

## **Caracterização de filmes biodegradáveis incorporados com lignina resultante do processo de *LignoBoost*®**

Polliana D'Angelo Rios<sup>1</sup>; Maisa Beatriz Koch Mattos<sup>1</sup>; Alessandro de Oliveira Rios<sup>2</sup>; Patrícia Gonzales Duarte Fernando<sup>1</sup>; Helena Cristina Vieira<sup>3</sup>; Natalia Durigon Melo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Lages, SC Brasil; <sup>2</sup>Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos (ICTA) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS; <sup>3</sup>Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) Recife, PE Brasil – [polliana.rios@udesc.br](mailto:polliana.rios@udesc.br)

**Resumo:** Polímeros biodegradáveis são uma opção para a substituição de polímeros de origem fóssil. O objetivo desse estudo foi incorporar a lignina proveniente do processo de *LignoBoost*® em filmes de polímeros a base de PLA - poli (ácido láctico). Nos filmes produzidos foram analisadas imagem de luz polarizada imagens de cor, termogravimetria e propriedades mecânicas. A coloração dos filmes variou de acordo com proporção de lignina, sendo mais escuro aquele que recebeu o maior percentual. Para as análises de imagem ocorreu maior preenchimento de alguns possíveis espaços vazios com a adição de lignina. Na análise termogravimétrica, tratamentos com lignina demonstraram perda de massa distinta. O tratamento com 12% foi o que apresentou as melhores características em relação a testemunha. A incorporação de lignina reduziu a resistência dos filmes a tração, enquanto aumentou a elongação nos que receberam os tratamentos com teores de 6% e 12%.

**Palavras-chave:** Poli (ácido láctico), termogravimetria, propriedades mecânicas.

### **Characterization of biodegradable films incorporated with lignin resulting from the *LignoBoost*® process**

**Abstract:** Biodegradable polymers are an option for replacing fossil-based polymers. The objective of this study was to incorporate lignin from the *LignoBoost*® process into polymer films based on PLA - poly (lactic acid). Color images, polarized light images, thermogravimetry and mechanical properties were analyzed in the films produced. The color of the films varied according to the proportion of lignin, with the one that received the highest percentage being darker. For the image analysis, greater filling of some possible voids occurred with adding lignin. In the thermogravimetric analysis, treatments with lignin demonstrated distinct mass loss. The treatment with 12% was the one that presented the best characteristics in relation to the control. The incorporation of lignin reduced the tensile strength of the films, while it increased the elongation in those that received the treatments with contents of 6% and 12%.

**Keywords:** Poly (lactic acid), thermogravimetry, mechanical properties

## **1. INTRODUÇÃO**

A cada ano aproximadamente 350 milhões de toneladas de plásticos viram resíduo (Credit Suisse, 2023). Considerando que, de acordo com a Plastics Europe (2021), as embalagens plásticas são 40% dessa demanda, repensar a utilização de polímeros de origem fóssil tornou-se um tópico urgente e necessário para a sustentabilidade no planeta. Uma alternativa com menor impacto é a substituição de polímeros de petróleo por polímeros biodegradáveis.

O poli(ácido láctico) (PLA), produzido a partir do milho, é um polímero biodegradável, e apresenta-se como um material promissor para o desenvolvimento de embalagens, considerando que sua biodegradabilidade é aliada a propriedades mecânicas comparáveis a polímeros *commodities* como o polipropileno (PP) e poli tereftalato de etila (PET) (Domenek *et al.*, 2017).

As propriedades mecânicas de vários polímeros biodegradáveis ainda são muito inferiores às de polímeros sintéticos, assim, uma alternativa seria a incorporação de cargas ou reforços provenientes de preferência de origem natural, para testar melhores resultados para as propriedades mecânicas dos polímeros biodegradáveis (Lopez *et al.*, 2014), como, por exemplo, lignina.

A utilização da lignina, subproduto da fabricação de celulose *Kraft*, extraída do licor negro, através do processo *LignoBoost*<sup>®</sup>, pode ser uma alternativa sustentável. Processos como o *LignoBoost*<sup>®</sup>, tem como objetivo o isolamento da lignina, também chamada lignina técnica, permitindo a obtenção de ligninas com menores teores de impurezas, proporcionando várias aplicações de grande interesse comercial (Li; Takkellapati, 2018). Devido à essas inovações tecnológicas, para o melhor aproveitamento da lignina, a fim de valorizá-la em processos economicamente viáveis ou sustentáveis, tem-se aumentado muito as pesquisas do setor. A demanda por materiais biocompatíveis, biodegradáveis em associação com seu baixo custo, gera a possibilidade do uso da lignina como matéria-prima para diversos fins. Nesse contexto, a proposta do trabalho foi incorporar *LignoBoost*<sup>®</sup> proveniente de empresas de papel e celulose em filmes a base de poli (ácido-láctico).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Seleção do material

A lignina utilizada no trabalho é resultante da polpação *Kraft* e processo *LignoBoost®* cedidas por empresas de celulose. A caracterização química da lignina encontra-se na tabela 1

Tabela 1 – Caracterização química da lignina

	pH	Teor de Cinzas (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)
Lignina	5,4 ± 0,38	1,07 ± 0,12	92,53 ± 1,46	2,41 ± 0,95

O PLA utilizado para produção dos filmes foi o PLA 2003D (4% D-Lactic acid), adquirido da NatureWorks (Blair-NE, USA).

## 2.2 Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado foi o DIC, com 4 tratamentos conforme tabela 2.

Tabela 2 – DIC com 4 tratamentos

Tratamentos	Filmes	Lignina
T1	PLAFilm	0%
T2		6%
T3	PLA +Lig	12%
T4		24%

Onde: PLAFilm 0%: Filmes de PLA sem adição de lignina; PLALig6%: Filmes produzidos com PLA e 6% de Lignina; PLALig12%: Filmes produzidos com PLA e 12% de Lignina; PLALig24%: Filmes produzidos com PLA e 24% de Lignina.

## 2.3 Produção dos filmes

Os filmes de PLA incorporados de lignina foram preparados a partir da técnica de *casting*, seguindo a metodologia proposta. A lignina foi solubilizada em clorofórmio, com as devidas concentrações de lignina. Após processo, foi despejada em quantidade suficiente para formar filmes de aproximadamente 130µm em placas de petri de 150mm. Para a evaporação do clorofórmio, as placas foram armazenadas em dessecadores com sílica, no escuro, em temperatura ambiente por 24 horas. Os filmes então formados após as 24 horas, foram levados à estufa com circulação forçada de ar pelo período de 6 horas para evaporação total do clorofórmio.

## **2.4 Microscopia de luz polarizada**

As imagens de microscopia de luz polarizada foram obtidas em microscópio Leica (DM 2500), foram utilizadas as lentes de aumento de 10x e 100x. Foram preparadas lâminas com os cortes retangulares dos filmes com 3 repetições de cada tratamento, as quais foram utilizadas para a obtenção e posterior análise das imagens.

## **2.5 Análise colorimétrica**

A avaliação feita nos filmes ocorreu uma vez, no primeiro dia após a sua produção. As leituras foram realizadas em cinco pontos diferentes de cada filme utilizando colorímetro (Minolta, modelo CR400, Japão) e de acordo com o sistema de cor CIE-L\*a\*b foram avaliados os valores L\* (luminosidade) que variam do preto (0) ao branco (100), os valores do croma a\* que variam do verde (-60) ao vermelho (+60) e os valores do croma b\* que vão do azul (-60) ao amarelo (+60).

## **2.6 Análise termogravimétrica (TGA)**

A técnica é utilizada para reações de decomposição e análise de estabilidade térmica do material, sendo avaliada a perda de massa por unidade de tempo com o aumento da temperatura (TG/DSC). A derivada da primeira curva (DTG) para avaliar a perda de massa, que resulta na velocidade da perda de massa em função da temperatura. Utilizou-se o analisador térmico Pyris 1 TGA (PerkyngElmer/ EUA) com fluxo de Nitrogênio de 20cm<sup>3</sup>/min. e taxa de aquecimento de 10°C/min, variando de 0° a 600° de temperatura.

## **2.7 Propriedades mecânicas**

A resistência à tração e porcentagem de alongação na ruptura foram determinadas segundo a ASTM D882-95 (2009), com um texturômetro (TA.XT plus, Stable Micro Systems, UK) com célula de carga de 5kg, considerando uma distância entre as garras de 55 mm e a velocidade do teste de 1mm/seg. Os corpos de prova foram formados por 110 mm de comprimento e 25 mm de largura.

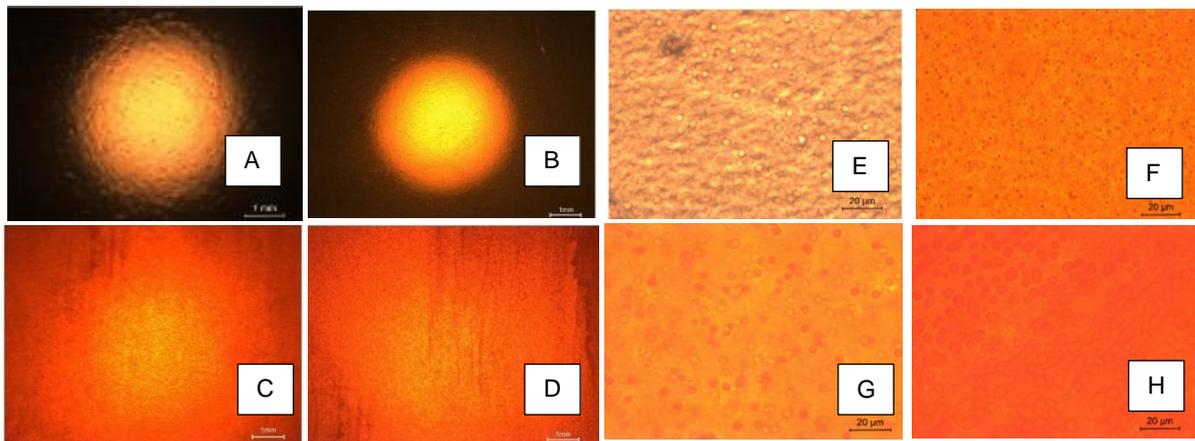
## 2.8 Análise estatística

Foram realizadas as análises de homogeneidade e normalidade dos dados, e comparação das médias pelo método de Scott Knott com precisão de  $p < 0,05$ .

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens obtidas com microscopia de luz polarizada com aproximação de 10x de acordo com a Figura 1(A, B, C, D), apresentaram filmes no tratamento 1, com espaços semelhantes a pequenas “falhas”, o que pode ter sido causado devido à presença de ar ou umidade na formação dos filmes. Essa formação também pôde ser observada para o mesmo tratamento quando observado com aumento de 100x. No tratamento 2 (F), a presença da lignina reduz a passagem de luz nas amostras e ainda, onde no tratamento 1(E) apareciam espaços semelhantes, estes foram parcialmente preenchidos. Nos tratamentos 3 (G) e 4 (H), não é possível mais visualizar a presença dos espaços, o que também se justifica pela presença e aumento da lignina, além disso, a passagem de luz é muito menor quando comparada ao tratamento 1 (E).

Figura 1 - Imagem de microscopia de luz polarizada com aproximação de 10x e de 100x dos 4 tratamentos.



Onde: A,B,C, D (aproximação de 10x) **A:** PLAFilm0% com presença de espaços vazios, e maior passagem de luz; **B:** PLALig6% início do preenchimento dos espaços vazios; **C:** PLALig12%, filmes com menor passagem de luz e menores espaços livres; **D:** PLALig12%, amostras com maior teor de lignina e conseqüentemente menor passagem de luz. E,F,G, H (aproximação de 100x) **E:** PLAFilm0% com a presença de esferas referentes ao PLA; **F:** PLAFilm6% com partículas não dissolvidas de lignina; **G:** PLAFilm12% absorção da lignina no PLA; **H:** PLAFilm24% com maior incorporação de lignina nas moléculas de PLA

A intensidade da cor é um parâmetro importante para a aceitação de um produto pelo consumidor. No caso dos filmes de polímeros biodegradáveis, a cor pode afetar a percepção da qualidade, a atratividade e a aceitação geral do produto no mercado.

Assim, ajustar a intensidade da cor pode ser crucial para atender às preferências dos consumidores e garantir a aceitação do produto.

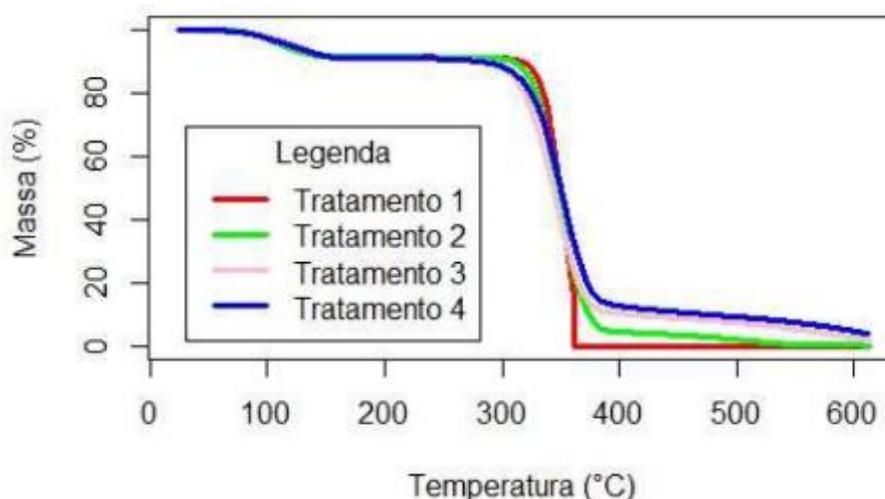
Na tabela 3, observa-se que a adição de lignina reduziu a luminosidade, apresentando filmes mais escuros quanto maior o percentual de incorporação.

Tabela 1 – Representação das cores obtidas utilizando as coordenadas L\*a\*b com colorímetro.

PLAFilm	PLALig6%	PLALig12%	PLALig24%
			
L* = 96,51	L* = 57,25	L* = 31,80	L* = 26,55
a* = 0,01	a* = 18,59	a* = 20,03	a* = 14,19
b* = 1,95	b* = 46,92	b* = 14,29	b* = 8,12

As curvas na análise de termogravimetria (TGA), demonstram as alterações de massa durante o aquecimento, onde a massa é apresentada em porcentagem indo de 100 a 0%, e a perda ocorre em função das altas temperaturas em que as amostras são submetidas, indo de 0°C a <600°C, como apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Curvas de degradação da análise termogravimétrica



Dos 4 tratamentos apresentados, o tratamento PLAFilm apresentou apenas um único evento de degradação, apesar da perda de massa inicial que é causada pela perda de umidade do material, após aproximadamente 300°C, o filme puro de PLA teve uma queda brusca na massa, decorrente da queima total do material.

Entretanto os tratamentos com incorporação de lignina apresentaram dois eventos de degradação, o que pode ser explicado pela maior quantidade de lignina no filme, apesar de a maior perda de massa ter ocorrido entre 300°C e 400°C, como

já encontrado anteriormente na literatura valores aproximados, como estudados por Zhong *et al* (2015) que avaliando a degradação do PLA a partir da TGA encontraram na temperatura de 301°C a maior degradação. Houve ainda perda de massa entre 400°C e 500°C o que pode ser justificado pela presença da lignina.

As propriedades mecânicas foram distintas, conforme apresentado na tabela 4 a seguir, sendo que para a propriedade de resistência à tração, os tratamentos apresentaram diferença entre si. O tratamento controle foi o de maior resistência, os tratamentos com 6 e 12% de lignina são estatisticamente iguais, e 24% atingiu menor resistência. Em termos de alongação, todos os tratamentos apresentaram diferença, sendo o de menor alongação o controle, e a maior alongação foi apresentada pelo tratamento com 12% de lignina.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas (TS e E%) dos filmes produzidos.

	TS (MPa)	E (%)
PLAFilm	28,87 ± 1,21 a	4,47 ± 0,40 d
PLALig6%	24,68 ± 0,39 b	5,5 ± 0,33 c
PLALig12%	25,00 ± 2,38 b	10,57 ± 1,29 a
PLALig24%	21,00 ± 1,45 c	7,56 ± 0,63 b

Legenda: TS (Resistência a tração) e E (Porcentual de Alongação). As análises foram realizadas em triplicata. Os valores apresentados são as médias seguidas do desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos.

Conforme Carrasco *et al.* (2010) o PLA quando comparado com os polímeros commodities, poliestireno (PS); polipropileno isotático (i-PP) e polietileno tereftalato (PET), tem valores superiores para algumas das propriedades. A resistência à tração do PLA de acordo com os autores pode apresentar valores de 48 a 100 MPa, valores maiores do que obtido no presente trabalho. Entretanto, os polímeros commodities apresentam valores que vão de 21 à 47 MPa, apresentando um grande intervalo entre os resultados, o PET possui os maiores valores quando comparado aos demais polímeros convencionais.

Já a alongação apresentada pelos mesmos autores, apresenta resultados entre 3% e 300% para polímeros commodities, e para o PLA, pode variar de 2,5 a 100%, e quando comparados aos resultados obtidos neste trabalho, a alongação está de acordo com a literatura. Segundo Sothornvit e Krochta, (2001). A fim de melhorar as características mecânicas de filmes, a adição de agentes plastificantes pode promover uma redução da resistência à tração e um aumento da porcentagem de alongação.

#### 4. Conclusões

Pode concluir-se com a realização deste trabalho que:

- Os filmes apresentaram diferença entre suas tonalidades, os mais opacos representados pelos filmes com maiores quantidades de lignina. As imagens de luz polarizada ainda representam o preenchimento do filme com a introdução da lignina.
- A análise termogravimétrica apresentou diferença nas curvas de degradação e também, nos resíduos finais da análise.
- A resistência à tração dos filmes reduziu com o aumento do teor de lignina, já a alongação apresentou comportamento diferente dos demais, sendo que ocorreu uma aumento da alongação do primeiro ao terceiro tratamento.
- Essas propriedades apresentam uma alternativa adequada à substituição de filmes à base de petróleo, o melhor tratamento de acordo com todas as características foi para o tratamento com o teor de 12% de lignina.

#### 5. REFERÊNCIAS

CREDIT SUISSE. Credit Suisse Reaserch Institute – Disponível em: A Center for Sustainability publication **Plastic Solution: Pathways to net zero** - 2023 • Acesso em: 31 jul, 2024

DOMENEK, S.; FERNANDES-NASSAR, S.; DUCRUET, V. **Rheology, Mechanical Properties, and Barrier Properties of Poly (lactic acid)**. In: Synthesis, Structure and Properties of Poly (lactic acid). [s.l.] : Springer, 2017. p. 303–341.

LI, T.; TAKKELAPATI, S. **The current and emerging sources of technical lignins and their applications**. Semantic Scholar. v. 12, p. 756-787, 10 jul. 2018.

LOPES, M. S.; JARDINI, A. L.; MACIEL FILHO, R. **Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications**. Procedia Engineering, [s. l.], v. 42, p. 1402– 1413, 2012.

PLASTICS EUROPE. Plastics Europe – Associação Pan-Europeia de Fabricantes de Plásticos. Disponível em: Event summary report – **Plastics and circularity: closing the plastics loop**, December 9th 2021 • Acesso em: 07 abr, 2023

ZHONG J-F, XU L, QIN X-L. **Efficient antibacterial silver nanoparticles composite using lignin as a template.** *Journal of Composite Materials.* Volume 49, Issue 19, 2015

SHANKAR, S; REDDY, J. P.; RHIM, J.. **Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films.** *International journal of biological macromolecules,* v. 81, p. 267-273, 2015.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. **Plasticizer effect on mechanical properties of B-lactoglobulin films.** *Journal of Food Engineering,* v. 50, n. 3, p. 149-155. 2001.