



INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LIGNINA COMERCIAL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BIOCAMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PP RECICLADO COM FIBRAS AMAZÔNICAS

Peres, L.L.¹; Rodrigues, M.F.¹; Cordeiro, J.M.¹ e Roger H. Bello¹

(1) Escola Superior de Tecnologia (EST), Universidade do Estado do Amazonas (UEA), Av. Darcy Vargas, 1.200, 69050-020, Manaus, Amazonas Brasil

Autor para correspondência: Roger H. Bello <rbello@uea.edu.br>

Resumo: Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas de biocompósitos poliméricos de polipropileno reciclado da cooperativa de reciclagem de Manacapuru/AM reforçados com fibras naturais de malva (*Urena lobata L.*) e juta (*Corchorus capsularis L.*) *in natura* e ainda avaliar a utilização de duas concentrações de lignina como agente compatibilizante. As técnicas de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), composição química das fibras e o ensaio mecânico de tração foram utilizadas. Os melhores valores para as propriedades mecânicas avaliadas neste trabalho foram observados quando utilizou-se a fibra de malva com ou sem lignina. Os valores obtidos para o módulo de elasticidade dos biocompósitos contendo ambas as concentrações de lignina foram superiores a 15 % em relação aos bicompositos contendo juta. Estes materiais sustentáveis produzidos com essas fibras se comportam como uma madeira plástica e podem ser utilizados como matéria-prima para a confecção de diversos produtos.

Palavras-chave: PP, bicompositos poliméricos, juta, malva, lignina.

1. INTRODUÇÃO

Devido à preocupação com a sustentabilidade ambiental, têm crescido o interesse dos órgãos competentes em relação à conscientização do gerenciamento dos resíduos sólidos, principalmente os materiais recicláveis. Por esse motivo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) instituída pela Lei 12.305/2010 e regulamentada pelo Decreto 10.936/2022, tem o intuito de realizar a gestão integrada e o gerenciamento dos resíduos. Dentre os materiais recicláveis de maior interesse podem-se citar as latas de alumínio, bem como os materiais plásticos

como o PET, PEAD, PEBD, PVC, PP entre outros. As cooperativas de catadores desempenham um papel crucial na gestão destes materiais como, por exemplo, reinserir os materiais no ciclo produtivo, bem como gerar empregos e renda familiar. Adicionalmente, segundo dados do município de Manacapuru no ano de 2018, e somente em um mês, mais de 200 kg de materiais plásticos diversos foram coletados pelas associações de catadores demonstrando a importância da reciclagem e a geração de renda das famílias.¹ Dentre os materiais poliméricos supracitados, um dos mais utilizados na fabricação de novos produtos reciclados ou empregados como matrizes poliméricas para materiais compósitos é o polipropileno (PP) um dos plásticos mais consumidos no Brasil em diversos locais, tais como embalagens para alimentos e embalagens descartáveis, bem como matriz para materiais compósitos. A utilização de materiais compósitos vem crescendo muito nos últimos anos, principalmente os compósitos reforçados com fibras contínuas ou descontínuas, podendo citar as fibras sintéticas (fibra de vidro, fibra de carbono, fibra de aramida). Porém, na grande maioria das vezes essas fibras são produzidas por métodos complexos e não sustentáveis, i.e., derivados do petróleo, assim elevando a produção de gás carbônico (CO₂), elevando os impactos ambientais. Dentro deste contexto, a pesquisa para a substituição das fibras sintéticas pelas fibras naturais de fonte vegetal (biofibras) como agente de reforço em matrizes poliméricas vem crescendo anualmente. Ou seja, existe uma ascensão constante por materiais compósitos com características sustentáveis, produzidos por fontes renováveis ou contendo alguma parte sustentável como as fibras naturais.²

Estes aspectos, bem como a grande disponibilidade de fibras naturais no Brasil, principalmente na Floresta Amazônica são responsáveis pelo interesse dos pesquisadores ao redor do mundo, pois, além de serem derivadas de fontes renováveis são de baixo custo, recicláveis e boas propriedades mecânicas.³ Podem-se citar algumas fibras da região Amazônica, por exemplo, fibras de juta, sisal, malva, piaçava, curuá, periquiteira entre outras.⁴⁻⁶ Adicionalmente, a produção das fibras naturais de malva (*Urena lobata L.*) e juta (*Corchorus capsularis L.*) possuem uma relevância diferenciada na sustentabilidade socioambiental para a região Amazônica. Principalmente para os municípios de Itacoatiara, Manacapuru, Parintins e Iranduba. Sendo o município de Manacapuru um dos maiores produtores de fibras do estado do Amazonas. Segundo dados do Instituto de Desenvolvimento Agropecuário e Florestal Sustentável do Amazonas (IDAM), em 2018 foram

produzidas 6.770 toneladas de juta e malva no Amazonas, sendo Manacapuru o maior produtor do estado, com 4.042 toneladas.⁷

Assim, as vantagens de se utilizar fibras naturais em matrizes poliméricas vão além da sua sustentabilidade ambiental. Existem vantagens como, por exemplo, baixa densidade e abrasividade, reciclabilidade bem como o incremento nas propriedades térmicas e mecânicas. Porém, a grande limitação na utilização deste reforço em matrizes poliméricas termoplásticas é a sua susceptibilidade de degradação em temperaturas superiores a 200 °C. Além disso, a eficiência do reforço fibroso depende de alguns fatores, por exemplo, dimensões da fibra, diâmetro, orientação, entre outros. Adicionalmente, a eficiência da transferência de tensões da matriz para o reforço depende da adesão entre a interface matriz / reforço. Porém, a afinidade das fibras vegetais *in natura* com as matrizes poliméricas oleofínicas (PP, PEAD, PEBD) são fracas, acarretando na redução das propriedades finais dos compósitos poliméricos. Assim, é necessário realizar um tratamento químico ou físico na superfície das fibras para eliminar a lignina e principalmente a hemicelulose. O tratamento alcalino é um dos métodos mais utilizados para modificar a morfologia e sua estrutura química.^{3,8-9}

Uma alternativa aos tratamentos químicos (alcalino / ácido) é a utilização de materiais naturais que atuem como agentes compatibilizantes na interface entre matriz / reforço nos biocompósitos poliméricos. Esses materiais naturais podem ser os materiais lignocelulósicos, como as fibras vegetais. Eles são formados majoritariamente de celulose (parte cristalina), hemicelulose e lignina (parte amorfa). As ações da parte amorfa estão na proteção natural da celulose bem como conferir a rigidez. Adicionalmente, a molécula da lignina que faz parte da fração amorfa dos materiais lignocelulósicos possui grupos hidroxílicos polares ligados a anéis aromáticos apolares. Dentro deste contexto, existem diversos estudos que apontam a lignina como agente compatibilizante, ou seja, que otimizam a interface matriz / reforço atuando na melhoria das propriedades mecânicas, pois, a fibra é hidrofílica e a matriz hidrofóbica.¹⁰⁻¹² Finalmente, a grande disponibilidade deste insumo aliado as características supracitadas tornam-o um potencial agente compatibilizante natural. Portanto, o objetivo deste trabalho foi produzir biocompósitos de polipropileno com malva e juta do município de Manacapuru otimizando a interface matriz/fibra através da aditivação de lignina comercial (agente compatibilizante) nas proporções de 5 e 10% em massa em relação ao polímero puro.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram a matriz polimérica de polipropileno (PP) reciclado, fibras de malva e juta (Figura 1). Adicionalmente, soluções de ácido sulfúrico 0,5 M e 72 %, solução de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), octano-2-ol (agente antiespumante), acetona e lignina alcalina com baixo teor de sulfonato. As fibras foram coletadas manualmente da cooperativa de produtores de malva / juta, no município de Manacapuru-AM. Já o PP foi coletado in loco na cooperativa de reciclagem localizada anexa ao lixão de Manacapuru-AM.

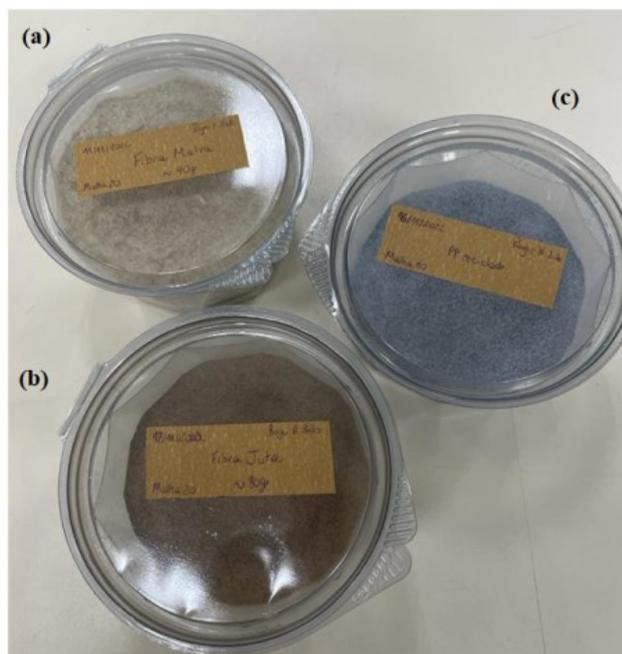
Figura 1. Fibras de malva (esquerda) e juta (direita) *in natura*.



2.2 Moagem

As amostras das fibras de malva / juta bem como o polímero reciclado foram secas em estufa por 2 horas na temperatura de 50 °C, e posteriormente moídas em moinho de facas tipo Willey TE-680 com malha mesh 30 e reprocessado com malhas mesh 20. A Figura 2 ilustra as fibras de malva, juta e polímero, respectivamente.

Figura 2. Amostras após a moagem: (a) fibras de malva *in natura* (b) juta *in natura* e (c) PP reciclado.



2.3 Produção dos biocompósitos

Foram produzidos compósitos de (PP) reciclado reforçados com 10 % em massa de pó das fibras e adição de lignina comercial nas proporções de 5 e 10 % em massa via extrusora monorosca (AX Plástico, AX 16:26). Para a produção dos compósitos, os materiais previamente secos serão pesados nas proporções de acordo com a Tabela 1 e então misturados em extrusora monorosca (AX Plásticos, AX 16:26). Posteriormente foram granulados no mini-granulador (AX Plástico, 00316) e então estocados para produção dos corpos de provas.

Tabela 1 – Descrição dos compósitos produzidos com fibras de malva/juta e lignina.

Nome	Fibra	Qtde PP (g)	Qtde fibra (g)	Qtde lignina (g)*
PP	-	100	0	0
PM	Malva	90	10	0
PJ	Juta	90	10	0
CM5	Malva	85	10	5
CM10	Malva	80	10	10
CJ5	Juta	85	10	5
CJ10	Juta	80	10	10

*A quantidade de lignina foi escolhida conforme o trabalho de Miléo¹⁰ e adaptada para as fibras deste trabalho.

2.4 Caracterização

Para a caracterização química composicional das fibras de malva e juta foi realizado o teste para determinar as quantidades de celulose e lignina conforme o trabalho de Maquiné (2022).¹³ O equipamento de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Shimadzu – IRAffinity 1S) foi utilizado para determinar as principais bandas presentes nos biocompósitos. O ensaio de tração foi realizado na máquina Universal de ensaios tração (Instron). Cinco corpos de prova de tração tipo IV para cada amostra foram ensaiados com célula de carga de 150 kN e velocidade de ensaio de 5 mm/min de acordo com a norma ASTM D638. Microscopias óptica (LEICA) e eletrônica de varredura (MEV) (JEOL, JSM-IT200) foram utilizadas para avaliar a interface matriz/ reforço após o ensaio de tração. Foi avaliada a superfície de fratura dos corpos de provas apenas com a fibra in natura e os tratados com lignina.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da composição química das fibras de juta e malva estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química das fibras de malva e juta.

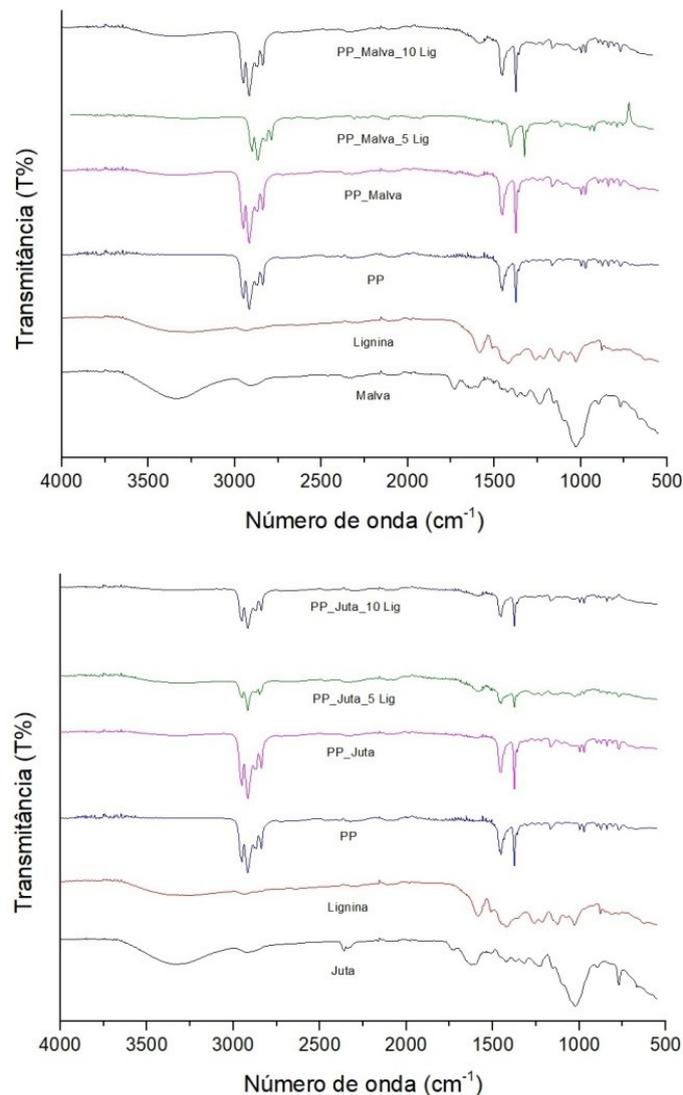
Componentes da biomassa	Malva (%)	Juta (%)
Celulose	77,16	67,86
Lignina	4,14	12,12
Outros componentes	18,70	20,02
Total	100	100

De acordo com a Tabela 2 a composição química das duas fibras é composta majoritariamente por celulose, lignina e demais componentes solúveis em água. O percentual de celulose da fibra é o fator mais importante, pois é ele quem promoverá o reforço mecânico da matriz polimérica. Assim, pode-se observar que o teor de celulose para as fibras de malva e juta foram de aproximadamente 77 e 68 %, respectivamente. Lembrando que esses valores dependem da região de plantio, e condições de clima e solo. Mas eles estão em concordância com os reportados no trabalho de Cunha (2017).¹⁴ A Malva mostra-se com maior potencial de reforço

mecânico em relação a juta, quando comparadas com o teor de celulose.

A Figura 3 (superior) ilustra os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a fibra de malva em pó, lignina, PP puro e seus biocompósitos. Enquanto que a Figura 3 (inferior) mostra os espectros para a fibra juta em pó, lignina, PP puro e seus biocompósitos.

Figura 3. Espectros de FTIR: (superior) fibras de malva in natura, lignina, PP e seus biocompósitos (inferior) fibras de juta in natura, lignina, PP e seus biocompósitos.



Os espectros correspondentes as fibras malva e juta são muito semelhantes e possuem as principais bandas características de materiais lignocelulósicos. Podem-se observar as bandas entre 3.300-3.500, 1.700, 1.600, 1.230 e 900-600 cm⁻¹. A banda entre 3.300-3.500 cm⁻¹ está associada ao estiramento das ligações OH

(hidroxilas) que podem estar relacionadas à celulose, lignina, hemicelulose e água. A banda de carbonila próxima a 1.700 e a banda de 1.600 cm^{-1} está associada ao ácido carboxílico da lignina e a vibração do esqueleto aromático da lignina, respectivamente. Já a banda em 1.230 cm^{-1} está associada aos grupos C-H (metil), C-O e C-O-C (éter) presentes na lignina. Enquanto que na faixa de 900-600 cm^{-1} apresentam-se as ligações aromáticas da lignina nas fibras.¹³⁻¹⁴ O espectro de FTIR da lignina pura apresenta as bandas características de lignina já mencionadas nas fibras de malva e juta, ou seja, na faixa de 3.300-3.500, 1.700, 1.600 e na faixa de 900-600 cm^{-1} . Para determinar as interações da fibra com o polímero, o espectro do polímero puro PP foi testado para ter a comparação com os biocompósitos.

Na Figura 3 (inferior), as bandas de estiramento entre 2.850 e 2.980 cm^{-1} são atribuídas aos grupos (CH, CH₂,CH₃). Em 1.354 e 1.460 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação angular do CH₃. Enquanto que estiramento das ligações C-C em 1.167 cm^{-1} e a deformação angular dos grupos C-H em 890 cm^{-1} são características ao polímero PP. O espectro está de acordo com o trabalho de Sehnem (2015)¹⁵ que utilizou o polímero PP em seu trabalho com nanocompósitos poliméricos contendo sílica nanométrica. Em relação aos biocompósitos produzidos com as fibras de malva ou juta, com ou sem lignina, mostrados na Figura 3 é possível observar a presença de todas as bandas características do polímero puro principalmente. Porém, duas bandas adicionais são encontradas em todos os espectros: a banda entre 3.300-3.500 cm^{-1} , bem como a banda em aproximadamente 1.600 cm^{-1} . A primeira está associada as ligações OH presentes na água e em compostos lignocelulósicos, enquanto que a segunda está associada a vibração do esqueleto aromático da lignina. A banda de 1600 cm^{-1} está mais pronunciada nos biocompósitos que foram compatibilizados com a lignina comercial. A presença destas duas bandas nos biocompósitos corroboram com o êxito da incorporação das fibras no interior da matriz polimérica.

Os ensaios de tração foram realizados para todas as amostras estudadas. Os resultados obtidos da média dos cinco corpos de provas para as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade, resistência à tração e ductilidade para os biocompósitos contendo malva com ou sem lignina estão ilustrados na Tabela 3. Enquanto que os resultados médios para as mesmas propriedades mecânicas obtidas para os biocompósitos contendo juta com ou sem lignina estão sumarizados na Tabela 4.

Tabela 3 – Sumário das propriedades mecânicas para o polímero PP puro e seus biocompósitos com a fibra malva.

Módulo de elasticidade (MY)			
PP	PM	CM5	CM10
0,85±0,13	1,29±0,02	1,29±0,02	1,36±0,05
Limite de resistência à tração (LRT)			
28,30±1,10	26,73±0,31	26,90±2,07	25,80±1,65
Ductilidade			
6,87±1,67	0,29±0,05	0,34±0,07	0,27±0,11

Tabela 4 – Sumário das propriedades mecânicas para o polímero PP puro e seus biocompósitos com a fibra juta.

Módulo de elasticidade (MY)			
PP	PJ	CJ5	CJ10
0,85±0,13	1,06±0,03	1,12±0,01	1,18±0,03
Limite de resistência à tração (LRT)			
28,30±1,10	24,64±0,82	23,19±0,81	21,62±1,73
Ductilidade			
6,87±1,67	0,25±0,03	0,33±0,05	0,26±0,06

De acordo com as Tabelas 3 e 4, após a adição somente da fibra de juta ou malva em pó na concentração de 10 % foram observados incrementos no módulo de elasticidade (MY) dos biocompósitos produzidos e reduções no LRT e ductilidade em relação ao polímero PP puro. Em relação ao módulo de elasticidade foram observados aumentos de 25 e 50 % para juta e malva, respectivamente. Os maiores valores encontrados para a fibra de malva já eram esperados, pois, um maior teor de celulose foi observado conforme mostrado na Tabela 2. Enquanto que os valores de resistência à tração e valores de ductilidade foram inferiores em relação ao polímero puro. Reduções significativas e superiores a 100 % foram encontradas para a ductilidade para ambas as fibras. Após a adição da lignina em pó nas concentrações de 5 e 10 % em massa ocorreu a mesma tendência dos biocompósitos contendo apenas as fibras de malva ou juta nas propriedades mecânicas medidas. Foram observados incrementos nos valores do módulo de elasticidade dos biocompósitos produzidos e reduções no LRT e ductilidade em relação ao polímero PP puro. Porém, em comparação as duas fibras, os melhores resultados para o módulo de elasticidade foram observados quando utilizou-se a fibra de malva com ambas as concentrações de lignina. Os valores do módulo de elasticidade foram superiores a 15 %. Os resultados de FTIR corroboram com os valores das propriedades

mecânicas observadas. Possivelmente existe uma maior interação química da lignina com as fibras de malva, criando uma interface mais forte. Miléo (2015) estudou a compatibilização de biocompósitos de PP virgem reforçados com fibras do bagaço e palha da cana-de-açúcar com lignina nas concentrações de 5, 10 e 20 % em massa. Para a mesma concentração de fibra utilizada neste trabalho (10 %), os autores encontraram valores levemente superiores aos obtidos neste trabalho utilizando apenas com as fibras para o módulo de elasticidade e LRT. Porém um decréscimo para as o módulo de elasticidade utilizando a lignina nas concentrações de 5, 10 e também 20 % em massa, em relação ao polímero PP puro utilizado. O inverso que ocorreu neste trabalho.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho realizou a produção de biocompósitos de polipropileno com malva e juta do município de Manacapuru otimizando a interface matriz/fibra através da aditivção de lignina comercial. As fibras de juta ou malva *in natura* sem nenhum tratamento químico superficial utilizadas neste trabalho são potenciais candidatas para a produção de biocompósitos com o polímero PP. Porém, em relação as duas fibras, a malva mostrou-se mais apropriada para reforçar o polímero, mesmo sem a adição do compatibilizante. A concentração ideal de lignina em pó para reforçar o material ficou estabelecida em 5 % em massa, pois o ganho em propriedades adicionando o dobro da massa não foi significativo, o que tornaria o material produzido mais caro. Assim, o biocompósito se comporta como uma madeira plástica e pode ser utilizado como matéria-prima para a confecção de diversos produtos. Finalmente, com a produção desse biocompósito almeja-se estimular a prática da coleta seletiva de materiais recicláveis na cidade de Manacapuru e influenciar na redução dos impactos ambientais.

REFERÊNCIAS

- [1] RODRIGUES, F. Diagnóstico de resíduos sólidos para o plano de gerenciamento integrado de coleta seletiva do Município de Manacapuru/AM. Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento, v. 1, p. 121-136, 2019.
- [2] DA SILVA, H.S.P. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro. 2010. Dissertação de mestrado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2010.

- [3] MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T.; Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton: Taylor & Francis, 845 p. 2005.
- [4] RODRIGUES, J.; SOUZA, J.A.; FUJIYAMA, R. Polymeric composites reinforced with natural fibers from Amazon manufactured by infusion, *Revista Matéria*, v.20, n.4, pp. 946– 960, 2015.
- [5] DE PAULA, P.G. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. 2011. Dissertação de mestrado. Campos dos Goytacazes: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), 2011.
- [6] MARINELLI, A.L.; MONTEIRO, M.R.; AMBRÓSIO, J.D; BRANCIFORTI, M.C.; KOBAYASHI, C.; NOBRE, A.D. Development of Polymeric Composites with Natural Fibers: A Contribution to the Sustainability of Amazon, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.18, n.2, pp. 92-99, 2008.
- [7] ARAÚJO, K.S e PEREIRA, H.S. Public policies and natural fibers: the recent experience of the Amazonian malva and jute production chain, *Rev. Cienc. Agrar.*, v.60, n.1, pp. 60-69, 2017.
- [8] PIRES, E.N; MERLINI, C.; AL-QURESHI, H.A., SALMÓRIA, G.V.; BARRA, G.M.O. The Influence of Alkaline Treatment on Jute Fiber- Reinforced Epoxy Resin Composite, *Polímeros*, v.22, n.4, pp. 339-344, 2012.
- [9] MERLINI, C. Análise experimental de compósitos de poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras de bananeira. 2011. Dissertação de mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2011.
- [10] MILÉO, P.C. Estudo do uso de ligninas como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar. 2015. Tese de doutorado. Lorena: Universidade de São Paulo (USP), 2015.
- [11] PENG, Y.; NAIR, S. S.; CHEN, H.; YAN, N.; CAO, J. Effects of lignin content on mechanical and thermal properties of polypropylene composites reinforced with micro particles of spray dried cellulose nanofibrils. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v.6 n.8, pp. 11078-11086, 2018.
- [12] TAHIR, I.; RAPINAC, J.; ABUTUNIS, A.; MENTA, V.G. Investigating the Effects of Tobacco Lignin on Polypropylene. *Polymers*, v.14, 706, 2022.
- [13] MAQUINÉ, T. M. Desenvolvimento de nanocompósito híbrido com propriedades virucidas e antibacterianas à base de polietileno de alta densidade (PEAD)

reforçado com fibra vegetal piriquiteira (*Cochlospermum orinocense*) aditivado com nanopartículas de cobre (NPCu). 2022. 149 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2022.

- [14] CUNHA, J. S. C. Estudo de Compósitos Poliuretânicos Reforçados com Fibras de Malva. 2017. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.
- [15] SEHNEM, E. J, DALMOLIN, C, COELHO, L. A. F. Electrical properties of nanocomposites PP/silica. 13º Congresso Brasileiro de Polímeros. Natal – RN 18 a 22 de outubro de 2015.

Influence of the addition of commercial lignin on mechanical properties of recycled PP-based biocomposites with Amazonian fibers.

Abstract: The aim of this work was to evaluate the mechanical properties of polymeric biocomposites made from polypropylene recycled from the Manacapuru recycling cooperative reinforced with natural fibers of malva (*Urena lobata* L.) and jute (*Corchorus capsularis* L.) in natura and also to evaluate the use of two concentrations of lignin as a compatibilizing agent. Thus, Fourier Transform Infrared (FTIR), fiber chemical composition, optical and mechanical tensile testing were used. The best values for the mechanical properties evaluated in this work were observed when malva fiber with or without lignin was used. The values obtained for the modulus of elasticity of the biocomposites containing both lignin concentrations were greater than 15% in relation to the biocomposites containing jute. These sustainable materials produced with these fibers behave like wood-plastic composite and can be used as raw material for the manufacture of various products.

Keywords: PP, polymer biocomposites, malva, juta, lignin