidade (BROWN; CHANG, 2014). Dessa forma, a sua degradação é geralmente atribuída a presença de fungos específicos (principalmente fungos de podridão branca), os quais desenvolveram condições enzimáticas como peroxidases e lacases com alto potencial redutor, capazes de promover a despolimerização da lignina (SÁNCHEZ, 2009). Por necessitarem condições específicas para se desenvolverem, esses fungos podem levar longos períodos de tempo para que a sua atividade metabólica seja capaz de atacar as unidades poliméricas da lignina, principalmente se as condições de carbono e nitrogênio do substrato estiverem insuficientes (TUOMELA et al., 2000). Além disso, a lignina apresenta características naturalmente hidrofóbicas e insolúveis, as quais restringem o acesso das enzimas à sua estrutura, sendo considerado o fator limitante na biodegradação de ligninas (REID, 1995).

Em relação à baixa taxa de biodegradação do PLA puro, quando comparado a outros poliésteres naturais biodegradáveis, a literatura reporta como sendo um o último a apresentar degradação microbiológica seguindo a ordem Polihidroxibutirato (PHB) = Policaprolactona (PLC) > Polibutileno succinato (PBS) > poli(ácido) láctico (PLA) (TOKIWA; CALABIA, 2006). Quando se trabalha com filmes finos de PLA, a sua degradação pode ocorrer dentro de duas semanas, por compostagem juntamente com biomassa, podendo desaparecer completamente dentro de 3 a 4 semanas (ARIFFIN et al., 2018). Porém, deve-se ressaltar que essa taxa vai depender sobretudo das condições do ambiente de compostagem e espessura do material.

A degradação do PLA é atribuída diretamente ao mecanismo hidrolítico, sendo decomposto em monômeros de ácido L-láctico, onde as ligações ésteres são

hidroliticamente clivadas (ANDERSON; SHIVE, 2012; STLOUKAL et al., 2015). Além disso, a degradação do PLA é induzida por vários fatores em conjunto na natureza, como oxidação, fotodegradação, termólise, hidrólise, biodegradação ou enzimólise (QI; REN; WANG, 2017). Dessa forma, a compostagem do PLA funciona eficientemente sob condições adequadas devido aos efeitos mútuos de hidrólise e atividade microbiana (ARIFFIN et al., 2018).

Nas condições deste estudo, as taxas biodegradação em perda de massa obtidas para o PLA foram baixas e podem estar associadas à alta massa molecular do mesmo (ELSAWY et al., 2017). Durante o processo de biodegradação, o PLA apresenta perdas expressivas em massa somente quando sua massa molecular está abaixo de 20000 g.mol^{-1} , quando se torna solúvel em água (GORRASI; PANTANI, 2013). Porém, deve-se levar em consideração que os corpos de prova utilizados no ensaio de biodegradação apresentavam mesmas dimensões que os de ensaios mecânicos, o que pode ter influenciado na perda de massa, por apresentarem dimensões acima das quais o composto orgânico era capaz de degradar em 180 dias.

4.4 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste capítulo, pode-se concluir que:

- Foi possível produzir biocompósitos de PLA com resíduo de celulose do lodo da indústria de celulose e papel, e lignina Kraft por meio dos processos de extrusão e moldagem por injeção.
- O resíduo de celulose e a lignina Kraft são materiais interessantes como cargas de enchimento para aplicações em produtos que não exijam elevada resistência física e mecânica.
- Com a incorporação do resíduo no PLA há um aumento significativo da absorção de água dos biocompósitos e de maneira proporcional a quantidade.
- A adição de lignina Kraft não contribuiu significativamente para a redução da absorção de água.
- O alto teor de CaCO_3 presente no resíduo afetou a sua capacidade de ação das fibras celulósicas como reforço dos biocompósitos.
- O MOE aumentou significativamente com incorporações a partir de 20% de resíduo.
- A adição de 5% de lignina Kraft foi capaz de estabilizar a perda de resistência resultante da incorporação do resíduo nos biocompósitos.
- A incorporação do resíduo reduziu a estabilidade térmica dos biocompósitos.
- A adição de lignina Kraft apresentou potencial como retardante de degradação térmica dos biocompósitos.
- A adesão entre as fibras celulósicas presentes no resíduo e o PLA em biocompósitos sem adição de lignina Kraft foi baixa ou ausente.
- A lignina Kraft foi capaz de promover uma melhor adesão interfacial em biocompósitos com proporções menores que 40% de resíduo.
- A incorporação do resíduo e a adição de lignina Kraft aumentaram a cristalinidade dos biocompósitos.
- Os biocompósitos em geral apresentaram ângulos de contato significativamente maiores que o PLA puro.
- A rugosidade superficial dos biocompósitos aumentou proporcionalmente a proporção de resíduo e lignina Kraft na composição.

- Os biocompósitos apresentaram maior potencial de biodegradação que o PLA puro.
- Os maiores percentuais de biodegradabilidade em perda de massa foram alcançados pelos biocompósitos com maiores proporções de resíduo.

CAPÍTULO 5 – PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS BIOCOMPÓSITOS UTILIZANDO MODELOS DE REDES NEURAS ARTIFICIAIS

5.1 INTRODUÇÃO

A fim de adquirir confiabilidade na aplicação de um compósito, faz-se necessário o conhecimento das suas propriedades. Contudo, existem diversos fatores que influenciam estas propriedades como as proporções de cargas de enchimento ou reforço na matriz, o tipo da carga, a orientação e a relação de adesão entre a matriz e as cargas (BRITO JÚNIOR et al., 2007). Dessa forma, a predição das propriedades de materiais desenvolvidos, como compósitos, é de grande importância para ciência e engenharia, a qual pode poupar não somente custos de projeto mas também tempo gasto com ensaios (DOBRZAŃSKI; KRÓL, 2010).

Para isso, diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos com o objetivo de descrever as variações desses materiais a partir de informações pré-existentes dos seus elementos de composição (OLIVEIRA, 2018). Esses modelos são denominados micromecânicos e estão disponíveis na literatura para a predição das propriedades de compósitos dos mais variados, diferindo entre si pela sua acurácia e complexidade (THAM et al., 2019). Para a utilização destes modelos em compósitos, faz-se necessário o conhecimento prévio de algumas características específicas inerentes à natureza individual dos materiais de origem, como propriedades físicas e mecânicas.

Os modelos de simulação propostos geralmente são derivados de dados experimentais, dessa forma, se tornam úteis na otimização de materiais com determinadas especificidades. Para compósitos de fibras contínuas, a teoria da micromecânica foi bem aceita na análise teórica, e diversos fenômenos podem ser simulados usando o método dos elementos finitos, mesmo para situações muito complexas (ZHANG; FRIEDRICH; VELTEN, 2002). No entanto, para compósitos poliméricos de fibras curtas, a micromecânica só poderia ser aplicada em casos muito limitados, como na previsão da rigidez em compósitos de fibras curtas unidirecionais (ZHANG; FRIEDRICH, 2003).

Sendo assim, os modelos encontrados na literatura são de certa forma exclusivamente direcionados à explicação das propriedades de compósitos de fibras contínuas, com dimensões suficientes que garantem a sua contribuição como carga de reforço na matriz. Para compósitos formados por fibras curtas aleatórias ou cargas

de enchimento, as quais podem não apresentar características de reforço e a obtenção de dados de natureza dos materiais é limitada, a falta de modelos é uma barreira para o entendimento da teoria micromecânica nesses materiais. Por essas razões, redes neurais artificiais têm sido aplicadas no campo de modelagem de compósitos desde a década de 90, como estratégia alternativa aos modelos tradicionais principalmente em materiais com características não lineares como relação tensão-deformação, anisotropia e quebra de fibras (PIDAPARTI; PALAKAL, 1993).

Redes neurais artificiais (RNA's) são modelos computacionais preditivos baseados no sistema nervoso biológico com alta capacidade de processamento de dados, os quais utilizam nós interconectados (neurônios) por diversas interconexões (sinapses artificiais), que por sua vez são atribuídas vetores ou matrizes de pesos sinápticos para imitar a habilidade do cérebro humano em aprender pela experiência e encontrar a melhor solução (BASHEER; HAJMEER, 2000; JIANG; ZHANG; FRIEDRICH, 2007; SILVA et al., 2017). As RNA's podem aprender com exemplos e então, serem treinadas para encontrar soluções para complexos não lineares, relações funcionais multidimensionais, sem nenhuma suposição prévia sobre sua natureza (ZHANG; FRIEDRICH, 2003). Além disso, as redes são construídas diretamente a partir de dados experimentais, por meio de recursos de auto-organização. Sua aplicação é viável quando a base de dados é longa, quando há dificuldade em encontrar soluções precisas por abordagens matemáticas existentes e quando o conjunto de dados está incompleto, perturbado ou complexo (LEE; ALMOND; HARRIS, 1999).

5.1.1 Objetivo geral

Utilizar modelos de RNA's para prever as propriedades dos biocompósitos de PLA produzidos com resíduo de celulose e lignina Kraft a partir dos dados observados.

5.1.2 Objetivo específico

Definir o modelo de RNA com maior acurácia para prever as propriedades de resistência à tração, módulo de ruptura, absorção de água e biodegradabilidade em perda de massa dos biocompósitos estudados.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

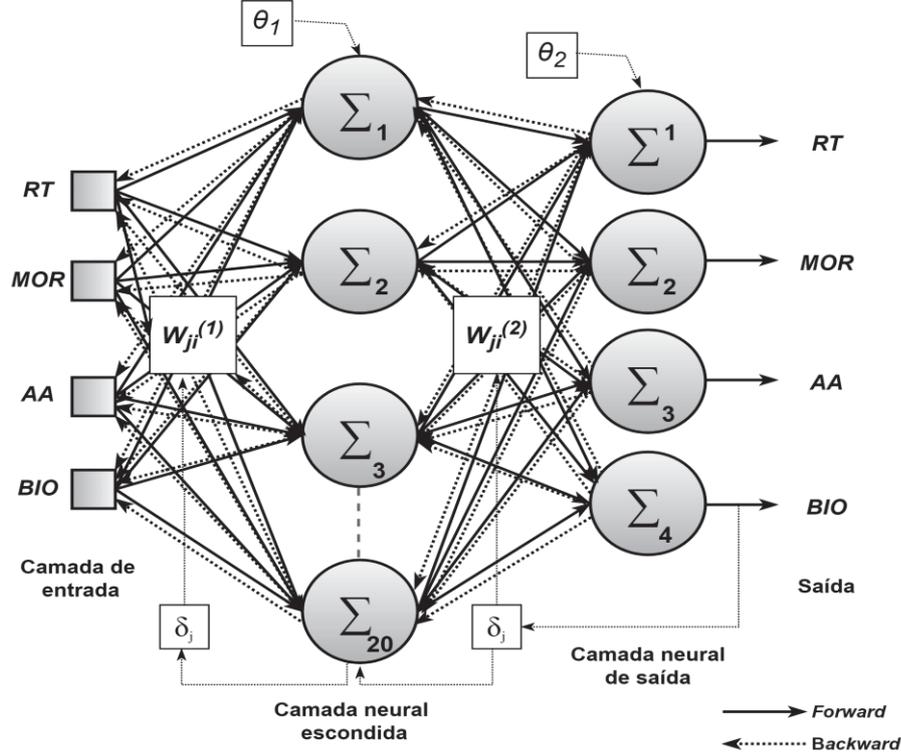
Em um primeiro momento, diversos modelos semiempíricos comuns encontrados na literatura foram previamente testados, a fim de verificar se estes eram capazes de explicar as propriedades mecânicas dos biocompósitos. Contudo, por serem modelos voltados exclusivamente a explicar tendências de compósitos em que as fibras atuam como cargas de reforços, acabam ignorando as reações quando agem como cargas de enchimento. Dessa forma, não se obteve sucesso ao lançar mão desses modelos na tentativa de explicar a tendência das propriedades mecânicas dos biocompósitos em questão, não sendo possível encontrar hipóteses para estes modelos.

A fim de contornar essa adversidade, optou-se por trabalhar com RNA's sendo uma ferramenta que consiste em modelos estatísticos flexíveis utilizados para modelagem de problemas não lineares de alta complexidade, permitindo melhorar o design e o entendimento de como a composição pode influenciar nas propriedades dos biocompósitos produzidos. Essa estratégia, pode ser uma alternativa aos modelos matemáticos micromecânicos convencionais que levam em consideração diversas características da natureza dos materiais, as quais não foram abordados nesse trabalho.

Como base de dados foram utilizados os dados observados de resistência à tração (RT), módulo de ruptura (MOR), absorção de água (AA) e biodegradabilidade em perda de massa (BIO) totalizando em 1280 dados. Para eventuais dados faltantes (*missings*), utilizou-se o método de imputação única de constante, com preenchimento por médias calculadas. Esse procedimento garante a obtenção de dados plausíveis a fim de obter base de dados completa, podendo ser analisadas por procedimentos analíticos convencionais (VERONEZE, 2011). Os dados de entrada foram previamente normalizados para os limites -1 e 1.

A rede neural utilizada apresentou arquitetura *feedforward* de camadas múltiplas do tipo *Perceptron*, utilizando a técnica de aprendizado de propagação reversa do erro *backpropagation*, o qual ajusta os valores de matrizes de pesos na direção oposta do gradiente da função de erro quadrático (Figura 5.1).

FIGURA 5.1 – GRAFO ARQUITETURAL DE UMA REDE PERCEPTRON DE MÚLTIPLAS CAMADAS COM APRENDIZADO BACKPROPAGATION.



FONTE: Adaptado de Silva et al. (2017)

Com base na FIGURA 5.1, pode-se representar matematicamente um neurônio artificial por meio da Equação 5.1:

$$y_n = f \left(\sum_{i=1}^n w_{ji} x_n + \theta_n \right) \quad (5.1)$$

Onde, y_n = saída; f = função de ativação; w_{ji} = conjunto de pesos para a camada j em relação ao neurônio na posição i ; x_n = entrada; θ_n = bias.

O treinamento da rede foi do tipo supervisionado onde utilizou-se o algoritmo de Levenberg-Marquardt (Equação 5.2) que consiste em alternar entre os métodos do Gradiente Descendente (estável e lento) e o método de Gauss-Newton (instável e rápido) (OLIVEIRA et al., 2015).

$$\Delta w = [J^T(w)J(w) + \mu I]^{-1} J^T(w)\delta \quad (5.2)$$

Onde, $J(w)$ = matriz Jacobiana; μ = parâmetro de ajuste da taxa de convergência de Levenberg-Marquardt; I = matriz identidade; δ = vetor de erros.

Para a implementação da rede, foi utilizado o software MathWorks® MatLab R2017a com ferramenta Neural Network Toolbox™ (BEALE; HAGAN; DEMUTH, 2017). Antes da apresentação à rede, os dados foram aleatorizados a fim de favorecer a busca estocástica de pesos para que a aprendizagem não seja tendenciosa (SILVA et al., 2017). Os pesos sinápticos e bias iniciais foram escolhidos aleatoriamente entre 0 e 1. A camada de entrada foi alimentada com vetores pertencentes ao conjunto de amostras, os quais representavam os percentuais de PLA, resíduo de celulose e lignina Kraft que constituem os biocompósitos. Esta camada foi ajustada pelas funções de ativação logística sigmoideal assumindo valores reais entre 0 e 1 e tangente hiperbólica sigmoideal assumindo valores reais entre -1 e 1 (Equação 5.3 e 5.4, respectivamente).

$$f(x_n) = \frac{1}{1 + e^{-\beta x_n}} \quad (5.3)$$

$$f(x_n) = \frac{1 - e^{-\beta x_n}}{1 + e^{-\beta x_n}} \quad (5.4)$$

Onde, β = constante real associada ao nível de inclinação da função logística frente ao seu ponto de inflexão.

A camada de saída permaneceu com ajuste por função linear $f(x_n) = x$. As saídas foram alimentadas com vetores pertencentes ao conjunto de dados obtidos previamente nos ensaios, os quais representam as propriedades desejadas (RT, MOR, AA e BIO).

A rede foi constituída por 2 camadas, sendo 1 camada escondida e a outra camada de saída. A camada escondida foi compreendida por i neurônios, sendo $1 \leq i \leq 20$. O conjunto de treinamento foi constituído por 60% do total de dados, sendo os 40% restantes destinados aos testes. Foram utilizadas as redes com menor erro em 10 redes treinadas para cada modelo de configuração, sendo utilizado como critério de parada quando a rede atingisse 1000 iterações. Para a avaliação da performance da rede foram utilizados o erro quadrático médio EQM (Equação 5.5) e o coeficiente de correlação ao quadrado R^2 (Equação 4.6).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [y_{pi} - y_i]^2}{\sum_{i=1}^n [y_i - \bar{y}]^2} \quad (5.5)$$

$$EQM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{pi})^2 \quad (5.6)$$

Onde, y_{pi} = i-ésimo valor predito; y_i = i-ésimo valor observado; \bar{y} = valor médio de y_i ; n = número de dados de teste.

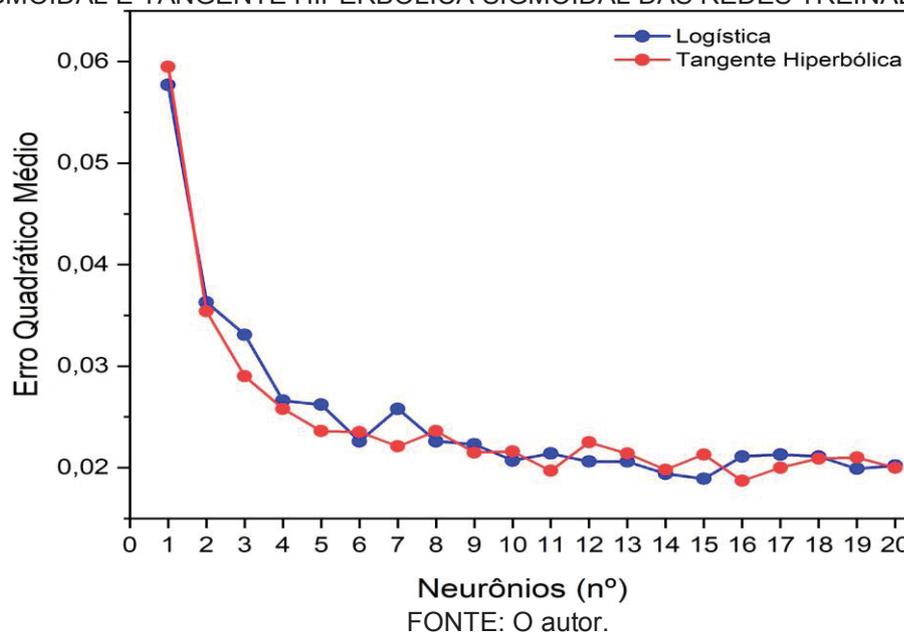
O R^2 descreve o ajuste da curva de aproximação da variável de saída da RNA com a curva variável de saída dos dados de teste reais. Coeficientes mais altos (>0,9) indicam uma rede com melhores recursos de aproximação de saída (ZHANG; FRIEDRICH, 2003). O EQM descreve o erro de predição por meio da comparação direta entre os valores preditos e observados. Valores de EQM menores que 0,15 indicam alta qualidade preditiva (ZHANG; KLEIN; FRIEDRICH, 2002).

Quando comparado ao EQM , o R^2 é mais indireto, portanto, descreve sinteticamente o ajuste da aproximação da saída da rede com os dados em cada processo de teste. Altos valores de R^2 indicam uma melhor capacidade de aproximação do modelo da rede (JIANG; ZHANG; FRIEDRICH, 2007).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nessa seção foram para as redes que de forma única obtiveram menor erro de treinamento na predição das propriedades selecionadas. A FIGURA 5.2 apresenta o gráfico para os valores de EQM obtidos para o treinamento das redes. Nessa etapa, os menores EQM para os modelos utilizando função de ativação logística sigmoideal e tangente hiperbólica foram obtidos pelas redes constituídas por 15 e 16 neurônios na camada escondida apresentando valores de $1,89 \times 10^{-2}$ e $1,87 \times 10^{-2}$, respectivamente.

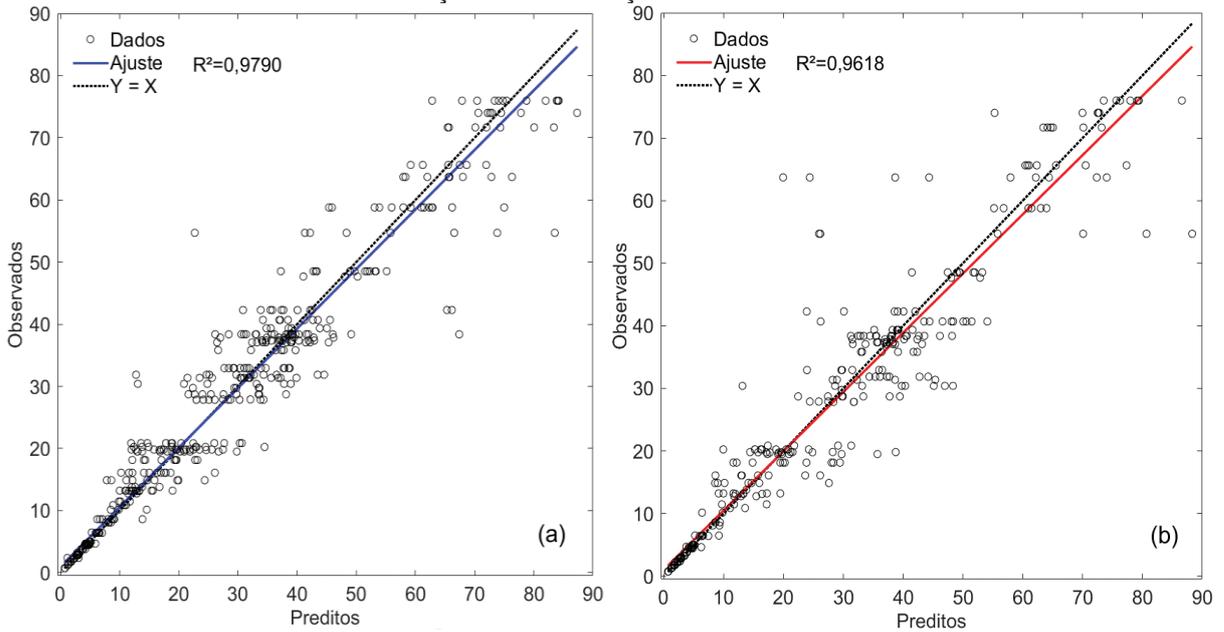
FIGURA 5.2 – ERROS QUADRÁTICOS MÉDIOS OBTIDOS PELAS FUNÇÕES LOGÍSTICA SIGMOIDAL E TANGENTE HIPERBÓLICA SIGMOIDAL DAS REDES TREINADAS.



A partir dos modelos classificados pelo EQM , foram obtidos os valores de R^2 e podem ser observados nas FIGURA 5.3 e 5.4, juntamente com o gráfico de regressão linear dos valores observados em função dos valores preditos para cada função de ativação.

A partir da FIGURA 5.3 pode-se observar que o modelo com função de ativação logística sigmoideal pode explicar grande parte dos dados resultado em valores de R^2 para dados de treinamento e de teste de 0,9790 e 0,9618. Para o conjunto de dados de teste o valor de correlação apresentou-se discretamente menor, porém, vale ressaltar, que os dados utilizados de teste são valores desconhecidos pela rede, dessa forma, pode-se afirmar que os dados observados foram preditos com acurácia satisfatória pela rede.

FIGURA 5.3 – GRÁFICOS DE REGRESSÃO PARA DADOS DE TREINAMENTO E TESTE PARA REDE COM FUNÇÃO DE ATIVAÇÃO LOGÍSTICA SIGMOIDAL.

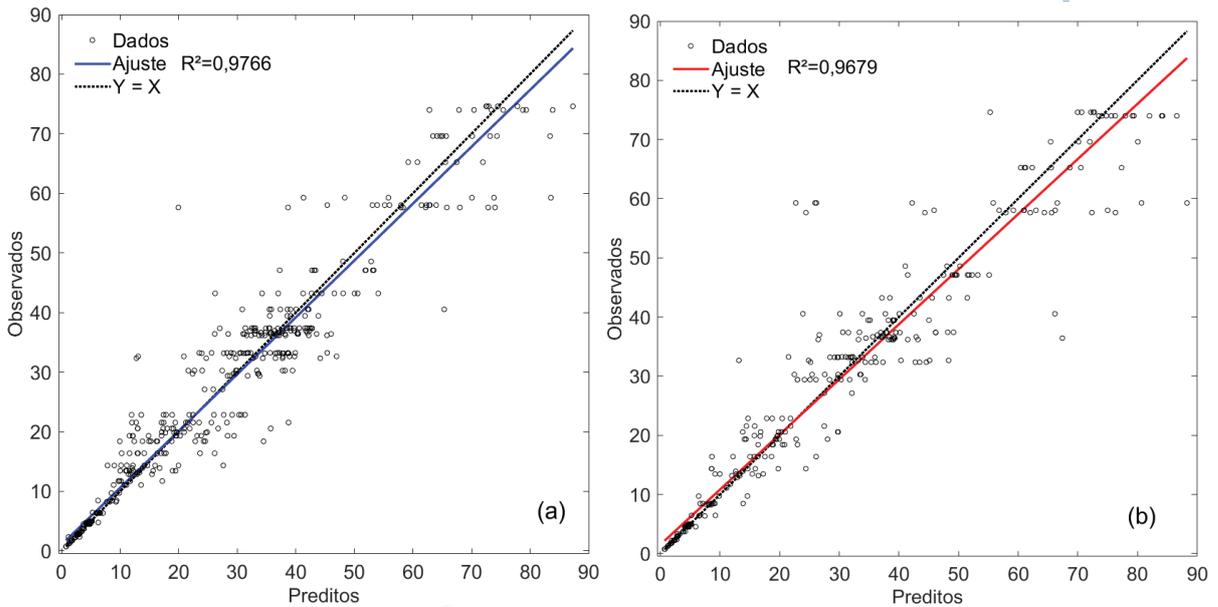


FONTE: O autor.

NOTA: (a) Dados de treinamento; (b) Dados de teste.

Na FIGURA 5.4, pode-se observar um resultado semelhante para o modelo com função de ativação tangente hiperbólica sigmoial apresentando valores de R^2 de 0,9766 e 0,9679 para dados de treinamento e de teste, respectivamente.

FIGURA 5.4 – GRÁFICOS DE REGRESSÃO PARA DADOS DE TREINAMENTO E TESTE PARA REDE COM FUNÇÃO DE ATIVAÇÃO TANGENTE HIPERBÓLICA SIGMOIAL.



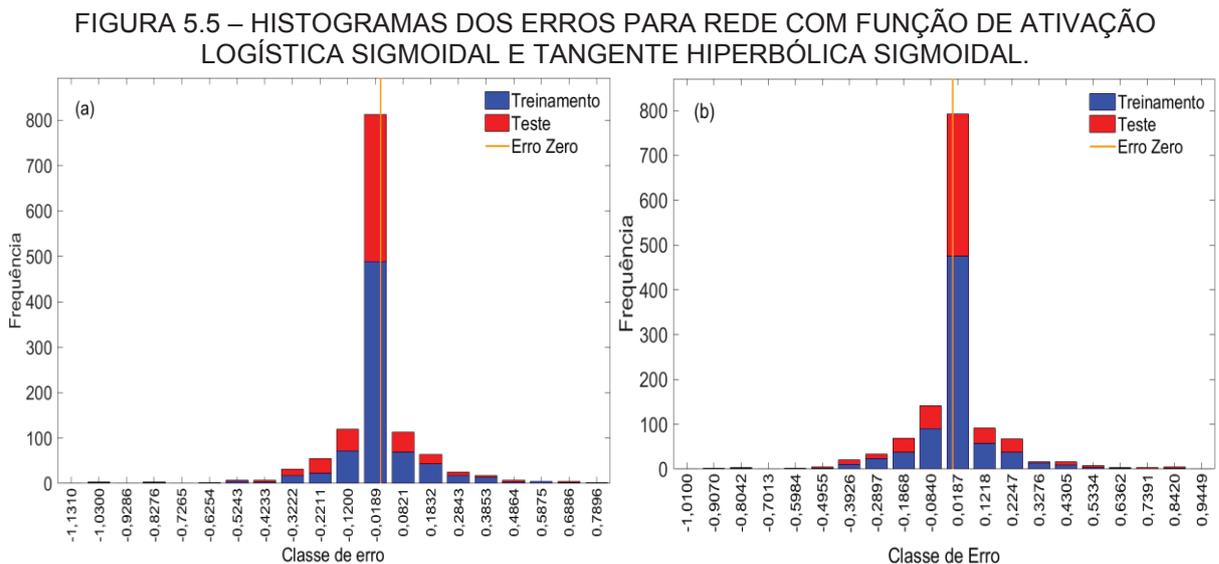
FONTE: O autor.

NOTA: (a) Dados de treinamento; (b) Dados de teste.

A linha tracejada em cada gráfico representa o resultado perfeito onde os valores preditos são iguais aos observados. A linha sólida representa o melhor ajuste da linha de regressão linear entre os dados observados e preditos. Para ambos os modelos os dados de treinamento indicaram um bom ajuste. A partir da dispersão dos dados pode-se observar que determinados pontos de dados têm ajustes ruins o que pode ter influenciado na obtenção de valores de R^2 ainda mais próximos de 1.

Ambos os modelos apresentaram R^2 entre o intervalo de 0,9 e 1, dessa forma, pode-se afirmar que houve uma predição significativamente satisfatória dos dados observados. Ambos os modelos apresentaram alta capacidade preditiva com níveis de acurácia decimal muito próximos. Contudo, RNA's compreendidas por menores números de camadas e de neurônios, resultam em processos de treinamentos e testes mais rápidos. Sendo assim, por meio do modelo utilizando função logística sigmoideal foi possível obter um valor de R^2 muito próximo ao do modelo de tangente hiperbólica sigmoideal, porém, com um menor número de neurônios. Nesse caso, apesar da grande eficiência computacional atualmente, pode-se obter maior rapidez de processamento com o emprego desse modelo.

A acurácia dos modelos avaliados pode ser confirmada pelos histogramas dos erros entre os valores observados e os valores preditos, conforme FIGURA 5.5a e 5.5b.



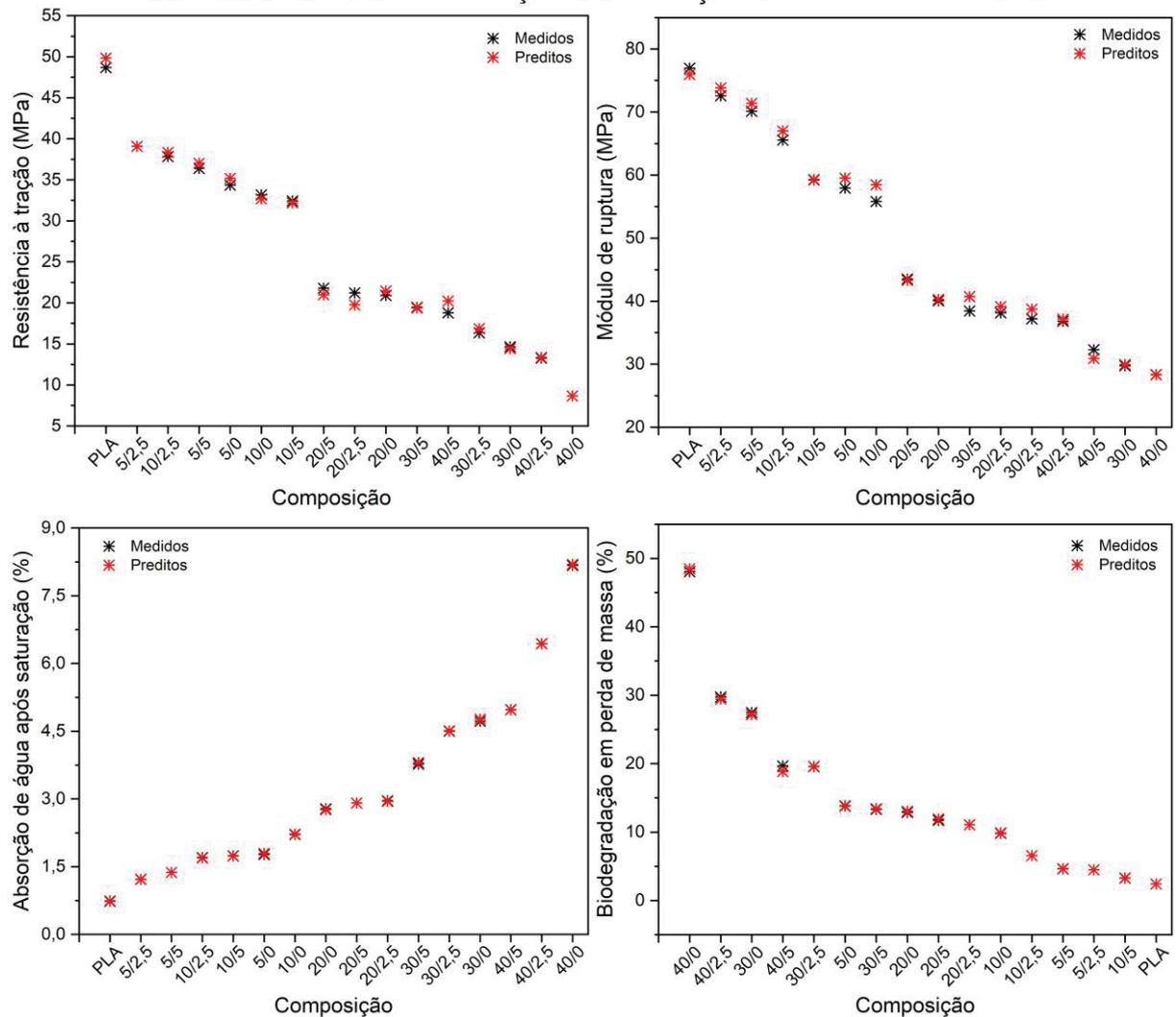
FONTE: O autor.

NOTA: (a) Função de ativação logística sigmoideal; (b) tangente hiperbólica sigmoideal.

Os valores de erro do histograma indicam a diferença entre os valores preditos e observados, podendo ser negativos. Os histogramas dos erros para ambos os modelos apresentaram distribuição simétrica e média em torno da linha de erro zero correspondente ao eixo X. Dessa forma, a acurácia na predição de valores observada a partir do *EQM* e R^2 obtida pelos modelos de redes neurais com função de ativação logística sigmoidal e 15 neurônios na camada oculta e com função de ativação tangente hiperbólica sigmoidal e 16 neurônios na camada oculta, pode ser nitidamente confirmada também pelo histograma dos erros.

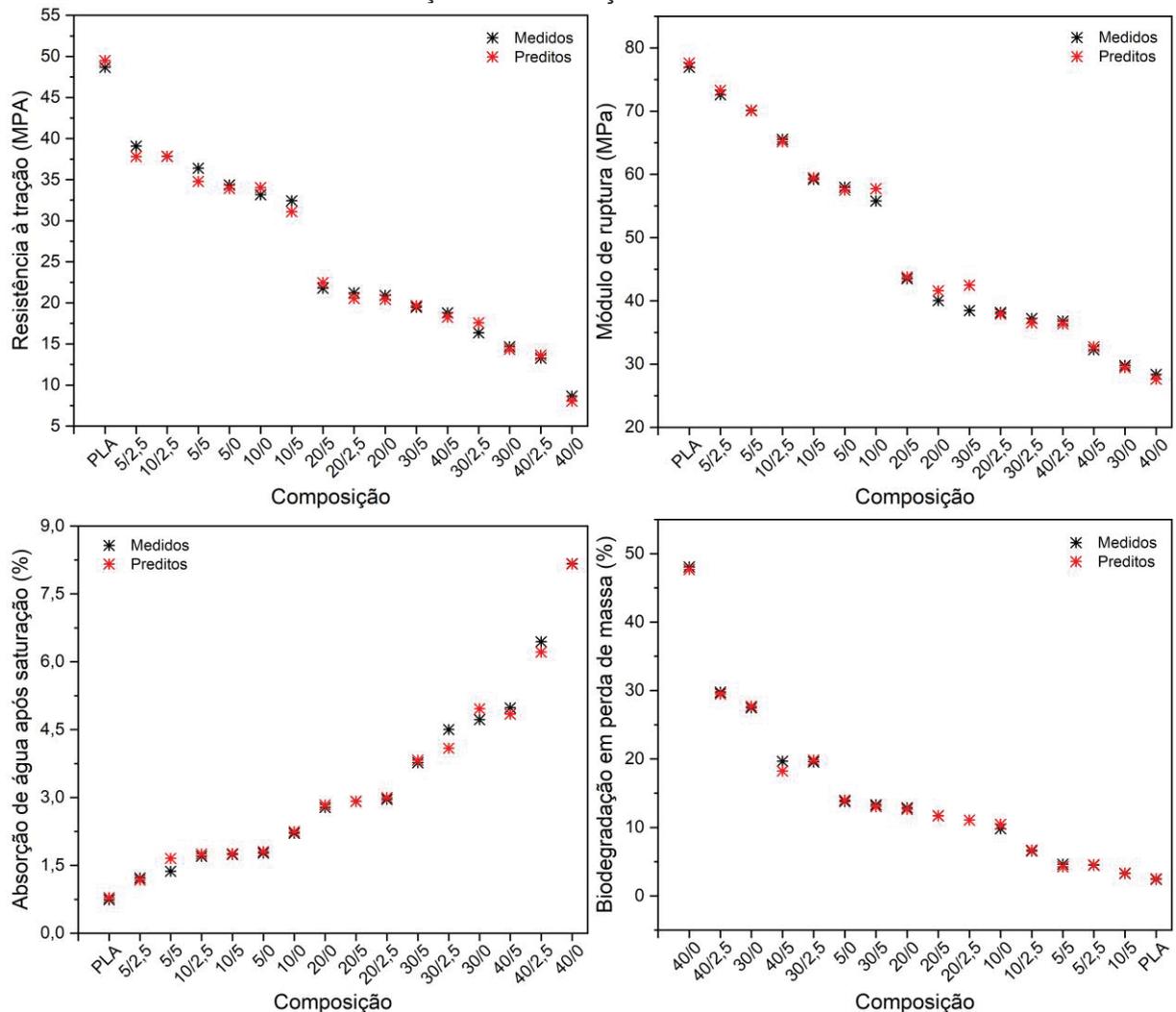
Na FIGURA 5.6 e 5.7, pode-se observar a comparação entre valores medidos e valores preditos pelos modelos de redes neurais estudados.

FIGURA 5.6 – COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE VALORES MEDIDOS E VALORES PREDITOS PELA REDE NEURAL COM FUNÇÃO DE ATIVAÇÃO LOGÍSTICA SIGMOIDAL.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 5.7 – COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE VALORES MEDIDOS E VALORES PREDITOS PELA REDE NEURAL COM FUNÇÃO DE ATIVAÇÃO TANGENTE HIPERBÓLICA SIGMOIDAL.



FONTE: O autor (2019).

Nota-se que os modelos forneceram valores preditos muito próximos aos valores medidos, apresentando uma explicação de tendência satisfatória na representação dos dados. Como trata-se de valores médios algumas sutis discrepâncias podem ser observadas na predição de alguns valores para as propriedades. No entanto, deve-se levar em consideração que as propriedades dos compósitos não podem ser facilmente calculadas por fórmulas matemáticas utilizando-se apenas dados de proporção dos materiais (CIUPAN; CIUPAN; CORINA JUCAN, 2018). Dessa forma, pode-se afirmar que foi possível obter boas aproximações de valores médios de propriedades dos biocompósitos, somente a partir de dados de composição.

Essa comparação mostra claramente a eficiência na utilização de RNA's na predição de tendências e de valores das propriedades dos biocompósitos.

Além disso, obter um modelo global para a predição de diversas propriedades por métodos convencionais de modelagem torna-se um desafio exaustivo. As RNA's têm como grande vantagem, a liberdade de se trabalhar com diversas variáveis explicativas de forma simultânea, obtendo uma rápida convergência, resultando num processo de ajuste ágil e acurado. Dessa forma, conforme apresentado neste estudo, as RNA's podem ser utilizadas como ferramenta eficaz e acurada na obtenção de um modelo global para a predição de várias propriedades de biocompósitos simultaneamente.

Com base nos indicadores estatísticos de avaliação, pode-se afirmar que o emprego de RNA para a predição de diversas propriedades de compósitos em conjunto a partir de dados de composição apresenta resultados acurados. Além disso, as RNA's apresentam a flexibilidade de se trabalhar com diferentes combinações entre variáveis e funções de forma simultânea permitindo que os ajustes sejam feitos de forma mais ágil e apresentando estimativas mais acuradas.

5.4 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste capítulo, pode-se concluir que:

- Foi possível prever as propriedades dos biocompósitos de PLA produzidos com resíduo de celulose e lignina Kraft a partir dos dados observados utilizando-se modelos de redes neurais artificiais.
- Os modelos de RNA's compreendidos por 15 neurônios utilizando função de ativação logística sigmoidal e 16 neurônios utilizando função de ativação tangente hiperbólica apresentaram os menores erros de treinamento.
- Ambos os modelos de RNA's treinadas utilizando o algoritmo Levenberg-Marquardt, apresentaram altos níveis de acurácia para prever as propriedades de resistência à tração, módulo de ruptura, absorção de água e biodegradabilidade em perda de massa dos biocompósitos estudados.
- Pode-se obter uma maior rapidez de processamento com o emprego do modelo com 15 neurônios utilizando função logística sigmoidal na predição das propriedades dos biocompósitos.
- As RNA's apresentam bom potencial como ferramenta prática e rápida na predição de propriedades de biocompósitos, utilizando como entrada apenas dados de composição.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O resíduo de celulose e a lignina Kraft são componentes gerados em grandes quantidades pelas indústrias de papel e celulose, que trabalham com o processo de Kraft. Esses componentes apresentaram grande potencial para serem utilizados como cargas de enchimento em biocompósitos de PLA. Dessa forma, é possível reduzir os custos com PLA e ainda contribuir para uma melhor destinação dos resíduos e subprodutos das indústrias de papel e celulose.

Com essa alternativa, pode-se produzir um material com maior valor agregado, podendo ser aplicado na produção de produtos leves e não estruturais, como tubetes e vasos de plantas, geralmente utilizados pelas próprias indústrias geradoras do resíduo de celulose e da lignina Kraft. Outra aplicação para esses biocompósitos, pode estar inclusa a manufatura de peças internas para a indústria automobilística.

Portanto, para um melhor direcionamento desses biocompósitos, é necessário definir a relação ideal entre PLA, resíduo e lignina Kraft com base no objetivo de aplicação.

O emprego de RNA's na predição de propriedades dos biocompósitos estudados, demonstrou um grande potencial para uso em projetos de desenvolvimento de novos compósitos. A possibilidade de se trabalhar apenas com características de composição como informações de entrada é um aspecto vantajoso. Isso torna o processo de obtenção de dados de materiais mais ágil, levando-se em consideração que é necessária uma menor quantidade de informações iniciais para a predição de propriedades finais, o que contribui para redução de custos com projeto e principalmente tempo de desenvolvimento.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, R. et al. Characterization and feasibility assessment of recycled paper mill sludges for land application in relation to the environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. 8, p. 9314–9329, 2015.
- ABIDI, N.; CABRALES, L.; HAIGLER, C. H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 9–16, 2014.
- AHMED, J. et al. Thermal and rheological properties of L-poly lactide/polyethylene glycol/silicate nanocomposites films. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 8, 2010.
- AHMED, J. Thermal properties of polylactides and stereocomplex. In: AHMED, J. (Ed.). **Glass Transition and Phase Transitions in Food and Biological Materials**. Chichester: John Wiley & Sons, 2017. p. 261–279.
- AHVENAINEN, P.; KONTRO, I.; SVEDSTRÖM, K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1073–1086, 2016.
- AL, G. et al. Preparation and characterization of biopolymer nanocomposites from cellulose nanofibrils and nanoclays. **Journal of Composite Materials**, v. 52, n. 5, p. 689–700, 2018.
- ALVES, É. D. et al. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, v. 16, n. 26, 2015.
- AMBONE, T. et al. Polylactic Acid (PLA) Biocomposites Filled with Waste Leather Buff (WLB). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 4, p. 1099–1109, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5229/D5229M-12**: Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D792-20**: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D638-14**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D790-17**: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D570-98(2018)**: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

ANDERSON, J. M.; SHIVE, M. S. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, n. SUPPL., p. 72–82, 2012.

ANUGWOM, I.; LAHTELA, V.; KALLIOINEN, M.; KÄRKI, T. Lignin as a functional additive in a biocomposite: Influence on mechanical properties of polylactic acid composites. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111704, 2019.

ANWER, M. A. S. et al. Comparison of the thermal, dynamic mechanical and morphological properties of PLA-Lignin & PLA-Tannin particulate green composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 82, p. 92–99, 2015.

ARADOAEI, S. et al. Modified lignin effectiveness as compatibilizer for PET / LDPE blends containing secondary materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 11–17, p. 768–771, 2010.

ARENALES RIVERA, J. et al. Thermal degradation of paper industry wastes from a recovered paper mill using TGA. Characterization and gasification test. **Waste Management**, v. 47, p. 225–235, 2016.

ARIFFIN, H. et al. Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review. **Polymer Composites**, v. 40, n. 2, p. 446–463, 2018.

ARRIETA, M. P. et al. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 760–768, 2013.

ASQUINI, L. et al. Production and characterization of sintered ceramics from paper mill sludge and glass cullet. **Chemosphere**, 71 v. 71, p. 83–89, 2008.

ASSIS, T. et al. Comparison of wood and non-wood market pulps for tissue paper application. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 6781-6810, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 10004**: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835–864, 2004.

AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. United Kingdom: Elsevier, 2008. 48p. 433–450.

AWAL, A.; SAIN, M. Spectroscopic studies and evaluation of thermorheological properties of softwood and hardwood lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 2, p. 956–963, 15 out. 2011.

BACKES, E. H. et al. Analysis of the Degradation During Melt Processing of PLA/Biosilicate® Composites. **Journal of Composites Science**, v. 3, n. 2, p. 52, 2019.

BAJPAI, P. Basics of Anaerobic Digestion Process. In: **Anaerobic Technology in Pulp and Paper Industry**. London: Springer, 2017.

BAJPAI, P. **Management of Pulp and Paper Mill Waste**. United Kingdom: Springer International Publishing, 2015.

BAKER, A. M. M.; MEAD, J. Thermoplastics. In: HARPER, C. A. (Ed.). **Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites**. New York City, United States: Mc Graw Hill, 2004. p. 1–108.

BALLESTEROS, J. E. M. et al. Potential of the hornification treatment on eucalyptus and pine fibers for fiber-cement applications. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 2275-2286, 2017.

BASHEER, I. .; HAJMEER, M. Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. **Journal of Microbiological Methods**, v. 43, n. 1, p. 3–31, dez. 2000.

BÉAKOU, A. et al. Physico-chemical and microstructural characterization of “Rhectophyllum camerunense” plant fiber. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 1, p. 67–74, 2008.

BEALE, M. H.; HAGAN, M. T.; DEMUTH, H. B. **Neural Network Toolbox™ - User's Guide**. Massachusetts: The MathWorks Inc., 2017, 512 p.

BETANCOURT, N. G.; CREE, D. E. Mechanical Properties of Poly (lactic acid) Composites Reinforced with CaCO₃ Eggshell Based Fillers . **MRS Advances**, v. 2, n. 47, p. 2545–2550, 2017.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Natural Fiber Reinforced Plastics. In: CHEREMISINOFF, P. (Ed.). **Handbook of Engineering Polymeric Materials**. United Kingdom: CRC Press, 1997. p. 787–810.

BLEDZKI, A. K.; SPERBER, V. E.; FARUK, O. **Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers**. United Kingdom: Rapra Review Reports, 2002. v. 13

BOCZ, K. et al. Characterisation of natural fibre reinforced PLA foams prepared by supercritical CO₂ assisted extrusion. **Express Polymer Letters**, v. 10, n. 9, p. 771–779, 2016.

BODÎRLĂU, R.; TEACĂ, C. A. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. **Romanian Reports of Physics**, v. 54, n. 1–2, p. 93–104, 2009.

BOZELL, J. J. et al. Lignin Isolation Methodology for Biorefining, Pretreatment and Analysis. In: BECKHAM, G. T. (Ed.). **Lignin Valorization**. United Kingdom: The Royal Society of Chemistry, 2018. p. 21–61.

BOUZOUITA, A. et al. Poly (lactic acid)-based materials for automotive applications. In: **Industrial Applications of Poly (lactic acid)**. London: Springer, 2018. p. 177–219.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

BRITO JÚNIOR, C. A. R. et al. Redes Neurais Artificiais aplicadas para a predição do comportamento dinâmico-mecânico de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de carbono. **Revista Matéria**, p. 346–357, 2007.

BROWN, M. E.; CHANG, M. C. Y. Exploring bacterial lignin degradation. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 19, n. 1, p. 1–7, 2014.

BUDTOVA, T.; NAVARD, P. Cellulose in NaOH – water based solvents : a review. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 5–55, 2016.

CADEMARTORI, P. H. G. de et al. Co-production of thermoplastic composites with solid residue from enzymatic hydrolysis of recycled paper sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 27–33, 2017.

CAI, G. Bin et al. 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: Nucleation, transformation and crystal growth. **CrystEngComm**, v. 12, n. 1, p. 234–241, 2010.

CALVO-FLORES, F. G. et al. **Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials**. Chichester: John Wiley & Sons, 2015.

CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly (lactic acid) — Mass production , processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 333–366, 2016.

CASTRO, B. F. M. de. **Estudo e Caracterização Mecânica de Compósitos Reforçados com Fibras Naturais**. 2013. 165 f. Dissertação (Mestrado em Mecânica - Materiais e Tecnologias de Fabrico), Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2013.

CAULFIELD, D. F. et al. Wood Thermoplastic Composites. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. United Kingdom: CRC Press, 2005. p. 365.

CHAN, C. M. et al. Composites of Wood and Biodegradable Thermoplastics: A Review. **Polymer Reviews**, v. 58, n. 3, p. 444–494, 2018.

CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composites**. London: Springer, 1993.

CHEN, C. et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**, v. 24, p. 1167–1173, 2003.

CHEN, G. et al. The kinetics of the thermal decomposition of poly(3-hydroxybutyrate) and maleated poly(3-hydroxybutyrate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 9, p. 1789–1796, 2002.

CHEN, H. et al. Conversion of industrial paper sludge to ethanol: fractionation of sludge and its impact. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 174, n. 6, p. 2096–2113, 2014.

CHEN, J. et al. Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 685–692, 2016.

CHEN, S. et al. A lignin-based flame retardant for improving fire behavior and biodegradation performance of polybutylene succinate. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 12, p. 3142–3150, 2018.

CHOLLAKUP, R.; SMITTHIPONG, W.; SUWANRUJI, P. Environmentally friendly coupling agents for natural fibre composites. In: JOHN, M. J.; SABU, T. (Ed.). **Natural Polymers Composites**. United Kingdom: RSC Publishing, 2012. 1p. 161–182.

CIUPAN, E.; CIUPAN, M.; CORINA JUCAN, D. Determining the mechanical properties of a new composite material using artificial neural networks. **International Journal of Engineering Trends and Technology**, v. 66, n. 2, p. 103–108, 2018.

CRAIG, I. H.; WHITE, J. R.; KIN, P. C. Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene. **Polymer**, v. 46, n. 2, p. 505–512, 2005.

CUI, C. et al. Toward thermoplastic lignin polymers; Part II: Thermal & polymer characteristics of kraft lignin & derivatives. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 864–886, 2013.

DAI, D.; FAN, M. Natural fibre reinforcements. In: AND, A. H.; SHANKS, R. (Ed.). **Natural fibre composite: Materials, processes and properties**. United Kingdom: Woodhead Publishing Limited, 2014. p. 409.

DAI, D.; FAN, M. Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: structure, properties, processing and applications. In: **Natural Fibre Composites: Materials, processes and properties**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2014. p. 3–65.

DALAS, E.; KLEPETSANIS, P. G.; KOUTSOUKOS, P. G. Calcium Carbonate Deposition on Cellulose. v. 62, p. 56–62, 2000.

DAS, K. et al. Crystalline morphology of PLA/clay nanocomposite films and its correlation with other properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 1, p. 143–151, 5 out. 2010.

DEARMITT, C.; ROTHON, R. **Particulate Fillers, Selection, and Use in Polymer Composites**. London: Springer, 2017.

DEARMITT, C.; ROTHON, R. **Particulate Fillers, Selection, and Use in Polymer Composites**. London: Springer, 2017.

DHAKAL, H. N.; ZHANG, Z. The use of hemp fibres as reinforcements in composites. In: FARUK, O.; SAIN, M. (Ed.). **Biofiber reinforcements in composite materials**. United Kingdom: Elsevier, 2015. p. 86–103.

DHAKAL, H. N.; ZHANG, Z. Y.; RICHARDSON, M. O. W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 7–8, p. 1674–1683, 2007.

DITTENBER, D. B.; GANGARAO, H. V. S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v. 43, n. 8, p. 1419–1429, 2012.

DJAFARI PETROUDY, S. R. **Physical and mechanical properties of natural fibers**. United Kingdom: Elsevier Ltd, 2016.

DOBRZAŃSKI, L. A.; KRÓL, M. Neural network application for prediction mechanical properties of Mg-Al-Zn alloys. **Archives of Computational Materials Science and Surface Engineering**, v. Vol. 2, n. nr 4, p. 181–188, 2010.

DOMÍNGUEZ-ROBLES, J. et al. Antioxidant pla composites containing lignin for 3D printing applications: A potential material for healthcare applications. **Pharmaceutics**, v. 11, n. 4, p. 5–7, 2019.

ELSAWY, M. A. et al. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. November, p. 1346–1352, 2017.

ELLOUMI, A. et al. The potential of deinking paper sludge for recycled HDPE reinforcement. **Polymer Composites**, v. 39, n. 3, p. 616–623, 2018.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 1 nov. 2012.

FARUK, O. et al. Lignin Reinforcement in Thermoplastic Composites. In: FARUK, O.; SAIN, M. (Ed.). **Lignin in Polymer Composites**. New York City, United States: William Andrew Publishing, 2016. p. 95–118.

FARUK, O.; TJONG, J.; SAIN, M. **Lightweight and Sustainable Materials for Automotive Applications**. United Kingdom: CRC Press, 2017.

FATEHI, P.; CHEN, J. Extraction of technical lignins from pulping spent liquors, challenges and opportunities. In: FANG, Z.; RICHARD L. SMITH, J. (Ed.). **Production of biofuels and chemicals from lignin**. London: Springer, 2016. p. 35–54.

FAVA, G.; RUELLO, M. L.; CORINALDESI, V. Paper mill sludge ash as supplementary cementitious material. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, n. 6, p. 772–776, 2011.

FEI, P. et al. Quantitative analysis of cellulose acetate with a high degree of substitution by FTIR and its application. **Analytical Methods**, v. 9, n. 43, p. 6194–6201, 2017.

FOELKEL, C. Lodos & Lodos. **Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto**, p. 191, 2010. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT20_LODOS.pdf>.

FRIAS, M. et al. Recycling of Waste Paper Sludge in Cements: Characterization and Behavior of New Eco-Efficient Matrices. In: KUMAR, S. (Ed.). **Integrated Waste Management**, United Kingdom: Intechopen, 2011. p. 301–318.

FRÍAS, M.; RODRÍGUEZ, O.; ROJAS, M. I. S. De. Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. **Construction and Building Materials**. v. 74, p. 37–48, 2015.

FRONE, A. N. et al. Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 377–384, 2013.

FRONE, A. N. et al. The effect of cellulose nanofibers on the crystallinity and nanostructure of poly(lactic acid) composites. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 21, p. 9771–9791, 20 nov. 2016.

FURLANI, E. et al. Sintering and characterisation of ceramics containing paper sludge, glass cullet and different types of clayey materials. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1293–1299, 2011.

GABRIELSSON, O. **Manufacturing of PLA-based composites reinforced with cellulose fibers and fibrils**. 2013. 41 f. Dissertação (Mestrado em Materiais e Nanotecnologia), Chalmers University of Technology, Göteborg, 2013.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. The state of the art. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. United Kingdom: Elsevier, 2008. p. 1–16.

GANSTER, J.; FINK, H. Cellulose and cellulose acetate. In: **Bio-Based Plastics: Materials and Applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2013. p. 35–62.

GAO, Y. **Biorefinery lignin as filler material in polylactic acid composite**. 2017. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Iowa State University, Iowa, 2017.

GAUTHIER, R. et al. Interfaces in polyolefin/cellulosic fiber composites: Chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture. **Polymer Composites**, v. 19, n. 3, p. 287–300, 1998.

GAVRIL, G. L. et al. Influence of medicinal and aromatic plants into risk assessment of a new bioactive packaging based on polylactic acid (PLA). **Food and Chemical Toxicology**, v. 132, n. June, 2019.

GIAMMONA, G.; CRAPARO, E. F. Biomedical applications of polylactide (PLA) and its copolymers. **Molecules**, v. 23, n. 4, p. 6–7, 2018.

GIITA SILVERAJAH, V. S. et al. A comparative study on the mechanical, thermal and morphological characterization of poly(lactic acid)/epoxidized palm oil blend. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 5, p. 5878–5898, 2012.

GODAVARTI, S. Thermoplastic wood fiber composites. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Ed.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. p. 348–386.

GODINHO, M. H. et al. Espirais e Hélices do Polímero Mais Abundante da Natureza. **Gazeta de Física**, v. 32, n. 4, p. 48, 2009.

GONULTAS, O.; CANDAN, Z. Chemical characterization and ftir spectroscopy of thermally compressed eucalyptus wood panels. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 20, 2018.

GORDOBIL, O. et al. Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 46–53, 2015.

GORDOBIL, O. et al. Physicochemical properties of PLA lignin blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 330–338, 2014.

GORRASI, G.; PANTANI, R. Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 5, p. 1006–1014, 2013.

GRAGLIA, M. **Lignin Valorization : Extraction , Characterization and Applications**. 2016. 133 f. Tese (Doutorado em Química de Colóides), University of Potsdam, Potsdam, 2016.

GRAUPNER, N. Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 15, p. 5222–5229, 2008.

GREENE, J. P. **Sustainable Plastics**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.

GRIJPMA, D. W. et al. High impact strength as-polymerized PLLA. **Polymer Bulletin**, v. 29, n. 5, p. 571–578, 1992.

GRUBER, P.; O'BRIEN, M. Polylactides "NatureWorks® PLA". **Biopolymers Online**, p. 235–239, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/3527600035.bpol4008>>.

GUAITOLINI, M. **Estudo da queima do lodo secundário da indústria de celulose em caldeira de leito fluidizado**. 2014. 52 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

GUERMAZI, N. et al. Effect of Filler Addition and Weathering Conditions on the Performance of PVC/CaCO₃ Composites. **Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 1–13, 2015.

GÜMÜŞKAYA, E.; USTA, M. Crystalline structure properties of bleached and unbleached wheat straw (*Triticum aestivum* L.) soda-oxygen pulp. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 26, n. 5, p. 247–252, 2002.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1–25, 2015.

HADASHA, W.; BEZUIDENHOUT, D. Poly (lactic acid) as biomaterial for cardiovascular devices and tissue engineering applications. In: **Industrial Applications of Poly (lactic acid)**. London: Springer, 2018. p. 51–77.

HAGHDAN, S.; RENNECKAR, S.; SMITH, G. D. Sources of Lignin. In: FARUK, O.; SAIN, M. (Ed.). **Lignin in Polymer Composites**. United Kingdom: Elsevier, 2016. p. 250.

HAMAD, K. et al. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 5, p. 435–455, 2015.

HAMZEH, Y.; ASHORI, A.; MIRZAEI, B. Effects of Waste Paper Sludge on the Physico-Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Wood Flour Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 1, p. 120–124, 2011.

HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Lignin structure, properties, and applications. In: ABE, A.; DUŠEK, K.; KOBAYASHI, S. (Ed.). **Biopolymers: Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites**. London: Springer, 2010. p. 1–63.

HEINECK, K. S.; CONSOLI, N. C.; IBEIRO, L. da S. Engineering Properties of Fibrous Paper Mill Sludge from Southern Brazil. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, n. 9, p. 1346–1352, 2011.

HENDRICK, E.; FREY, M. Increasing surface hydrophilicity in Poly (Lactic Acid) electrospun fibers by addition of PLA-b-PEG co-polymers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 9, n. 2, p. 153–164, 2014.

HENTON, D. E. et al. Polylactic acid technology. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Ed.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2005. 16p. 527–577.

HERRERA-KAO, W. A. et al. Thermal degradation of poly(caprolactone), poly(lactic acid), and poly(hydroxybutyrate) studied by TGA/FTIR and other analytical techniques. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 9, p. 4191–4205, 2018.

HIGUCHI, T. Lignin Structure and Morphological Distribution in Plant Cell Walls. In: KIRK, T. K.; HIGUCHI, T.; CHANG, H. (Ed.). **Lignin Biodegradation: Microbiology, Chemistry, and Potential Applications**. United Kingdom: CRC Press Taylor & Francis Group, 1980. p. 256.

HILJANEN-VAINIO, M. et al. Modification of poly(L-lactides) by blending: mechanical and hydrolytic behavior. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 197, n. 4, p. 1503–1523, 1996.

HOLCAPKOVA, P., STLOUKAL, P., KUCHARCZYK, P., OMASTOVA, M., KOVALCIK, A. Anti-hydrolysis effect of aromatic carbodiimide in poly(lactic acid)/wood flour composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 103, 283–291, 2017.

HOSPODAROVA, V.; SINGOVSKA, E.; STEVULOVA, N. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 09, n. 06, p. 303–310, 2018.

HU, L.; STEVANOVIC, T.; RODRIGUE, D. Compatibilization of kraft lignin-polyethylene composites using unreactive compatibilizers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 21, 2014.

HUANG, H. B.; DU, H. H.; WANG, W. H.; SHI, J. Y. Characteristics of paper mill sludge-wood fiber-high-density polyethylene composites. **Polymer composites**, v. 33, n. 9, p. 1628–1634, 2012.

HUANG, H. et al. An effective metal controller used for enhancing cellulose protection in oxygen delignification. **Cellulose**, v. 26, n. 12, p. 7099–7106, 2019.

HUANG, J.; FU, S.; GAN, L. **Lignin Chemistry and Applications**. United Kingdom: Elsevier, 2019.

HUDA, M. S. et al. Green " composites from recycled cellulose and poly (lactic acid): Physico-mechanical. **Scanning Electron Microscopy**, v. 0, n. 16, p. 4221–4229, 2005.

INDRAN, S.; RAJ, R. E. Characterization of new natural cellulosic fiber from *Cissus quadrangularis* stem. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 392–399, 2015.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Sumário Executivo**. 2018. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/digital-sumarioexecutivo-2018.pdf>>.

JAHNO, V. D. **Síntese e caracterização do Poli (L-ácido láctico) para uso como biomaterial**. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

JAKIĆ, M.; STIPANELOV VRANDEČIĆ, N.; ERCEG, M. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: Thermogravimetric and kinetic analysis. **European Polymer Journal**, v. 81, p. 376–385, 2016.

JAMSHIDIAN, M. et al. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 380–389, 2012.

JANORKAR, A. V.; METTERS, A. T.; HIRT, D. E. Modification of poly(lactic acid) films: Enhanced wettability from surface-confined photografting and increased degradation rate due to an artifact of the photografting process. **Macromolecules**, v. 37, n. 24, p. 9151–9159, 2004.

JAWAID, M.; SALIT, M. S.; ALOTHMAN, O. y. **Green Biocomposites: Design and Applications**. London: Springer, 2017.

JEBADURAI, S. G. et al. Comprehensive characterization of natural cellulosic fiber from *Coccinia grandis* stem. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, n. November 2018, p. 675–683, 2019.

JIANG, Z.; ZHANG, Z.; FRIEDRICH, K. Prediction on wear properties of polymer composites with artificial neural networks. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 2, p. 168–176, 2007.

JONOOBI, M. et al. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, v. 4, n. 2, p. 626–639, 2009.

JU, X. et al. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 476–481, jun. 2015.

KAI, D.; CHOW, L. P.; LOH, X. J. Lignin and Its Properties. In: LOH, X. J.; KAI, D.; LI, Z. **Functional Materials from Lignin**, p. 1–28, 2018.

KARGARZADEH, H. et al. Methods for extraction of nanocellulose from various sources. In: DUFRESNE, A. **Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites**. Germany: Wiley-VCH, 2017. p. 1–49.

KHOO, R. Z.; ISMAIL, H.; CHOW, W. S. Thermal and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose Nanocomposites. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 788–794, 2016.

KHOO, R. Z.; ISMAIL, H.; CHOW, W. S. Thermal and morphological properties of poly (lactic acid)/nanocellulose nanocomposites. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 788–794, 2016.

KIENBERGER, M. Potential Applications of Lignin. In: KROZER, Y.; NARODOSLAWSKY, M. (Ed.). **Economics of Bioresources**. London: Springer, 2019. p. 183–193.

KINNARINEN, T. et al. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 953–964, 2016.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005.

KÖHNKE, J. et al. Carbon microparticles from organosolv lignin as filler for conducting Poly(lactic acid). **Polymers**, v. 8, n. 6, p. 1–13, 2016.

KOLLMANN, F. P.; CÔTÉ, W. F. Solid wood. **Principles of Wood Science and Technology, Reprint Springer-Verlag, Tokyo**, v.1, p. 180, 1984.

KOZLOWSKI, R.; WLADYKA-PRZYBYLAK, M. Uses of natural fiber reinforced plastics. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Ed.). **Natural fibers, plastics and composites**. London: Springer, 2004. p. 249–274.

KRIGSTIN, B. S.; SAIN, M. Characterization and potential utilization of recycled paper mill sludge. **Pulp & Paper Canada**, v. 5, p. 104–107, 2006.

KUMAR SINGLA, R.; MAITI, S. N.; GHOSH, A. K. Crystallization, morphological, and mechanical response of poly(lactic acid)/lignin-based biodegradable composites. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 55, n. 5, p. 475–485, 2016.

KUMAR SINGLA, R.; MAITI, S. N.; GHOSH, A. K. Fabrication of super tough poly(lactic acid)/ethylene-co-vinyl-acetate blends via a melt recirculation approach: Static-short term mechanical and morphological interpretation. **RSC Advances**, v. 6, n. 18, p. 14580–14588, 2016.

KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, v. 93, n. April, p. 618–641, ago. 2017.

KUOKKANEN, T. et al. Chemical and leaching properties of paper mill sludge. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 20, n. 2, p. 111–122, 2008.

KWON, E. E. et al. Effects of calcium carbonate on pyrolysis of sewage sludge. **Energy**, v. 153, p. 726–731, 2018.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1 abr. 1978.

LEE, H. J.; MICHELSEN, S. Preparation of a superhydrophobic rough surface. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 3, p. 253–261, 1 fev. 2006.

LEE, J. A.; ALMOND, D. P.; HARRIS, B. Use of neural networks for the prediction of fatigue lives of composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 10, p. 1159–1169, 1999.

LEKATOU, A. et al. Effect of water and its activity on transport properties of glass/epoxy particulate composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 28, n. 3, p. 223–236, 1997.

LI, Q. et al. Influencing factors for alkaline degradation of cellulose. **BioResources**, v. 12, n. 1, p. 1263–1272, 2017a.

LI, X. G. et al. Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2534–S2538, 2017b.

LI, Z. et al. Improving the hydrogen peroxide bleaching efficiency of aspen chemithermomechanical pulp by using chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 430–436, 2015.

LIMA, R. B. et al. Direct lignin fuel cell for power generation. **RSC Advances**, v. 3, n. 15, p. 5083–5089, 2013.

LOUREIRO, N. C.; ESTEVES, J. L. **Green composites in automotive interior parts**. United Kingdom: Elsevier Ltd, 2019.

LU, Q. et al. Controlled Construction of Nanostructured Organic – Inorganic Hybrid Material Induced by Nanocellulose. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 8456–8463, 2017.

LU, W.; SHUAI, Z.; YANHUA, Z. Parallel advances in improving mechanical properties and accelerating degradation to polylactic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 1093–1102, mar. 2019.

LUO, S.; CAO, J.; SUN, W. Evaluation of Kraft lignin as natural compatibilizer in wood flour/polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 38, n. 11, p. 2387–2394, 2017.

LEÃO, A. L. et al. Use of Primary Sludge from Pulp and Paper Mills for Nanocomposites. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 556, n. 1, p. 254–263, 2012.

LIKON, M.; TREBŠE, P. Recent advances in paper mill sludge management. In: **Industrial waste**. Croatia: InTech, 2012. p. 73–90.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. London: Springer Science & Business Media, 2012.

LIU, L. et al. Fabrication of Green Lignin-based Flame Retardants for Enhancing the Thermal and Fire Retardancy Properties of Polypropylene/Wood Composites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering transformations**, v. 4, n. 4, p. 2422–2431, 2016.

LIU, L.; YAO, J. M. Wet-spinning of reinforced artificial silk hybrid fibres by cellulose whiskers. **Advanced Materials Research**, v. 175–176, p. 272–275, 2011.

LORA, J. H. Characteristics, industrial sources, and utilization of lignins from non-wood plants. In: HU, T. Q. (Ed.). **Chemical modification, properties, and usage of lignin**. [s.l.] Springer, 2002. p. 267–282.

LU, J. et al. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. **Wood and Fiber Science**, v. 32, n. 1, p. 88–104, 2000.

LUO, S.; CAO, J.; SUN, W. Evaluation of Kraft lignin as natural compatibilizer in wood flour/polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 38, n. 11, p. 2387–2394, 2017.

MAHMOOD, Z. et al. Lignin as Natural Antioxidant Capacity. In: POLETTI, M. (Ed.). **Lignin: Trends and Applications**. Croatia: InTech, 2018. p. 181.

MALINCONICO, M.; VINK, E. T. H.; CAIN, A. Applications of poly (lactic Acid) in commodities and specialties. In: **Industrial Applications of Poly (lactic acid)**. London: Springer, 2018. p. 35–50.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite Materials: Engineering and Science**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1999.

MAZUMDAR, S. K. **Composites manufacturing: materials, product, and process engineering**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2002.

MEHDIPOOR, A. 2011. **Energy Efficiency Measures in an average Scandinavian Kraft Pulp Mill with Hemicelluloses Pre-Extraction**. 65 f. Dissertação (Mestrado em Energy and Environment), Chalmers University of Technology, Göteborg, 2011.

MÉNDEZ, A. et al. Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 66–73, 2009.

MICHELSEN, S.; LEE, H. J. Design of a superhydrophobic surface using woven structures. **Langmuir**, v. 23, n. 11, p. 6004–6010, 2007.

MISHRA, P. K.; EKIELSKI, A. The Self-Assembly of Lignin and Its Application in Nanoparticle Synthesis: A Short Review. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 243, 2019.

MISSIO, A. L. et al. Thermochemical and physical properties of two fast-growing eucalypt woods subjected to two-step freeze-heat treatments. **Thermochemica Acta**, v. 615, p. 15–22, 2015.

MOHANTY, A. K. et al. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Ed.). **Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites, Taylor & Francis: Boca Raton**. [s.l.] Taylor & Francis Boca Raton, 2005.

MONTE, M. C. et al. Waste management from pulp and paper production in the European Union. **Waste Management**, v. 29, n. 1, p. 293–308, 2009.

MONTE, M. C. et al. Waste management from pulp and paper production in the European Union. **Waste Management**, v. 29, n. 1, p. 293–308, 2009.

MOO-YOUNG, H. K.; ZIMMIE, T. F. Waste minimization and re-use of paper sludges in landfill covers: A case study. **Waste Management and Research**, v. 15, n. 6, p. 593–605, 1997.

MOSER, K. et al. Optimization of PLA compounds using novel nucleating agents and plasticizers. **AIP Conference Proceedings**, v. 1779, p. 1–6, 2016.

MTIBE, A. et al. A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 1–8, 2015.

MUKHERJEE, T.; KAO, N. PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 714–725, 2011.

MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 17–46, 2016.

MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 17–46, 2016.

MURPHY, J. **The reinforced plastics handbook**. United Kingdom: Elsevier, 1998.

N+PGROUP. **Paper Sludge**. Disponível em: <<https://www.np-recycling.nl/en/alternative-fuels/paper-sludge.html>>.

NANTHANANON, P. et al. Enhanced crystallization of poly (lactic acid) through reactive aliphatic bisamide. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 87, n. 1, p. 012067, 16 jul. 2015.

NATUREWORKS. **Ingeo™ Biopolymer 3052D Technical Data Sheet NatureWorks**. Disponível em: <<http://www.fda.gov/food/ingredientpackaginglabeling/>>.

OCHOA DE ALDA, J. A. G. Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 7, p. 965–972, 2008.

OCHOA DE ALDA, J. A. G. Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 7, p. 965–972, 2008.

ODENT, J.; RAQUEZ, J.; DUBOIS, P. Highly toughened polylactide-based materials through melt-blending techniques. In: FAKIROV, S. (Ed.). **Biodegradable Polyesters**. United Kingdom: Wiley Online Library, 2015. p. 370.

OHKITA, T.; LEE, S. H. Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 4, p. 3009–3017, 2006.

OKSMAN, K.; SELIN, J.-F. Plastics and composites from polylactic acid. In: WALLENBERGER, F. T.; WESTON, N. E. (Ed.). **Natural fibers, plastics and composites**. London: Springer, 2004. p. 149–165.

OKSMAN, K.; SKRIFVARS, M.; SELIN, J. F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1317–1324, 2003.

OLIVEIRA, A. A. et al. Identificação de madeiras utilizando a espectrometria no infravermelho próximo e redes neurais artificiais. **Tema**, v. 16, n. 2, p. 81–95, 2015.

OLIVEIRA, G. A. B. **Predição de propriedades mecânicas de compósitos unidirecionais através de redes neurais artificiais**. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Preparation and characterization of cellulose nanofibril films from wood fibre and their thermoplastic polycarbonate composites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2012, 2012.

PAPONG, S. et al. Comparative assessment of the environmental profile of PLA and PET drinking water bottles from a life cycle perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 539–550, 2014.

PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 1, p. 10, 2010.

PEREIRA, A. P. D. S. et al. Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymers concrete waste. **Materials Research**, v. 20, p. 411–420, 2017.

PUNDIR, A.; KRISHNAN, P. S. G.; NAYAK, S. K. Effect of Nano-Calcium Carbonate Content on Properties of PLA Nanocomposites. **Journal of Composites and Biodegradable Polymers**, v. 5, n. January, p. 26–33, 2017.

PIDAPARTI, R. M.; PALAKAL, M. J. Material model for composites using neural networks. **AIAA Journal**, v. 31, n. 8, p. 1533–1535, 1993.

PEI, A.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(l-lactide) (PLLA) - Crystallization and mechanical property effects. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 815–821, 2010.

POLAT, Y. et al. Lignin as an additive for advanced composites. In: JAWAID, M.; SAPUAN, S. M.; ALOTHMAN, O. Y. (Ed.). **Green Biocomposites**. London: Springer, 2017. p. 71–89.

PANTHAPULAKKAL, S. et al. Natural fiber and hybrid fiber thermoplastic composites: Advancements in lightweighting applications. In: BAILLIE, C.; JAYASINGHE, R. (Ed.). **Green Composites - Natural and waste-based composites for a sustainable future**. United Kingdom: Elsevier, 2017. p. 39–72.

PARKER, K. et al. Polylactic acid (PLA) foams for packaging applications. In: PILLA, S. (Ed.). **Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications**. United Kingdom: Wiley Online Library, 2011. p. 161–175.

PETERS, S. T. **Handbook of Composites**. England: Chapman & Hall, 1998.

PILATE, G.; DEJARDIN, A.; LEPLÉ, J.-C. Field trials with lignin-modified transgenic trees. In: **Advances in Botanical Research**. United Kingdom: Elsevier, 2012. 61p. 1–36.

PINHEIRO, R. M. **Reciclagem de lodo primário da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel em cerâmica vermelha**. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2008.

POLAT, Y. et al. Lignin as an additive for advanced composites. In: JAWAID, M.; SAPUAN, S. M.; ALOTHMAN, O. Y. (Ed.). **Green Biocomposites**. London: Springer, 2017. p. 71–89.

QI, X.; REN, Y.; WANG, X. New advances in the biodegradation of Poly(lactic) acid. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 117, p. 215–223, 2017.

QUÉRÉ, D. Rough ideas on wetting. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 313, n. 1–2, p. 32–46, 2002.

RADUSIN, T. et al. Hybrid Pla/wild garlic antimicrobial composite films for food packaging application. **Polymer Composites**, v. 40, n. 3, p. 893–900, 2019.

RAHMAN, M. A. et al. Introduction to manufacturing of natural fibre-reinforced polymer composites. In: **Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites**. London: Springer, 2015. p. 17–43.

RAJAN, R.; SKRIFVARIS, M.; JÄRVELÄ, P. Lactic Acid Polymers: Synthesis, Properties, and Applications. In: OKSMAN, K. et al. (Ed.). **Handbook of Green Materials: Biobased Composite Materials, their Processing Properties and Industrial Applications**. New York: World Scientific, 2014. p. 49–65.

RAQUEZ, J. M. et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1504–1542, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>>.

REID, I. D. Biodegradation of lignin. **Canadian Journal of Botany**, v. 73, n. S1, p. 1011–1018, 1995.

RODRIGUEZ-BLANCO, J. D.; SHAW, S.; BENNING, L. G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 265–271, 2011.

ROZMAN, H. D. et al. The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber–polypropylene composites. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 7, p. 1483–1494, jul. 2000.

SABA, N. et al. Green biocomposites for structural applications. In: JAWAID, M.; SALIT, M. S.; ALOTHMAN, O. Y. (Ed.). **Green Biocomposites**. London: Springer, 2017. p. 1–27.

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.

SAMMONS, R. J. et al. Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2752–2767, 2013.

SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 185–194, 2009.

SATHISHKUMAR, T. P.; NAVANEETHAKRISHNAN, P.; SHANKAR, S.; RAJASEKAR, R.; RAJINI, N. Characterization of natural fiber and composites—A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n. 19, p. 1457–1476, 2013.

SCAFFARO, R. et al. Structure-property relationship of PLA-Opuntia Ficus Indica biocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 167, p. 199–206, 2019.

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Kolloidchemie Ein Lehrbuch**, v. 277, n. 1916, p. 387–409, 1912.

SCHLEE, P. et al. From Waste to Wealth: From Kraft Lignin to Free-standing Supercapacitors. **Carbon**, v. 145, p. 470–480, 2019.

SCHURZ, J. Trends in Polymer Science A bright future for cellulose. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 481–483, 1999.

SCOTT, G. M. Sludge Characteristics and Disposal Alternatives for the Pulp and Paper Industry. **International Environmental Conference**, p. 269–279, 1995.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 2 out. 1959.

SENTHIL KUMAR, R.; RAJKUMAR, P. Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses. **Infrared Physics & Technology**, v. 67, n. 2014, p. 30–41, nov. 2014.

SHAMELI, K. et al. Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: Preparation, characterization, and antibacterial activity. **International Journal of Nanomedicine**, v. 5, n. 1, p. 573–579, 2010.

SHARIF, A.; MONDAL, S.; HOQUE, M. E. Polylactic Acid (PLA)-based nanocomposites: processing and properties. In: SANYANG, S. L.; JAWAID, M. **Bio-based Polymers and Nanocomposites**, London: Springer, 2019.

SHATTAR, S. F. A.; ZAKARIA, N. A.; FOO, K. Y. Enhancement of hazardous pesticide uptake, ametryn using an environmentally friendly clay-based adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 79, n. January 2019, p. 188–195, 2017.

SHI, X. et al. Comparison of precipitated calcium carbonate/polylactic acid and halloysite/polylactic acid nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1–12, 2015.

SHI, X. et al. Introduction of stereocomplex crystallites of PLA for the solid and microcellular poly(lactide)/poly(butylene adipate-: Co -terephthalate) blends. **RSC Advances**, v. 8, n. 22, p. 11850–11861, 2018.

SIDHU, B. K.; DESAI, B. H. Plastics pollution: A new common concern of humankind? **Environmental Policy and Law**, v. 48, n. 5, p. 252–255, 2018.

SILVA, I. N. da et al. **Artificial Neural Networks - A Practical Course**. Switzerland: Springer International Publishing, 2017.

SIMÃO, L. et al. Waste-containing clinkers: Valorization of alternative mineral sources from pulp and paper mills. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 106–116, 2017.

SIMÃO, L. et al. Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 443–453, 2018.

SINGHVI, M. S.; ZINJARDE, S. S.; GOKHALE, D. V. Polylactic acid: synthesis and biomedical applications. **Journal of Applied Microbiology**, p. 0–2, 2019.

SINHA RAY, S. Polylactide-based bionanocomposites: A promising class of hybrid materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 10, p. 1710–1720, 2012.

SON, J.; YANG, H.-S.; KIM, H.-J. Physico-mechanical Properties of Paper Sludge-Thermoplastic Polymer Composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 17, n. 6, p. 509–522, 18 nov. 2004.

SOUICY, J. et al. The potential of paper mill sludge for wood-plastic composites. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 248–256, 2014.

SOULESTIN, J. et al. Bioplastics Based Nanocomposites for Packaging Applications. In: **Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2011. p. 76–119.

SOUSA JUNIOR, R. R. de et al. Improvement of Polypropylene Adhesion by Kraft Lignin Incorporation. **Materials Research**, v. 22, n. 2, 25 fev. 2019.

SPEAR, M. J.; EDER, A.; CARUS, M. **Wood polymer composites**. Boca Raton: Woodhead Publishing, 2008.

SPIRIDON, I. et al. Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering. **Composites Part B: Engineering**, v. 69, p. 342–349, 2015.

SPIRIDON, I.; TANASE, C. E. Design, characterization and preliminary biological evaluation of new lignin-PLA biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 855–863, 2018.

SRINIVASABABU, N. Characterization Sugarcane Bagasse Particulate Reinforced Polylactic Acid Composites Prepared by Compounding and Manual Compression Molding Technique. In: JAWAID, M.; SAPUAN, S. M.; ALOTHMAN, O. Y. (Ed.). **Green Biocomposites**. London: Springer, 2017. p. 397–409.

STARK, N. M.; YELLE, D. J.; AGARWAL, U. P. Techniques for Characterizing Lignin. In: FARUK, O.; MOHINI, S. **Lignin in Polymer Composites**. United Kingdom: Elsevier, 2015.

STIUBIANU, G. et al. Modification of water sorption capacity of polydimethylsiloxane based composites by incorporation of lignin. **Materiale Plastice**, v. 48, n. 4, p. 289–294, 2011.

STLOUKAL, P. et al. Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process. **Waste Management**, v. 42, p. 31–40, 2015.

STRONG, A. B. **Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications**. Society of Manufacturing Engineers, 2008.

SUBRAMANIAN, M. N. **Polymer Blends and Composites - Chemistry and Technology**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

SUESS, H. U. **Pulp bleaching today**. Göttingen: Walter de Gruyter, 2010.

SVAGAN, A. J.; SAMIR, M. A. S. A.; BERGLUND, L. A. Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native cellulose nanofibrils. **Advanced Materials**, v. 20, n. 7, p. 1263–1269, 2008.

SZYMAŃSKA-CHARGOT, M. et al. Effect of ultrasonication on physicochemical properties of apple based nanocellulose-calcium carbonate composites. **Cellulose**, v. 25, p. 4603–4621, 2018.

TÁBI, T. et al. Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 10, p. 659–668, 2010.

TANASE-OPEDAL, M. et al. Lignin: A biopolymer from forestry biomass for biocomposites and 3D printing. **Materials**, v. 12, n. 18, p. 1–15, 2019.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **T 211 om-02: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C**. Atlanta, 2007.

TERAMOTO, N. et al. Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 401–409, 2004.

THAKUR, V. K. et al. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1072–1092, 2014.

THAM, M. W. et al. Tensile properties prediction of natural fibre composites using rule of mixtures: A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 38, n. 5, p. 211–248, 2019.

THAM, W. L. et al. Characterisation of Water Absorption of Biodegradable Poly(lactic Acid)/Halloysite Nanotube Nanocomposites at Different Temperatures. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 12, p. 13–25, 2016.

THIELEMANS, W.; WOOL, R. P. Kraft lignin as fiber treatment for natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v. 26, n. 5, p. 695–705, 2005.

TIAN, X. et al. Properties, chemical characteristics and application of lignin and its derivatives. In: FANG, Z.; SMITH, R. L. (Ed.). **Production of Biofuels and Chemicals from Lignin**. London: Springer, 2016. p. 3–33.

TIRONI, A. et al. Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. **Procedia Materials Science**, v. 1, n. December, p. 343–350, 2012.

TITA, S. P. S. et al. Chemical modification of sugarcane bagasse and sisal fibers using hydroxymethylated lignin: Influence on impact strength and water absorption of phenolic composites. **Journal of Composite Materials**, v. 52, n. 20, p. 2743–2753, 2018.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 72, n. 2, p. 244–251, 2006.

TOMANI, P. The lignoboost process. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 1–3, p. 53–58, 2010.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose sheets made from micro/nanofibrillated fibers of bamboo, jute and eucalyptus cellulose pulps. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 53, n. 3–4, p. 291–305, 2019.

TRANG MAI, T. T. et al. A novel nanofiber Cur-loaded polylactic acid constructed by electrospinning. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, n. 2, 2012.

TRIBOT, A. et al. Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, p. 47, 2019.

TSUJI, H. Poly (lactic acid). In: KABASCI, S. (Ed.). **Bio-based plastics: materials and applications**. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2014.

TUCKER, N.; LINDSEY, K. **An introduction to automotive composites**. [s.l.] United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2002.

TUOMELA, M. et al. Biodegradation of lignin in a compost environment: A review. **Bioresource Technology**, v. 72, n. 2, p. 169–183, 2000.

VADAS, D. et al. Application of Melt-Blown Poly(lactic acid) Fibres in Self-Reinforced Composites. **Polymers**, v. 10, n. 7, p. 766, 2018.

VAINIO, U. et al. Morphology of dry lignins and size and shape of dissolved kraft lignin particles by X-ray scattering. **Langmuir**, v. 20, n. 22, p. 9736–9744, 2004.

VALENTE, M. et al. Use of recycled milled-paper in HDPE matrix composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 520–529, 2016.

VAN DE VELDE, K.; KIEKENS, P. Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications. **Polymer Testing**, v. 21, n. 4, p. 433–442, 2002.

VENKATESHWARAN, N.; PERUMAL, A. Elyasa; ARUNSUNDARANAYAGAM, D. Fiber surface treatment and its effect on mechanical and visco-elastic behaviour of banana/epoxy composite. **Materials & Design**, v. 47, p. 151-159, 2013.

VERONEZE, R. **Tratamento de Dados Faltantes Empregando Biclusterização com Imputação Múltipla**. 2011. 238 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica e de Computação), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

VIGIL DE LA VILLA, R. et al. Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 4, p. 279–286, maio 2007.

VIGIL DE LA VILLA, R. et al. Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 4, p. 279–286, maio 2007.

VILLEGAS, C. et al. PLA/organoclay bionanocomposites impregnated with thymol and cinnamaldehyde by supercritical impregnation for active and sustainable food packaging. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, n. 8, p. 1–12, 2019.

VINK, E. T. H. et al. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 403–419, 2003.

VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3547–3568, 2011.

WALLMO, H.; WIMBY, M.; LARSSON, A. **Increase Production in Your Recovery Boiler with LignoBoost**. Metso, 2009

WANG, C.; KELLEY, S. S.; VENDITTI, R. A. Lignin-Based Thermoplastic Materials. **ChemSusChem**, v. 9, n. 8, p. 770–783, 2016.

WANG, F. et al. Preparation, characterization and properties of porous PLA/PEG/curcumin composite Nanofibers for antibacterial application. **Nanomaterials**, v. 9, n. 4, 2019.

WANG, S.; LU, A.; ZHANG, L. Progress in Polymer Science Recent advances in regenerated cellulose materials. **Progress in Polymer Science**, v. 53, p. 169–206, 2016.

WANG, W.; SAIN, M.; COOPER, P. A. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 3–4, p. 379–386, 2006.

WATKINS, D. et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26–32, 2015.

WAY, C. et al. Processing Stability and Biodegradation of Polylactic Acid (PLA) Composites Reinforced with Cotton Linters or Maple Hardwood Fibres. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 54–70, 2013.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.

WERTZ, J.-L. et al. **Hemicelluloses and lignin in biorefineries**. United Kingdom CRC Press, 2017.

WOLFF, E.; SCHWABE, W. K.; CONCEIÇÃO, S. V. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 282–289, jun. 2015.

XIANG, C.; FREY, M. W. Hydrolytic Degradation of Nanocomposite Fibers Electrospun from Poly (Lactic Acid)/Cellulose Nanocrystals. In: HINESTROZA, J. P.; NETRAVALI, A. N. (Ed.). **Cellulose Based Composites: New Green Nanomaterials**. United Kingdom: Wiley Online Library, 2014. p. 117–136.

XIAO, L. et al. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. In: **Biomedical Science, Engineering and Technology**. United Kingdom: InTech, 2012.

XIAO, L. et al. Poly(Lactic Acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. **Biomedical Science, Engineering and Technology**, p. 247–282, 2012.

XING, W. et al. Functionalized lignin for halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam: Preparation, thermal stability, fire performance and mechanical properties. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 9, p. 1–12, 2013.

XU, C.; FERDOSIAN, F. **Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials**. London: Springer, 2017.

XU, G.; YAN, G.; ZHANG, J. Lignin as coupling agent in EPDM rubber: thermal and mechanical properties. **Polymer Bulletin**, v. 72, n. 9, p. 2389–2398, 2015.

YAN, P. et al. Fractionation of lignin from eucalyptus bark using amine-sulfonate functionalized ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 4913–4920, 2015.

YANG, H. S. et al. Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites. **Composite Structures**, v. 77, n. 1, p. 45–55, 2007.

YEW, G. H. et al. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 488–500, 2005.

YU, T.; JIANG, N.; LI, Y. Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 64, p. 139–46, 2014.

YU, T.; LI, Y.; REN, J. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 19, n. SUPPL. 3, 2009.

YU, W. et al. Melt crystallization of PLA/Talc in fused filament fabrication. **Materials and Design**, v. 182, p. 108013, 2019.

YUNIARTO, K. et al. Infrared and Raman studies on polylactide acid and polyethylene glycol-400 blend. **AIP Conference Proceedings**, v. 1725, n. April, 2016.

ZAKZESKI, J. et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552–3599, 2010.

ZHANG, J. et al. Flame retardant lignin-based silicone composites. **RSC Advances**, v. 5, n. 126, p. 103907–103914, 2015.

ZHANG, L.; ZHONG, J.; REN, X. Natural fiber-based biocomposites. In: JAWAID, M.; SAPUAN, S. M.; ALOTHMAN, O. Y. (Ed.). **Green Biocomposites: Manufacturing and Properties**. London: Springer, 2017. p. 31–70.

ZHANG, Z.; FRIEDRICH, K. Artificial neural networks applied to polymer composites: A review. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 14, p. 2029–2044, 2003.

ZHANG, Z.; FRIEDRICH, K.; VELTEN, K. Prediction on tribological properties of short fibre composites using artificial neural networks. **Wear**, v. 252, n. 7–8, p. 668–675, abr. 2002.

ZHANG, Z.; KLEIN, P.; FRIEDRICH, K. Dynamic mechanical properties of PTFE based short carbon fibre reinforced composites : experiment and artificial neural network prediction. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1001–1009, 2002.

ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 9, p. 754–761, 2004.