



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

NOÊMI RODRIGUES LOVATO ASSUMPÇÃO

EFEITO DA LIGNINA SEM MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE NA SÍNTESE DE  
POLI(METACRILATO DE METILA) VIA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

EFFECT OF LIGNIN WITHOUT SURFACE TREATMENT IN THE IN SITU METHYL  
METHACRYLATE MINIEMULSION POLYMERIZATION

CAMPINAS - SP

2021

NOËMI RODRIGUES LOVATO ASSUMPÇÃO

EFEITO DA LIGNINA SEM MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE NA SÍNTESE DE  
POLI(METACRILATO DE METILA) VIA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

EFFECT OF LIGNIN WITHOUT SURFACE TREATMENT IN THE IN SITU METHYL  
METHACRYLATE MINIEMULSION POLYMERIZATION

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Dissertation presented to the Chemical Engineering School of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master, in the area of Chemical Engineering.

Supervisor/Orientador: Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELA ALUNA NOËMI  
RODRIGUES LOVATO ASSUMPÇÃO  
E ORIENTADA PELA PROFA. DRA.  
LILIANE MARIA FERRARESO LONA.

CAMPINAS - SP

2021

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

As79e Assumpção, Noêmi Rodrigues Lovato, 1993-  
Efeito da lignina sem modificação de superfície na síntese de poli(metacrilato de metila) via polimerização em miniemulsão / Noêmi Rodrigues Lovato Assumpção. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Lignina. 2. Polimetil metacrilato. 3. Compósitos poliméricos. 4. Polimerização in situ. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Effect of lignin without surface treatment in the in situ methyl methacrylate miniemulsion polymerization

**Palavras-chave em inglês:**

Lignin

Polymethyl methacrylate

Polymer composite

In situ polymerization

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Liliane Maria Ferrareso Lona [Orientador]

Sarita Cândida Rabelo

Ivanei Ferreira Pinheiro

**Data de defesa:** 29-11-2021

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: 0000-0002-6201-2862

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8643045095153793>

Dissertação de mestrado defendida por Noêmi Rodrigues Lovato Assumpção e aprovada em 29 de novembro de 2021 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona – Presidente e Orientadora  
FEQ – UNICAMP  
Videoconferência

Dra. Sarita Cândida Rabelo  
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Botucatu  
Videoconferência

Dr. Ivanei Ferreira Pinheiro  
Artificial Lift and Flow Assurance – ALFA – Cepetro  
Videoconferência

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

*“Quoniam ex ipso, et per ipsum, et in ipso sunt  
omnia : ipsi gloria in sæcula. Amen.”*

*(Epistula ad Romanos XI:XXXVI)*

## **AGRADECIMENTOS**

À profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona pela excelente orientação fornecida durante todo o desenvolvimento deste projeto de mestrado;

Ao CNPq - O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - (132993/2018-0 e 134333/2018-7);

Ao meu esposo Nicolás Assumpção por sempre ter me incentivado e me apoiado pacientemente;

Aos meus pais Ana Lúcia e Marcelo Lovato por dedicarem todos os seus esforços na manutenção do meu bem estar e por sempre me incentivarem à buscar o conhecimento;

Aos meus irmãos Samuel, Tiago, Filipe, Isabela e Daniel por tornarem meus dias mais felizes;

À UNICAMP, em especial à Faculdade de Engenharia Química, que me acolheu desde a graduação, oferecendo um excelente ensino;

A todos do Laboratório de Análise, Simulação e Síntese de Processos Químicos por caminharem esta jornada ao meu lado. Agradeço em especial à Ana Nozaki, Joice Bigon e Felipe Feltrin, que me auxiliaram com os experimentos realizados neste projeto de pesquisa.

## RESUMO

Como uma macromolécula natural não tóxica, de fonte renovável e com baixo custo de obtenção, pesquisadores têm avaliado o uso de lignina como carga em materiais poliméricos. Entretanto, o uso de lignina em matriz polimérica tem se mostrado muito restrito, dado que as ligninas extraídas pelos processos convencionais de polpação normalmente são hidrofílicas e os polímeros normalmente são hidrofóbicos. A grande maioria dos trabalhos em literatura modifica a superfície da lignina para viabilizar sua dispersão, porém, este procedimento é dispendioso em termos de tempo e custo. Entre as técnicas empregadas para incorporação de carga em matriz polimérica, a polimerização *in situ* promove a melhor dispersão da carga na matriz. Neste projeto de pesquisa, compósitos de PMMA/lignina foram preparados via miniemulsão *in situ* sem realizar a modificação superficial da lignina. Dois tipos de lignina foram avaliados: lignina Kraft e lignosulfonato, as quais foram detalhadamente caracterizadas, para entender seu efeito durante as reações de polimerização. A lignina foi introduzida ao reator seguindo duas metodologias: antes e após o início da polimerização. O perfil de conversão foi determinado para cada síntese a partir da análise gravimétrica. As sínteses realizadas com a adição de lignosulfonato apresentaram maiores conversões quando comparadas com a lignina Kraft, o que está relacionado com as diferentes capacidades que estas ligninas possuem em finalizar radicais. As sínteses com adição de lignosulfonato após o início da reação apresentaram boas conversões e, portanto, demonstraram excelente potencial para a produção de compósitos de PMMA/lignosulfonato via polimerização *in situ* sem a necessidade de modificar a superfície do lignosulfonato. Desta forma, optou-se por caracterizar o compósito de PMMA/lignosulfonato. Para efeito de comparação, compósito de PMMA/lignosulfonato também foi preparado via mistura direta do lignosulfonato no látex de PMMA. A adição de lignosulfonato na matriz de PMMA contribuiu para uma pequena melhora nas propriedades termo-oxidativas do polímero, indicando que o lignosulfonato pode atuar como antioxidante. Esta melhora foi mais expressiva para o compósito preparado via polimerização *in situ*. A análise Cryo-EM evidenciou a presença de nanopartículas esféricas, equidistantes e com pouca aglomeração nos látices, indicando a boa estabilidade dos mesmos. O látex produzido via polimerização *in situ* apresentou a melhor estabilidade.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lignina. Lignina Kraft. Lignosulfonato. Poli(metacrilato de metila). Compósito polimérico. Polimerização *in situ*. Miniemulsão.

## ABSTRACT

As a non-toxic natural raw material, bio-renewable and inexpensive, researchers have been analyzing the use of lignin as reinforcement in polymer products. Nevertheless, the use of lignin in polymers has shown to be very restricted since technical lignins obtained by conventional pulping processes are hydrophilic and polymers are usually hydrophobic. The great majority of the works in literature modify the surface of lignin to enable its dispersion, however, this procedure is costly in terms of time and price. Among the different methods used to prepare composites, the *in situ* polymerization method generally achieves more efficient dispersion. In this work PMMA/lignin composites were prepared by *in situ* miniemulsion polymerization without changing the surface of lignin. Two kinds of technical lignins were used: Kraft lignin and liginosulfonate, which have been characterized in detail, to understand their effect during polymerization reactions. Lignin was introduced in the reactor using two different ways: before and after the beginning of the polymerization. The conversion profile was determined for each synthesis by gravimetric analysis. Synthesis with liginosulfonate presented higher conversions when compared to Kraft lignin, probably because these lignins have different capacity of radical scavenger. Synthesis carried out with the introduction of liginosulfonate after the beginning of the polymerization presented good conversion, demonstrating an excellent potential to produce PMMA/liginosulfonate composites by *in situ* polymerization with non-modified liginosulfonate. In this way, analyses were realized to identify the properties of PMMA/liginosulfonate composite. In order to compare different methodologies, the PMMA/liginosulfonate composite was also prepared by mixing the liginosulfonate on the PMMA latex. Liginosulfonate acted as an antioxidant in the PMMA matrix, improving the polymer's thermo-oxidative properties. The composite prepared by *in situ* polymerization presented the higher improvement. Cryo-EM images showed the presence of equidistant, non-agglomerated and spherical nanoparticles in the lattices, revealing their good stability. The latex produced by *in situ* polymerization presented the best stability.

**KEY-WORDS:** Lignin. Kraft lignin. Liginosulfonate. Poly(methyl methacrylate). Polymer composite. *In situ* polymerization. Miniemulsion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Monolignóis presentes na estrutura da lignina: (a) álcool p-coumarílico, (b) álcool coniferílico, (c) álcool sinapílico.....	22
Figura 3.2 - Processos para extração de lignina e suas correspondentes ligninas técnicas. ....	24
Figura 3.3 - Estrutura química da lignina Kraft obtida de conífera.....	25
Figura 3.4 - Estrutura química de lignosulfonato obtido de conífera.....	26
Figura 3.5 - Unidade de repetição do poli(metacrilato de metila).....	29
Figura 3.6 - Representação esquemática do processo de polimerização em miniemulsão. ....	36
Figura 4.1 - Amostras representativas da lignina Kraft e do lignosulfonato utilizadas neste projeto de pesquisa. ....	39
Figura 4.2 - Aparato experimental utilizado na determinação do teor de lignina (método Klason). ....	41
Figura 4.3 - Aparato experimental utilizado no processo de lavagem do monômero.....	45
Figura 4.4 - Aparato experimental utilizado na preparação da miniemulsão.....	46
Figura 4.5 - Aparato experimental utilizado para a síntese em miniemulsão.....	47
Figura 4.6 - Fluxograma referente à síntese do poli(metacrilato de metila) branco.....	47
Figura 4.7 - Teste de solubilidade em água destilada: lignosulfonato em pH neutro (A), lignina Kraft em pH neutro (B) e lignina Kraft em pH alcalino (pH = 8) (C). ....	48
Figura 4.8 - Fluxograma referente à síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignina antes do início da polimerização. ....	49
Figura 4.9 - Fluxograma referente à síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignina após o início da polimerização. ....	49
Figura 5.1 - Primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento da análise de DSC da lignina Kraft e lignosulfonato. ....	56
Figura 5.2 - Segundo ciclo de aquecimento da análise de DSC da lignina Kraft e lignosulfonato.....	57
Figura 5.3 - Curva de aquecimento da análise de DSC (atmosfera oxidante) da lignina Kraft e do lignosulfonato. ....	58

Figura 5.4 - Curva termogravimétrica (TG) da lignina Kraft e do lignosulfonato.....	59
Figura 5.5 - Curva termogravimétrica derivada (DTG) da lignina Kraft e do lignosulfonato. ....	60
Figura 5.6 - Espectro Infravermelho (FTIR) da lignina Kraft e do lignosulfonato. ....	62
Figura 5.7 - HSQC completo da lignina Kraft e do lignosulfonato.....	64
Figura 5.8 - HSQC da região alifática da lignina Kraft e do lignosulfonato.....	65
Figura 5.9 - HSQC da região aromática da lignina Kraft e do lignosulfonato.....	66
Figura 5.10 - Principais estruturas encontradas nos espectros da lignina Kraft e lignosulfonato: (A) ligação $\beta - O - 4'$ de éter arílico, (B) subestrutura de resinol (C), subestrutura de fenilcumarano, (I) subestrutura de p-hidroxinamil, (G) unidade de guaiacil, (S) unidade de siringil e (S') unidade de siringil oxidada. ....	68
Figura 5.11 - Perfil de conversão da síntese de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina. ....	69
Figura 5.12 - Perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina (branco) e com adição de lignina Kraft e lignosulfonato antes do início da polimerização.....	70
Figura 5.13 - Perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina (branco) e com adição de lignina Kraft após o início da polimerização. ....	72
Figura 5.14 - Perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina (branco) e com adição de lignosulfonato após o início da polimerização.....	73
Figura 5.15 - Perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) com adição de lignina Kraft e lignosulfonato após o início da polimerização.....	74
Figura 5.16 - Látex da síntese de poli(metacrilato de metila) com adição de lignosulfonato (A) e lignina Kraft (B) após o início da polimerização a partir do método 2. ....	74
Figura 5.17 - Primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento da análise de DSC (atmosfera inerte) do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.....	77
Figura 5.18 - Segundo ciclo de aquecimento da análise de DSC (atmosfera inerte) do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato. ....	77
Figura 5.19 - Curva de aquecimento da análise de DSC (atmosfera oxidante) do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato. ....	79
Figura 5.20 - Curva termogravimétrica (TG) do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.....	80

Figura 5.21 - Curva termogravimétrica derivada (DTG) do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.....	81
Figura 5.22 - Imagens Cryo-EM do PMMA e dos compósitos PMMA/Lignosulfonato.....	83
Figura 5.23 - Ilustração do encolhimento de partícula evidenciado pelo Cryo-EM.....	84
Figura 5.24 - Distribuição do tamanho de partículas do PMMA e dos compósitos PMMA/Lignosulfonato mensurada por Cryo-EM. ....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Lista de materiais utilizados na síntese do polímero branco e dos compósitos. ...	39
Tabela 4.2 - Condições experimentais das análises de HSQC da lignina Kraft e do lignosulfonato. ....	44
Tabela 5.1 - Teor de Umidade e Cinzas da lignina Kraft e do Lignosulfonato. ....	54
Tabela 5.2 - Teor de lignina Klason e lignina solúvel em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> da lignina Kraft e do lignosulfonato. ....	55
Tabela 5.3 - Densidade real da lignina Kraft e do Lignosulfonato. ....	55
Tabela 5.4 - Temperatura de transição vítrea da lignina Kraft e do lignosulfonato. ....	57
Tabela 5.5 - Temperatura de oxidação induzida da lignina Kraft e do lignosulfonato. ....	59
Tabela 5.6 - Temperatura de máxima degradação e resíduo final da análise termogravimétrica da lignina Kraft e do lignosulfonato. ....	61
Tabela 5.7 - Principais faixas de degradação da análise termogravimétrica da lignina Kraft e do lignosulfonato. ....	61
Tabela 5.8 - Principais bandas de transmitância do espectro infravermelho (FTIR) da lignina Kraft e do lignosulfonato. ....	63
Tabela 5.9 - Principais picos encontrados no HSQC da lignina Kraft e do lignosulfonato (YUAN et al., 2013). ....	67
Tabela 5.10 - Densidade real do PMMA. ....	76
Tabela 5.11 - Temperatura de transição vítrea do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato obtida em atmosfera inerte. ....	78
Tabela 5.12 - Temperatura de transição vítrea e temperatura de oxidação induzida do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato obtidas em atmosfera oxidante. ....	80
Tabela 5.13 - Temperatura de máxima degradação e resíduo final da análise termogravimétrica do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato. ....	82
Tabela 5.14 - Principais faixas de degradação da análise termogravimétrica do PMMA e dos compósitos PMMA/Lignosulfonato. ....	82
Tabela 5.15 - Diâmetro number-average ( <i>D<sub>n</sub></i> ), diâmetro weight-average ( <i>D<sub>w</sub></i> ) e índice de polidispersão ( <i>Pd</i> ) do PMMA e dos compósitos PMMA/Lignosulfonato mensurados por Cryo-EM. ....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Massa de cinzas
AIBN	Azobis(isobutironitrila)
B	Teor de umidade
C	Massa inicial de lignina
HD	Hexadecano
<i>I</i>	Iniciador
<i>M</i>	Monômero
MMA	Metacrilato de metila
$m_a$	Massa da alíquota
$m_s$	Massa de sólidos
NaHCO <sub>3</sub>	Bicarbonato de sódio
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
$R^\bullet$	Radicais primários
$RM_1^\bullet$	Radicais livres com uma unidade monomérica
$RM_2^\bullet$	Radicais livres com duas unidades monoméricas
$RM_3^\bullet$	Radicais livres com três unidades monoméricas
$RM_n^\bullet$	Radicais livres com n unidades monoméricas
$RM_m^\bullet$	Radicais livres com m unidades monoméricas
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
$x_{AIBN}$	Fração mássica de AIBN
$x_{HD}$	Fração mássica de HD
$x_{Lignina}$	Fração mássica de lignina
$x_{MMA}$	Fração mássica de MMA
$x_{NaHCO_3}$	Fração mássica de NaHCO <sub>3</sub>
$x_{SDS}$	Fração mássica de SDS

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
2	OBJETIVOS .....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	LIGNINA.....	21
3.1.1	Estrutura química.....	21
3.1.2	Métodos de extração.....	22
3.1.3	Lignina Kraft .....	24
3.1.4	Lignosulfonato.....	25
3.1.5	Aplicações .....	26
3.2	POLI(METACRILATO DE METILA).....	29
3.3	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	31
3.4	POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE .....	33
3.5	POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO .....	35
3.6	ESTADO DA ARTE .....	36
4	METODOLOGIA .....	39
4.1	MATERIAIS.....	39
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT E DO LIGNOSULFONATO .....	40
4.2.1	Teor de Umidade e Cinzas.....	40
4.2.2	Teor de Lignina (Método Klason).....	40
4.2.3	Picnometria à Gás Hélio .....	41
4.2.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	41
4.2.4.1	Temperatura de Transição Vítea.....	41
4.2.4.2	Temperatura de Oxidação Induzida.....	42
4.2.5	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	43
4.2.6	Espectroscopia de Infravermelho (médio) com Transformada de Fourier.....	43
4.2.7	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional (HSQC NMR) .....	43
4.3	POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO VIA RADICAL LIVRE.....	45
4.3.1	Lavagem do monômero metacrilato de metila .....	45
4.3.2	Síntese do poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina .....	46
4.3.3	Síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignina via polimerização <i>in situ</i> .....	47

4.3.4	Síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignosulfonato via mistura direta	50
4.3.5	Análise gravimétrica.....	50
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO PMMA E DOS COMPÓSITOS PMMA/LIGNOSULFONATO .....	51
4.4.1	Picnometria à Gás Hélio .....	51
4.4.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	51
4.4.2.1	Temperatura de Transição Vítea.....	51
4.4.2.2	Temperatura de Oxidação Induzida.....	52
4.4.3	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	52
4.4.4	Crio-Microscopia (Cryo-EM).....	52
5	RESULTADOS.....	54
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT E DO LIGNOSULFONATO .....	54
5.1.1	Teor de Umidade e Cinzas.....	54
5.1.2	Teor de Lignina (Método Klason).....	55
5.1.3	Picnometria à Gás Hélio .....	55
5.1.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	56
5.1.4.1	Temperatura de Transição Vítea (Tg) .....	56
5.1.4.2	Temperatura de Oxidação Induzida.....	58
5.1.5	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	59
5.1.6	Espectroscopia de Infravermelho (médio) com Transformada de Fourier .....	61
5.1.7	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional (HSQC NMR)	63
5.2	POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO VIA RADICAL LIVRE.....	69
5.2.1	Síntese do poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina .....	69
5.2.2	Síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignina via polimerização <i>in situ</i>	69
5.2.2.1	Adição de lignina antes do início da polimerização .....	69
5.2.2.2	Adição de lignina após o início da polimerização .....	71
5.2.2.3	Comparação entre as metodologias utilizadas para a adição de lignina .....	75
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO PMMA E DOS COMPÓSITOS PMMA/LIGNOSULFONATO .....	76
5.3.1	Picnometria à Gás Hélio .....	76
5.3.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	76
5.3.2.1	Temperatura de Transição Vítea (Tg) .....	76
5.3.2.2	Temperatura de Oxidação Induzida.....	78

5.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	80
5.3.4	Crio Microscopia (Cryo-EM) .....	83
6	CONCLUSÕES.....	86
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	87
8	REFERÊNCIAS.....	88

# 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido à crescente preocupação com o esgotamento dos recursos oriundos de fontes não renováveis e com as mudanças climáticas ocasionadas pela emissão de gases de efeito estufa, pesquisadores têm trabalhado exaustivamente no desenvolvimento de novas fontes de energia renováveis e de matérias primas derivadas de vegetais. Neste cenário, a lignina tem despertado a atenção da comunidade científica, apresentando potencial para ser empregada como matéria-prima sustentável e verde, podendo substituir matérias prima obtidas de fontes não renováveis.

A lignina é uma macromolécula orgânica que está presente nas fibras lignocelulósicas de toda estrutura vegetal, sendo a segunda macromolécula orgânica e natural mais abundante na Terra. Na indústria de papel, aproximadamente 50 milhões de toneladas de lignina são extraídas anualmente (HU; ZHANG; LEE, 2018; KONG et al., 2015) da estrutura lignocelulósica a partir do processo de polpação para a obtenção da celulose. A lignina obtida por este processo é conhecida como lignina técnica. A maior parte desta lignina é utilizada para geração de energia e recuperação dos químicos do processo.

Em função de sua abundância e de suas características, pesquisas têm sido realizadas para encontrar aplicações que agreguem maior valor ao uso da lignina. Como uma macromolécula natural atóxica, de fonte renovável e com baixo custo de obtenção, pesquisadores têm avaliado o uso da lignina na manufatura de materiais. Neste contexto, a lignina tem aparecido como uma opção promissora para ser usada como carga em materiais poliméricos, em substituição a cargas inorgânicas. Para SADEGHIFAR e ARGYROPOULOS (2015), a disponibilidade de lignina técnica oferece razões atraentes para seu uso como componente de reforço e enchimento em sistemas poliméricos.

Estudos demonstraram que a adição de lignina em materiais poliméricos promove melhorias na resistência à oxidação, na estabilidade térmica e na estabilidade à radiação UV. SADEGHIFAR e ARGYROPOULOS (2015) verificaram que a temperatura de oxidação induzida do polietileno aumenta em 50 °C ao adicionar 5 % (m/m) de lignina neste polímero. BARZEGARI et al. (2013) verificaram que a adição de lignina em matriz de poliestireno via mistura física aumenta a temperatura de degradação térmica. PUCCIARIELLO et al. (2004) notaram que a lignina protege o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e o poliestireno atático contra a radiação ultravioleta. KABIR et al.

(2018) notaram que a adição de 5 % (m/m) de lignina na matriz de polietileno e polipropileno via extrusão resulta no aumento da temperatura de máxima degradação de ambos os polímeros.

Diante destes estudos, torna-se interessante o uso de lignina em matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA), um polímero amplamente utilizado na indústria de materiais mas que apresenta limitações de uso devido à sua estabilidade térmica e suas propriedades dinâmico-mecânicas a altas temperaturas (PANDEY et al., 2012). Por ser classificado como um material de queima lenta e por suas propriedades mecânicas sofrerem rápida deterioração com o aumento da temperatura, qualquer melhora nas propriedades térmicas e de flamabilidade do PMMA tem sido desejada (MURPHY, 2001).

Entretanto, o PMMA é imiscível com as ligninas obtidas pelos processos usuais de polpação, normalmente, empregam o uso de enxofre. A presença de grupos sulfônicos na estrutura destas ligninas confere alta polaridade e hidrofobicidade às suas macromoléculas e dificulta a incorporação neste polímero apolar. A baixa compatibilidade e miscibilidade entre a lignina polar e a matriz polimérica apolar resulta na deterioração das propriedades mecânicas do compósito (YE et al., 2016). CIEMNIECKI e GLASSER (1988) prepararam uma mistura de PMMA/lignina através de moldagem por injeção e *casting*. Os autores avaliaram a morfologia e as propriedades mecânicas dos materiais. Para ambos os casos, os materiais apresentaram morfologia de duas fases, sendo mais evidente a separação de fase no material produzido por *casting*. Quando comparados com o PMMA puro, os materiais apresentaram menor resistência à tração e menor tensão na ruptura.

Para contornar este problema, muitos trabalhos em literatura fazem a modificação química da lignina para aumentar sua miscibilidade com polímeros (GORDOBIL et al., 2014; KABIR et al., 2018; KAI et al., 2016; SAILAJA; DEEPTHI, 2010; WANG et al., 2016). Entretanto, este procedimento é dispendioso em termos de tempo e custo, dificultando a produção de polímeros reforçados com lignina em escala industrial.

Por outro lado, a técnica empregada para a preparação de compósitos afeta fortemente suas características estruturais (NGUYEN., 2013). De acordo com a literatura, para obter compósitos com boa performance mecânica é necessário que as partículas de reforço estejam dispersas homogeneamente na matriz (WANG; ZHENG; ZHENG, 2011). Entre as técnicas de preparação de compósitos, a polimerização *in situ* promove a melhor dispersão do reforço na matriz polimérica, dado que esta técnica não apresenta problemas

relacionados com a viscosidade da solução (DASTJERDI; CRANSTON; DUBÉ, 2017), uma vez que o monômero é polimerizado na presença do reforço (SAINI, 2015).

Até o momento, apenas os autores MESSMER, GUERRINI e OLIVEIRA (2017) avaliaram o uso da técnica de polimerização *in situ* para a adição de lignina sem modificação superficial em matriz polimérica. Neste trabalho, os autores copolimerizaram estireno com acrilato de n-butila e ácido metacrílico na presença de lignina sem prévia modificação de superfície via emulsão e miniemulsão. Segundo os autores, as condições experimentais aplicadas no trabalho não foram ideais para a incorporação da lignina, resultando em baixa conversão de polimerização. Desta forma, ainda há muito espaço para pesquisar o uso da técnica de polimerização *in situ* para a preparação de compósitos poliméricos reforçados com lignina, sendo uma excelente oportunidade avaliar o uso desta técnica para a produção de compósitos de PMMA/lignina sem modificar a superfície da lignina.

## 2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é sintetizar compósitos de poli(metacrilato de metila) reforçados com lignina Kraft e lignosulfonato sem modificação de superfície através da polimerização em miniemulsão *in situ*.. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar as propriedades da lignina Kraft e do lignosulfonato;
- Avaliar o efeito da lignina Kraft e do lignosulfonato na conversão final da síntese do poli(metacrilato de metila) e correlacionar com as propriedades de cada lignina;
- Caracterizar e comparar as propriedades do polímero poli(metacrilato de metila) com as propriedades do compósito poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato para avaliar o efeito da adição do lignosulfonato na matriz de poli(metacrilato de metila)
- Comparar as propriedades dos compósitos poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato preparado via polimerização *in situ* com os compósitos preparados via mistura direta.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 LIGNINA

A lignina é um dos principais constituintes da parede celular de plantas vasculares (KAI et al., 2016) e é a segunda macromolécula natural mais abundante na Terra, após a celulose. Na natureza, a lignina está covalentemente associada à hemiceluloses e é responsável por manter as fibras de celulose unidas na biomassa (IBRAHIM et al., 2013). Para as plantas, a lignina confere impermeabilidade, sustentação mecânica e resistência a microrganismos (TERASHIMA, 2013). Estima-se que 150 bilhões de toneladas de lignina sejam produzidas pelas plantas anualmente (HU; ZHANG; LEE, 2018).

#### 3.1.1 Estrutura química

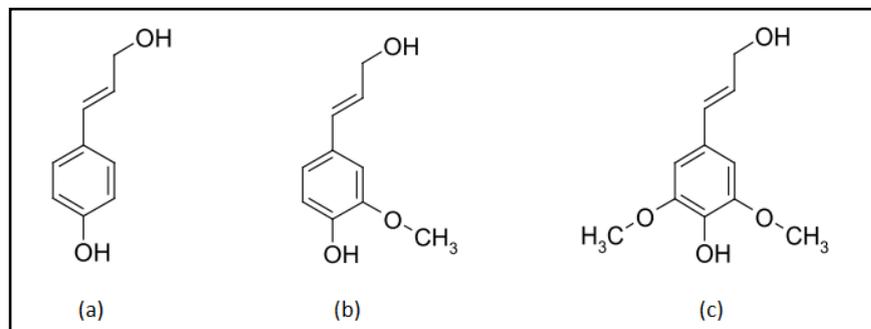
A lignina é uma macromolécula amorfa baseada em derivados de fenilpropano. Sua matriz contém uma variedade de grupos funcionais, incluindo hidroxila, metoxila e carbonila.. Sua estrutura é complexa (IBRAHIM et al., 2013), não apresenta uma unidade de repetição regular e varia de acordo com sua fonte de obtenção (LU; RALPH, 2010) e o método empregado para sua extração (KUN; PUKÁNSZKY, 2017).

Na natureza, a lignina é produzida via polimerização enzimática de três monolignóis: álcool p-coumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 3.1) (MESSMER; GUERRINI; OLIVEIRA, 2018). Na estrutura química da lignina, estes monolignóis formam as unidades p-hidroxifenilpropano (H), guaiacil (G) e siringil (S), respectivamente (KUROE et al., 2013). As diferentes estruturas de lignina encontradas nas plantas são originadas a partir da combinação destas unidades (KAI et al., 2016; LIU; JIANG; YU, 2015).

A estrutura da lignina proveniente de árvores folhosas é diferente da lignina oriunda de coníferas (LORA; GLASSER, 2002) e gramíneas. Em árvores folhosas, estão presentes as unidades guaiacil (G) e siringil (S), enquanto em coníferas é predominante a unidade guaiacil (G) (WANG; FRITS; JIN, 2009). Gramíneas apresentam as unidades guaiacil (G), siringil (S) e p-hidroxifenilpropano (H) (NOTLEY; NORGRÉN, 2009).

Embora a estrutura da lignina varie de acordo com sua origem, os diferentes processos empregados para a sua extração são os principais responsáveis pelas diferentes estruturas de lignina técnica (LORA; GLASSER, 2002). Nestes processos, para extrair a lignina da estrutura lignocelulósica, a lignina é progressivamente quebrada em fragmentos de menores massas moleculares (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). Durante o processo de deslignificação, a estrutura e os grupos funcionais da lignina podem ser modificados (SADEGHIFAR; ARGYROPOULOS, 2015), conseqüentemente, alterando a sua estrutura.

Figura 3.1 - Monolignóis presentes na estrutura da lignina: (a) álcool p-coumarílico, (b) álcool coniferílico, (c) álcool sinapílico.



Fonte: DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.

### 3.1.2 Métodos de extração

A lignina é extraída da estrutura lignocelulósica através de tratamentos físicos, químicos ou bioquímicos (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). Na indústria de papel, o processo de extração de lignina é conhecido como polpação (KUN; PUKÁNSZKY, 2017). Os principais processos disponíveis comercialmente para extração de lignina são: Kraft, Sulfito, Soda e Organossolve. Estes processos originam as seguintes ligninas técnicas: Lignina Kraft, Lignosulfonato, Lignina Soda e Lignina Organossolve, respectivamente (KAI et al., 2016).

Atualmente, o processo Kraft é o método de polpação mais empregado (HU; ZHANG; LEE, 2018; DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). Neste processo, as ligações que mantêm a lignina unida à celulose são quebradas na presença do licor branco, um meio aquoso fortemente alcalino composto por hidróxido de sódio e sulfito de sódio (KAI et al., 2016). Após a quebra destas ligações, a celulose é removida do meio reacional por

filtração (KUN; PUKÁNSZKY, 2017) e a lignina é obtida por precipitação após neutralização (AKIBA; TSURUMAKI; OHNO, 2017).

No processo Sulfito, a deslignificação ocorre na presença de um meio ácido (KAI et al., 2016), composto por dióxido de enxofre e íons sulfito de hidrogênio (NOTLEY; NORNGREN, 2009). Durante a deslignificação, diversas reações químicas ocorrem, incluindo a quebra de ligações entre lignina e carboidratos, a cisão de ligações carbono-oxigênio que mantém as unidades de lignina interconectadas e a sulfonação da cadeia alifática da lignina (LORA, 2008). Para separar o lignosulfonato do líquido de polpação, utiliza-se ultrafiltração e tratamento com amina, o que dá origem a um complexo insolúvel em água que posteriormente é extraído por solventes orgânicos (NOTLEY; NORNGREN, 2009).

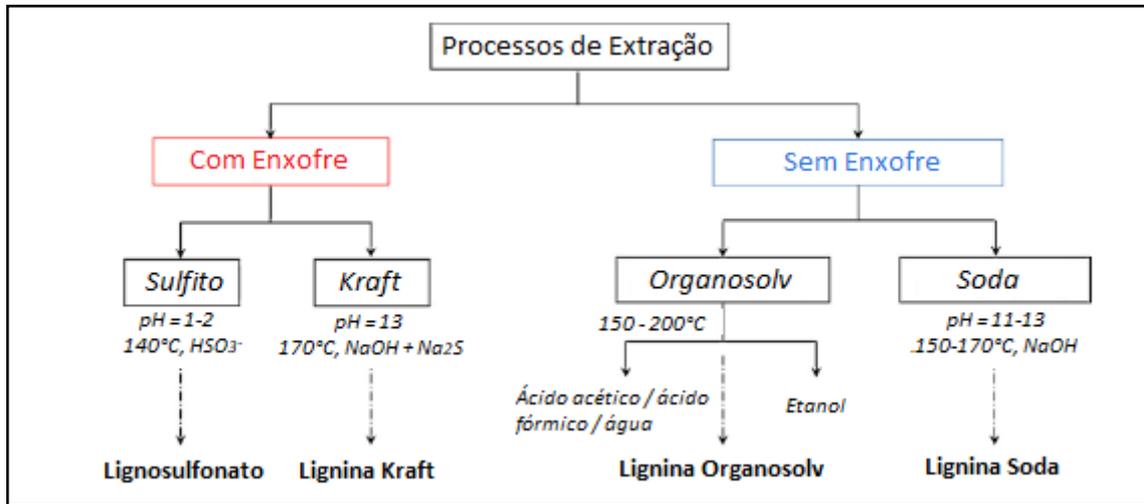
O processo Soda é o principal método empregado para polpação química de biomassas oriundas da agricultura, como palha e bagaço de trigo (KUN; PUKÁNSZKY, 2017). O processo Soda apresenta algumas similaridades ao Kraft, envolvendo a quebra de ligações entre lignina e carboidratos, assim como a despolimerização e a recondensação da lignina (LORA, 2008). Neste processo de deslignificação, a biomassa é aquecida em um reator pressurizado na presença de um meio alcalino composto por hidróxido de sódio (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). Para recuperar a lignina, utiliza-se precipitação ácida (LORA, 2008).

O processo Organossolve é um dos processos mais promissores para polpação (TORRE et al., 2013), pois gera menor poluição ambiental (VÁZQUEZ et al., 1997) e resulta em lignina técnica com alta qualidade e pureza (HAGE et al., 2009). No processo Organossolve, utiliza-se solvente orgânico como agente deslignificante, incluindo etanol, ácido fórmico, ácido acético e metanol (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). Ácidos e bases são comumente utilizados como catalisador, embora o processo possa ser efetuado sem catalisador em temperaturas mais elevadas (LU; RALPH, 2010). A lignina Organossolve é recuperada do solvente por precipitação, o que envolve o ajuste de concentração, pH e temperatura (LORA; GLASSER, 2002).

Os processos Soda e Organossolve são menos agressivos que os processos Kraft e Sulfito, resultando em ligninas técnicas com estruturas mais próximas à lignina nativa (LORA; GLASSER, 2002) e com maiores purezas (KAI et al., 2016). Ligninas obtidas pelos processos Kraft e Sulfito apresentam enxofre em suas composições, enquanto ligninas obtidas pelos processos Soda e Organossolve são livres de enxofre (EL MANSOURI; SALVADÓ,

2007). Na Figura 3.2, estão ilustrados os principais processos para extração de lignina, assim como a correspondente lignina técnica obtida por cada processo.

Figura 3.2 - Processos para extração de lignina e suas correspondentes ligninas técnicas.



Fonte: Adaptado de LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

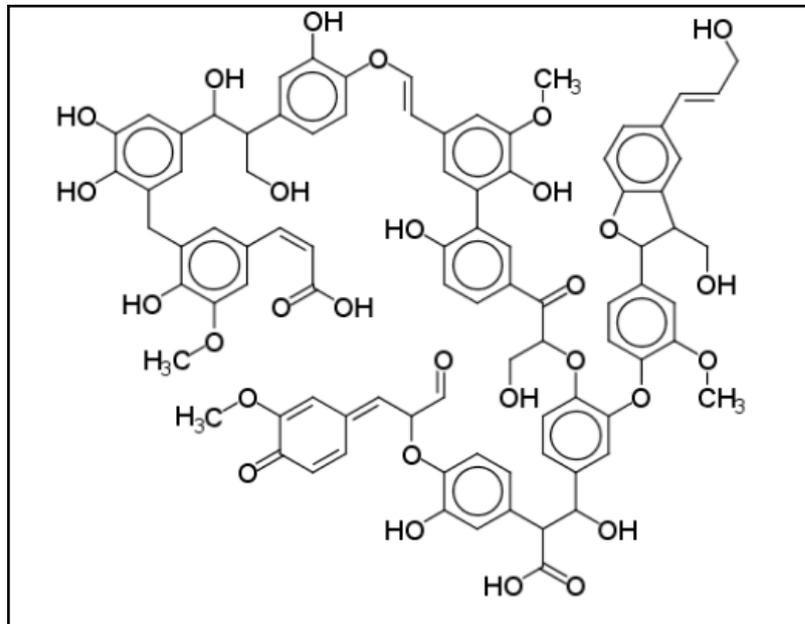
### 3.1.3 Lignina Kraft

A lignina Kraft apresenta cor escura (LORA; GLASSER, 2002), sua temperatura de transição vítrea varia entre 124 e 174 °C (GARGULAK; LEBO, 2000 apud DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011) e sua temperatura de degradação térmica está na faixa de 340 a 370 °C (KAI et al., 2016). MATSUSHITA (2015) reportou a massa molar média ( $M_w$ ) para lignina Kraft de diferentes fontes de obtenção: para madeira folhosas e coníferas, a massa molar média está na faixa de 2,4 – 4,8 e 1,1 – 45,7 kg/mol, respectivamente.

Quando comparada com a lignina nativa, a lignina Kraft apresenta em sua estrutura uma maior concentração de hidroxilas do anel fenólico (MESSMER; GUERRINI; OLIVEIRA, 2017). Para madeira folhosas, a concentração destas hidroxilas está na faixa de 4,3 – 4,7 mmol/g, enquanto para coníferas, esta concentração está entre 2,7 – 3,5 mmol/g (MATSUSHITA, 2015). Devido à grande concentração de hidroxilas do anel fenólico em sua estrutura, a lignina Kraft é solúvel em soluções alcalinas, mas é insolúvel em água. (LORA; GLASSER, 2002). De acordo com KUN e PUKÁNSZKY (2017), a lignina Kraft é solúvel em dioxano, acetona, dimetilformamida e 2-metoxietanol.

Baseados no modelo estrutural de ADLER (1977), KUN e PUKÁNSZKY (2017) propuseram um modelo de estrutura para a lignina Kraft obtida de conífera (Figura 3.3).

Figura 3.3 - Estrutura química da lignina Kraft obtida de conífera.



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

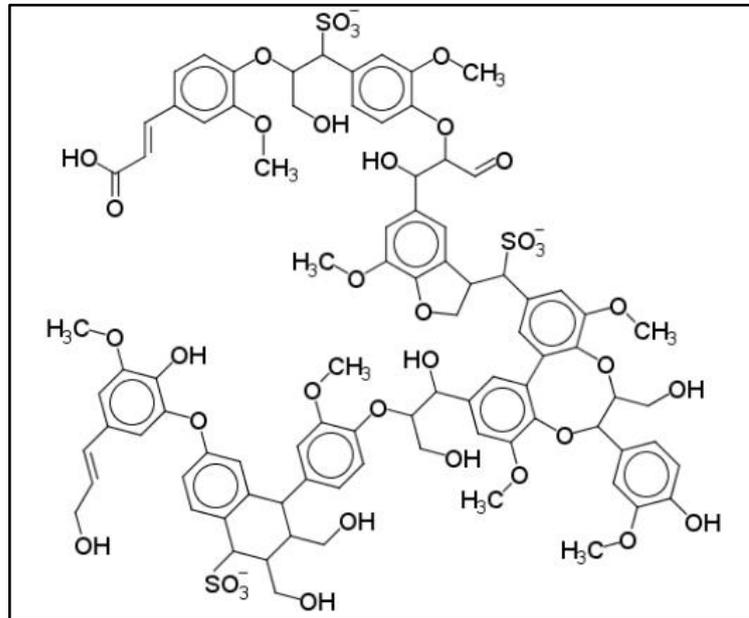
### 3.1.4 Lignosulfonato

A lignina proveniente do método sulfito, conhecida como lignosulfonato, apresenta 5 % de teor de enxofre em sua composição (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). Sua temperatura de transição vítrea é de 130 °C e sua temperatura de degradação térmica varia entre 250 a 260 °C (KAI et al., 2016). MATSUSHITA (2015) reportou a massa molar média ( $M_w$ ) para lignosulfonatos de diferentes fontes de obtenção: para madeira folhosas e coníferas, a massa molar média está na faixa de 6,9 – 7,8 e 10,5 – 60,2 kg/mol, respectivamente.

Quando comparada com a lignina Kraft, o lignosulfonato apresenta uma menor concentração de hidroxilas do anel fenólico em sua estrutura. Para madeira folhosas, a concentração destas hidroxilas está na faixa de 1,4 – 1,5 mmol/g, enquanto para coníferas, esta concentração está entre 1,2 – 1,9 mmol/g (MATSUSHITA, 2015). Devido à presença de grupos sulfonatos em sua estrutura, o lignosulfonato é solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos (LORA, 2008).

Baseados no modelo estrutural de ADLER (1977), KUN e PUKÁNSZKY (2017) propuseram um modelo de estrutura para lignosulfonato obtido de conífera (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Estrutura química de lignosulfonato obtido de conífera.



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

### 3.1.5 Aplicações

Estima-se que aproximadamente 50 milhões de toneladas de lignina sejam obtidas anualmente pela indústria de papel e celulose (HU; ZHANG; LEE, 2018; KONG et al., 2015). A maior parte desta lignina é queimada para gerar energia (IBRAHIM et al., 2013; JI; GUO, 2018). Apenas uma pequena porcentagem, inferior a 2 %, é empregada como aditivos para concreto, agentes estabilizantes, dispersantes e surfactantes (KAI et al., 2016). Entre estes 2 %, 1.000.000 de toneladas são provenientes do método sulfito e menos de 100.000 toneladas são obtidas pelo processo Kraft anualmente (LI; WILLOUGHBY; ROJAS, 2016).

Em função de sua abundância e de suas características, pesquisas têm sido realizadas para encontrar aplicações que agreguem maior valor ao uso da lignina. Comparando com o seu uso para geração de energia, estima-se que o valor da lignina pode ser superior a 10 vezes quando utilizada em produtos que agregam valor (LI; WILLOUGHBY; ROJAS, 2016).

Como uma macromolécula natural, atóxica, de fonte renovável e com baixo custo de obtenção, pesquisadores têm avaliado o uso da lignina na manufatura de materiais (JI; GUO, 2018). Neste contexto, a lignina tem aparecido como uma opção promissora para ser usada como carga em materiais poliméricos, em substituição a cargas inorgânicas. Para SADEGHIFAR e ARGYROPOULOS (2015), a disponibilidade de lignina técnica oferece razões atraentes para seu uso como componente de reforço e enchimento em sistemas poliméricos.

Estudos demonstraram que a adição de lignina em materiais poliméricos promove melhorias na resistência à oxidação, na estabilidade térmica e na estabilidade à radiação UV. SADEGHIFAR e ARGYROPOULOS (2015) verificaram que a temperatura de oxidação induzida do polietileno aumenta em 50 °C ao adicionar 5 % (m/m) de lignina neste polímero. Segundo os autores, a atividade antioxidante da lignina está relacionada com a presença de hidroxilas do anel fenólico em sua estrutura.

BARZEGARI et al. (2013) avaliaram o desempenho térmico de compósitos de poliestireno/lignina preparados em um misturador. Os compósitos com maiores porcentagens de lignina apresentaram as maiores temperaturas de degradação térmica. KABIR et al. (2018) estudaram o efeito da adição de 5 % (m/m) de lignina na matriz de polietileno e polipropileno via extrusão. A adição de lignina resultou no aumento da temperatura de máxima degradação de ambos os polímeros. Para BARZEGARI et al. (2013), a lignina pode ser utilizada como estabilizante térmico em termoplásticos.

PUCCIARIELLO et al. (2004) notaram que a lignina protege o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e o poliestireno atático contra a radiação ultravioleta. Para os autores, a lignina atua como estabilizante UV devido à presença de hidroxilas do anel fenólico em sua estrutura. Estes grupos agem como finalizadores de radicais, inibindo ou desacelerando o processo de degradação radicalar.

Alguns estudos apontam que a lignina promove melhorias no desempenho mecânico de polímeros sintéticos. SAHOO, MISRA e MOHANTY (2013) prepararam compósito de poli(succinato de butileno) reforçado com lignina via extrusão. Quando comparado com o polímero puro, o compósito apresentou maior módulo de flexão e maior resistência à flexão.

YE et al. (2016) utilizaram lignina como agente de reforço em um filme de poli(álcool vinílico) preparado por *casting*. Quando comparado com o polímero puro, o

compósito contendo 5 % (m/m) de lignina apresentou um aumento de 41 % na resistência à tração e de 384,7 % no módulo de elasticidade. Segundo os autores, o compósito apresentou melhor desempenho mecânico devido à boa compatibilidade entre a lignina e o poli(álcool vinílico).

Entretanto, o uso de lignina como agente de reforço em sistemas poliméricos tem sido restrito devido à sua imiscibilidade com diversos polímeros. A presença de grupos enxofrados na estrutura da lignina técnica confere alta polaridade a sua macromolécula e dificulta a sua incorporação em polímeros apolares (OLIVEIRA et al., 2017). O poli(propileno) (KADLA; KUBO, 2004), o poli(acetato de vinila) (TERAMOTO et al., 2012), o poli(cloreto de vinila) (FELDMAN et al., 1996) e o poli(metacrilato de metila) (CIEMNIECKI; GLASSER, 1988) são alguns exemplos de polímeros imiscíveis com a lignina.

A baixa compatibilidade e miscibilidade entre a lignina polar e a matriz polimérica apolar resulta na deterioração das propriedades mecânicas do compósito (YE et al., 2016). TORIZ, DENES e YOUNG (2002) avaliaram o desempenho mecânico de compósitos de lignina/polipropileno preparados em um misturador de medição. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, os compósitos reforçados com lignina apresentaram menor resistência à tração e menor resistência ao impacto quando comparados com o polímero puro.

SÁNCHEZ e ALVAREZ (1999) também avaliaram o efeito da adição de lignina sobre as propriedades mecânicas de uma matriz de polipropileno. O aumento da porcentagem de lignina nos compósitos resultou na diminuição da resistência à tração, da porcentagem de alongamento e da energia na ruptura. Para os autores, a diminuição na resistência à tração é reflexo da pobre adesão entre o polipropileno apolar e a lignina polar.

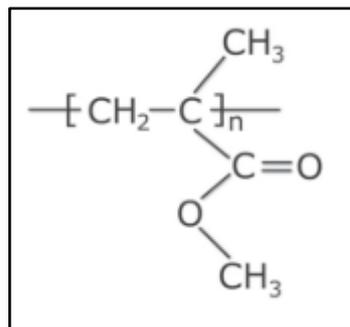
Para contornar este problema, muitos trabalhos em literatura fazem a modificação química da lignina para aumentar sua aplicabilidade em polímeros (GORDOBIL et al., 2014; KABIR et al., 2018; KAI et al., 2016; SAILAJA; DEEPHI, 2010; WANG et al., 2016). Entretanto, este procedimento é dispendioso em termos de tempo e custo, inviabilizando a produção de polímeros reforçados com lignina em escala industrial. Neste contexto, faz-se necessário o desenvolvimento de novas estratégias que facilitem a miscibilidade entre polímero e lignina para, futuramente, possibilitarem o uso de lignina como componente de reforço em sistemas poliméricos em grande escala.

### 3.2 POLI(METACRILATO DE METILA)

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um termoplástico transparente (VILLALOBOS; DEBLING, 2013) e amorfo (MANO; MENDES; 1999) que pertence à família dos compostos acrílicos (ALI; KARIM; BUANG, 2015). A temperatura de transição vítrea do PMMA varia de acordo com sua taticidade. PMMA isotático, atático e sindiotático apresentam temperatura de transição vítrea em torno de 45 °C, 105 °C e 115 °C<sup>1</sup>, respectivamente (O'REILLY et al., 1982). A degradação térmica do PMMA em atmosfera inerte inicia-se em torno de 150 °C (FERRIOL et al., 2003) e sua densidade à temperatura ambiente é de 1,20 g/cm<sup>3</sup>(ALI; KARIM; BUANG, 2015).

O PMMA é um polímero de adição (MANO; MENDES, 1999) que pode ser obtido a partir da polimerização do monômero metacrilato de metila via radical livre (ALI; KARIM; BUANG, 2015). Dado o caráter aleatório da polimerização radicalar, cadeias de PMMA obtidas a partir desta rota sintética apresentam diferentes graus de taticidade (CARVALHO, 2010). O PMMA é um dos poucos polímeros que permite a regeneração do monômero, pois, quando aquecido a altas temperaturas, despolimeriza (CANEVAROLO, 2006). Na Figura 3.5 está ilustrada a unidade de repetição do poli(metacrilato de metila).

Figura 3.5 - Unidade de repetição do poli(metacrilato de metila).



Fonte: IOANNIDES, N. et al. Approaches to mitigate polymer-core loss in plastic optical fibers: A review. **Materials Research Express**, v. 1, n. 3, 032002, 2014.

Quanto à resistência química, o PMMA é resistente a óleos animais, óleos minerais, álcoois em baixas concentrações, parafinas, olefinas, aminas, mono-haletos de alquila, hidrocarbonetos alifáticos e ésteres de cadeia longa (COCCO, 2011). O PMMA sofre forte ataque químico na presença de alguns solventes orgânicos, incluindo acetona, benzeno,

<sup>1</sup> Valores de temperatura reportados originalmente em Kelvin.

clorofórmio, dioxano, acetato de etila, tricloroetano, tolueno (ERIKS, 2018), dimetilformamida (DMF) e tetraidrofurano (THF) (SEVIERLAB, 2018).

Devido à sua excelente transparência, o PMMA é amplamente utilizado na indústria óptica (YANG et al., 2018) como um substituto ao vidro (VILLALOBOS; DEBLING, 2013), podendo ser usado na fabricação de aquários, faróis de automóveis, ringues de hóquei (TELMA, 2012), lentes, refletores e prismas (FABRI, 2006). Em aplicações não rígidas, o PMMA é usado em revestimentos, têxteis, aditivos para fluidos e óleos de engenharia, calafetações e selantes (ODIAN, 2004).

O PMMA também é utilizado em aplicações médicas e odontológicas. Por apresentar baixo custo de obtenção, não toxicidade, fácil processabilidade e boa compatibilidade com ossos, o PMMA é empregado como cimento ósseo em cranioplastia (ALI; KARIM; BUANG, 2015). O PMMA é usado na confecção de diversos equipamentos médicos, como materiais para sutura, implante ortopédico, dispositivo para fixação de fratura, cateteres e tubos de diálise (HACKER; MIKOS, 2011). Na área de odontologia, o PMMA é usado em dentaduras e em materiais de preenchimento dentário (TELMA, 2012).

O PMMA é um material duro e rígido que apresenta excelente estabilidade ultravioleta, baixa absorção de água e excepcionais propriedades de intemperismo ao ar livre (WANG; HWANG; YEH, 2007). Estas características tornam interessante o uso de PMMA como matriz polimérica em compósitos (OLIVEIRA et al., 2017). Entretanto, sua aplicação tem sido limitada devido à sua baixa resistência mecânica e susceptibilidade a riscos (LITTUNEN et al., 2013). Esforços contínuos têm sido realizados para melhorar as propriedades mecânicas do PMMA através da adição de diferentes componentes (OLIVEIRA et al., 2017).

A estabilidade térmica e as propriedades dinâmico-mecânicas do PMMA a altas temperaturas também oferecem limitações ao seu uso (PONDEY et al., 2012). Por ser classificado como um material de queima lenta e por suas propriedades mecânicas sofrerem rápida deterioração com o aumento da temperatura, qualquer melhora nas propriedades térmicas e de flamabilidade do PMMA tem sido desejada (MURPHY, 2001).

Com o intuito de promover melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas do PMMA, pesquisadores têm avaliado o uso de lignina como componente de reforço para este polímero. OLIVEIRA et al. (2017) avaliaram o desempenho termo-oxidativo de filmes de PMMA/lignina preparados por *casting*. Quando comparados com o filme de PMMA puro, os

filmes com 1 % (m/m) e 5 % (m/m) de lignina apresentaram maior temperatura inicial de degradação, maior temperatura *onset* de oxidação e maior módulo de armazenamento. SOYGUN et al. (2013) prepararam compósitos de PMMA reforçados com lignina (1, 3 e 5 % (m/m)). Os compósitos apresentaram maior resistência ao impacto quando comparados com o PMMA puro. Para os autores, a lignina atuou como plastificante na matriz de PMMA.

CIEMNIECKI e GLASSER (1988) prepararam uma mistura de PMMA/lignina através de moldagem por injeção e *casting*. Os autores avaliaram a morfologia e as propriedades mecânicas dos materiais. Para ambos os casos, os materiais apresentaram morfologia de duas fases, sendo mais evidente a separação de fase no material produzido por *casting*. Quando comparados com o PMMA puro, os materiais apresentaram maior módulo de tração, menor resistência à tração e menor tensão na ruptura. A moldagem por injeção resultou no material com as melhores propriedades.

O uso de lignina como componente de reforço em matriz de PMMA requer boa compatibilidade entre a lignina e o polímero sintético. A baixa compatibilidade entre a lignina hidrofílica e o polímero hidrofóbico pode resultar em pobre adesão interfacial, promovendo má dispersão da lignina no polímero e gerando compósitos com propriedades pobres. Entre as técnicas de preparação de compósitos, a polimerização *in situ* tem promovido a melhor dispersão do reforço na matriz polimérica. Deste modo, é interessante investigar o uso da técnica de polimerização *in situ* para a preparação de compósitos de lignina/PMMA.

### 3.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos representam uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos (MANO; MENDES, 1999), constituídos por dois ou mais componentes com propriedades físicas e químicas significativamente diferentes (SAINI, 2015). Quando combinados, as características originais destes componentes são mantidas e o material resultante apresenta características diferentes dos componentes individuais (WANG; ZHENG; ZHENG, 2011). Pelo princípio da ação combinada, melhores propriedades são atingidas ao combinar adequadamente dois ou mais materiais (CALLISTER, 2007).

A estrutura interna dos compósitos é constituída por três fases principais: fase contínua, fase descontínua e interfase. A fase contínua é conhecida como matriz e a fase descontínua, que está dispersa na matriz, é conhecida como reforço. A região compreendida

entre a fase contínua e descontínua é conhecida como interface (WANG; ZHENG; ZHENG, 2011). No caso de compósitos poliméricos, a matriz pode ser constituída por polímeros termoplásticos, termorrígidos ou borrachas (DASTJERDI et al., 2018), enquanto a fase dispersa é composta por cargas orgânicas ou inorgânicas (MANTIA; MORREALE; ISHAK, 2005). Normalmente, a matriz é a fase mais dúctil e menos dura, enquanto o reforço é a fase mais rígida (JOSE et al., 2012).

O uso de cargas orgânicas em compósitos poliméricos tem crescido consideravelmente nos últimos anos devido ao seu baixo custo de obtenção, biodegradabilidade e baixo peso específico quando comparadas com cargas minerais (MANTIA; MORREALE; ISHAK, 2005). Como exemplo, esforços consideráveis têm sido realizados para utilizar a lignina como reforço em matriz polimérica, com a finalidade de desenvolver compósitos de alta performance, com baixo custo de obtenção e que gerem menor impacto ambiental (THAKUR et al., 2014).

Entre os materiais compósitos, os compósitos de matriz polimérica têm apresentado o mais rápido crescimento e têm sido o mais amplamente utilizado devido às suas características inerentes (WANG; ZHENG; ZHENG, 2011). Os compósitos poliméricos têm sido utilizados cada vez mais em aplicações técnicas, especialmente quando se requer baixa densidade, alta resistência e rigidez (FRIEDRICH; REINICKE, 1993). Nos últimos anos, os compósitos poliméricos têm sido utilizados em diversos setores de engenharia, incluindo o setor automotivo, aeroespacial e construção (BARARI; PILLAI, 2017).

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são fatores cruciais para suas aplicações práticas (MIKITAIEV; YANOVSKII; KOZLOV, 2015). No caso dos compósitos poliméricos, as propriedades mecânicas dependem do tamanho, da forma e da razão de aspecto das partículas de reforço, assim como também dependem da dispersão das partículas na matriz (AHMED; JONES, 1990) e da adesão interfacial entre o reforço e a matriz (SHAH et al., 2018). Para partículas não esféricas, o grau de orientação em relação à aplicação de tensão também interfere nas propriedades mecânicas do compósito (AHMED; JONES, 1990).

A incompatibilidade entre reforços hidrofílicos e polímeros hidrofóbicos pode resultar em pobre adesão interfacial entre reforço e matriz. A pobre adesão interfacial resulta na má dispersão do reforço na matriz e compromete as propriedades do compósito (OLIVEIRA; MACHADO, 2013). Quando as partículas de reforço se aglomeram, a

resistência mecânica do material decai (SHAH et al., 2018). A resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuem com o decréscimo da qualidade de dispersão do reforço no compósito (MILLS et al., 2005). Para obter compósitos com boa performance mecânica, é necessário que as partículas de reforço estejam dispersas homogeneamente na matriz (WANG; ZHENG; ZHENG, 2011).

A técnica empregada para a preparação de compósitos afeta fortemente suas características estruturais (NGUYEN., 2013). Diferentes técnicas de dispersão, tal como polimerização *in situ* e *blending*, podem ser empregadas para incorporar reforços em matrizes poliméricas. No processo de polimerização *in situ*, o monômero é polimerizado na presença do reforço (SAINI, 2015). A polimerização pode ser realizada em massa, suspensão, dispersão, solução, emulsão (DASTJERDI; CRANSTON; DUBÉ, 2017) e miniemulsão (DASTJERDI et al., 2018). No processo *blending*, o reforço é adicionado através de mistura direta ao polímero já pronto. O polímero pode estar na forma de látex (dispersão coloidal de partículas poliméricas em água), dissolvido em solvente (DASTJERDI et al., 2018) ou fundido (WANG et al., 2013).

*Blending* é a técnica mais simples para preparação de compósitos e pode ser aplicada para qualquer tipo de reforço (WANG et al., 2013). A polimerização *in situ*, por sua vez, permite uma melhor dispersão do reforço na matriz, dado que esta técnica não apresenta problemas relacionados com a viscosidade da solução (DASTJERDI; CRANSTON; DUBÉ, 2017). Deste modo, a polimerização *in situ* pode ser uma boa estratégia para evitar a aglomeração e facilitar a dispersão das partículas de reforço na matriz polimérica, possibilitando uma melhor interação entre reforço e matriz.

### **3.4 POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE**

A polimerização via radical livre é uma reação em cadeia empregada industrialmente para a síntese de diversos materiais poliméricos. Esta rota sintética apresenta caráter exotérmico (SANTOS; GUERRA; CRUZ, 2013) e resulta na formação de polímeros com massa molar da ordem de  $10^5$  (MANO; MENDES, 1999). O mecanismo da polimerização via radical livre envolve três etapas principais: iniciação, propagação e terminação.

Na etapa de iniciação, ocorre a formação dos radicais primários. Normalmente, os radicais primários são originados a partir da decomposição térmica de iniciadores ( $I$ ) termicamente instáveis (Eq. 3.1) (CANEVAROLO, 2006), como o iniciador organossolúvel azobis(isobutironitrila) (AIBN). Assim que formados, os radicais primários ( $R^\bullet$ ) reagem com as primeiras moléculas de monômero ( $M$ ), dando origem a radicais livres com uma unidade monomérica ( $RM_1^\bullet$ ) (Eq. 3.2).



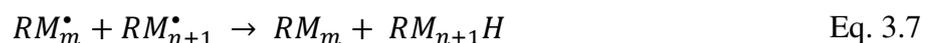
Na etapa de propagação, novas moléculas de monômero são adicionadas sucessivamente aos radicais livres (Eq. 3.3 – 3.5). Nesta etapa, a cadeia polimérica cresce a uma velocidade muito alta (CANEVAROLO, 2006) até ocorrer a terminação da reação.



⋮



Na etapa de terminação, o crescimento das cadeias poliméricas é interrompido a partir de duas reações principais: combinação (Eq. 3.6) e desproporcionamento (Eq. 3.7). Na terminação por combinação, dois radicais reagem entre si dando origem a uma única molécula de polímero. Na terminação por desproporcionamento, um átomo de hidrogênio é transferido de um radical para outro radical em crescimento, dando origem a duas moléculas de polímero.



A presença de inibidores ou retardadores afetam a velocidade de reação da polimerização via radical livre. Os inibidores impedem completamente a reação de polimerização durante o período de indução. Após este período, a reação se inicia e prossegue normalmente. Os retardadores reduzem a taxa de polimerização e diminuem a conversão do

monômero em polímero. Os retardadores não afetam a velocidade inicial de reação, apenas interferem no crescimento e na terminação das cadeias poliméricas (MANO; MENDES, 1999).

### 3.5 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Um sistema de polimerização em miniemulsão é constituído por pequenas gotas de monômero dispersas em água. Estas gotas são estabilizadas contra o fenómeno de Envelhecimento de Ostwald e contra coagulação através do uso de co-estabilizante e surfactante, respectivamente (ANDERSON; DANIELS, 2003). Um sistema típico de polimerização em miniemulsão contém água, monômero, co-estabilizante, surfactante e iniciador (ASUA, 2002).

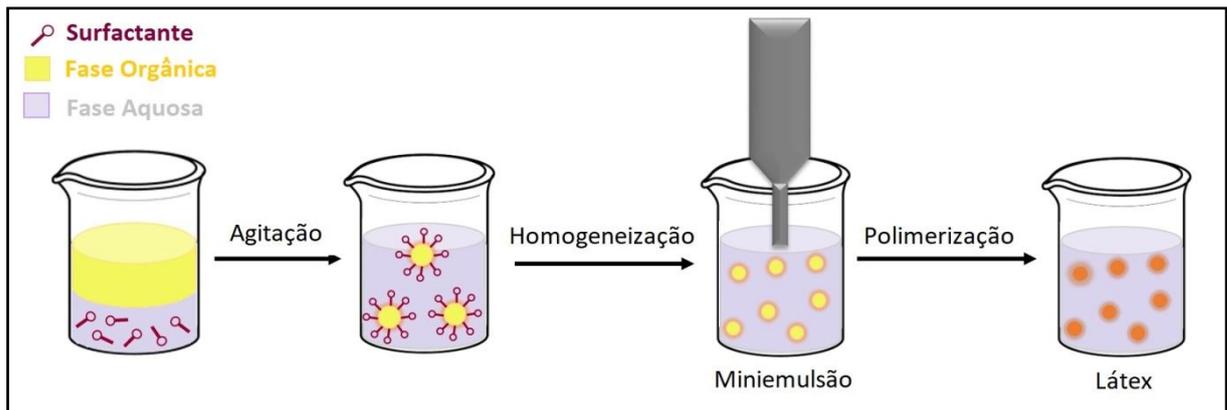
As miniemulsões normalmente são preparadas com monômeros que apresentam solubilidade limitada em água, tal como estireno, metacrilato de metila e acrilato de butila (ANDERSON; DANIELS, 2003). O hexadecano e o álcool cetílico são os co-estabilizantes mais utilizados em publicações (ASUA, 2002). Nas miniemulsões, a concentração do surfactante é inferior à concentração micelar crítica (CMC) (OLIVEIRA; NELE; PINTO, 2013). Iniciadores hidrossolúveis e organossolúveis podem ser utilizados em sistemas de polimerização em miniemulsão (ODIAN, 2004).

Para preparar um sistema de miniemulsão, inicialmente o surfactante é dissolvido na água e o co-estabilizante é dissolvido no monômero. Neste sistema, pode-se utilizar iniciadores hidrossolúveis ou organossolúveis. Iniciadores hidrossolúveis são dissolvidos na água enquanto os organossolúveis são dissolvidos no monômero. Posteriormente, a fase aquosa e a fase orgânica são misturadas sob agitação e, então, são homogeneizadas (ASUA, 2002) com auxílio de equipamentos de alto cisalhamento (BRESOLIN, 2013), tais como sonificadores, dispersores mecânicos de alta velocidade e emulsificadores de alta pressão (REIS, 2011). Após a homogeneização, são obtidas gotas de monômeros com diâmetros que variam entre 50 – 500 nm e com distribuição de tamanhos bastante homogênea (OLIVEIRA; NELE; PINTO, 2013).

Na polimerização em miniemulsão, a formação de partículas ocorre predominantemente pelo mecanismo de nucleação das gotas. Neste sistema, a polimerização ocorre dentro das gotas de monômero (OLIVEIRA; NELE; PINTO, 2013), que agem como

nano-reatores independentes (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002). No final da polimerização, as gotas de monômero se tornam partículas de polímeros. Em um sistema ideal, o tamanho final das partículas poliméricas é similar ao tamanho das gotas de monômeros iniciais (LANDFESTER et al., 1999). Na Figura 3.6 está ilustrado o processo de polimerização em miniemulsão.

Figura 3.6 - Representação esquemática do processo de polimerização em miniemulsão.



Fonte: Adaptado de Polloni, A. E., et al. Ultrasound assisted miniemulsion polymerization to prepare poly (urea-urethane) nanoparticles. **Polímeros**.v. 28, n.2, p. 155-160, 2018.

Quando comparada com a polimerização em emulsão convencional, a polimerização em miniemulsão apresenta algumas vantagens. A principal vantagem é a facilidade que esta técnica oferece para a adição de qualquer tipo de carga (orgânica ou inorgânica) ao polímero de interesse (OUZINEB et al., 2006). Outras vantagens incluem: possibilidade de incorporação de monômeros altamente insolúveis em água, obtenção de látexes mais estáveis e com alto teor de sólidos e melhor controle sobre o tamanho das partículas finais de polímero.

### 3.6 ESTADO DA ARTE

Para verificar o estado da arte do tema abordado neste projeto de mestrado, o banco de dados do Web of Science foi consultado. Neste banco, foi encontrado apenas um trabalho que aborda o uso da polimerização *in situ* para a incorporação de lignina sem modificação de superfície em matriz polimérica. Neste trabalho, os autores MESSMER, GUERRINI e OLIVEIRA (2017) copolimerizaram estireno com acrilato de n-butila e ácido metacrílico na presença de lignina sem prévia modificação de superfície. Segundo os autores,

as condições experimentais aplicadas no trabalho não foram ideais para a incorporação da lignina, resultando em baixa conversão de polimerização.

Embora o banco de dados do Web of Science não contenha trabalhos que utilizam a polimerização *in situ* para a produção de compósitos de PMMA/lignina, este banco de dados contém alguns trabalhos que descrevem a preparação destes compósitos a partir de outras técnicas. CIEMNIECKI e GLASSER (1988) prepararam uma mistura de PMMA/lignina através de moldagem por injeção e *casting*. Os autores avaliaram a morfologia e as propriedades mecânicas dos materiais. Para ambos os casos, os materiais apresentaram morfologia de duas fases, sendo mais evidente a separação de fase no material produzido por *casting*. Quando comparados com o PMMA puro, os materiais apresentaram maior módulo de tração, menor resistência à tração e menor tensão na ruptura. A moldagem por injeção resultou no material com as melhores propriedades. SOYGUN et al. (2013) prepararam compósitos de PMMA reforçados com lignina (1, 3 e 5 % (m/m)) adicionando os componentes em um molde que foi pressurizado e aquecido a 70 °C. Os compósitos apresentaram maior resistência ao impacto quando comparados com o PMMA puro. Para os autores, a lignina atuou como plastificante na matriz de PMMA. OLIVEIRA et al. (2017) avaliaram o desempenho termo-oxidativo de filmes de PMMA/lignina preparados por *casting* utilizando lignina esterificada. Quando comparados com o filme de PMMA puro, os filmes com 1 % (m/m) e 5 % (m/m) de lignina apresentaram maior temperatura inicial de degradação, maior temperatura *onset* de oxidação e maior módulo de armazenamento.

Em 2019, AVELINO et al. preparam via *casting* filmes de PMMA reforçados com lignina obtida de casca de coco. Segundo os autores, a adição de lignina na matriz de PMMA resultou em melhores desempenhos térmicos e estabilidade termo-oxidativa. Em um trabalho recente, os autores ALIPOORMAZANDARANI e FATEHI (2020) modificaram a superfície da lignina com metacrilato de metila a partir da polimerização via radical livre. O composto lignina-metacrilato de metila apresentou melhoras significativas na resistência térmica e na absorção ultra-violeta quando comparado com os componentes individuais.

Alguns trabalhos recentes têm avaliado o uso da miniemulsão para a preparação de nanotransportadores de lignina. BECKERS, PEIL e WURM (2020) prepararam via miniemulsão dispersões aquosas estáveis de nanotransportadores de lignina sulfonada carregados com fungicidas. Para preparar estas dispersões, inicialmente os autores modificaram a superfície da lignina adicionando grupos metacrilatos em sua estrutura e, a seguir, dissolveram a lignina em uma miniemulsão. Devido ao caráter anfifílico desta lignina,

a mesma permaneceu na interface das gotículas por cross-linking. Segundo os autores, a lignina sulfonada apresentou potencial para ser utilizada como matéria prima em sistemas de distribuição de fungicidas utilizados para proteger as plantas. MACHADO et al. (2020) avaliaram o uso de lignina Kraft previamente esterificada com anidrido metacrílico na preparação de nanotransportadores de fungicidas. Os nanotransportadores carregados com fungicidas foram preparados por polimerização em miniemulsão, seguido da evaporação do solvente. Os autores atingiram uma alta eficiência de encapsulação, variando entre 70 – 99 %.

Até o momento, não foi publicado nenhum trabalho que utiliza a técnica de polimerização *in situ* via miniemulsão para a preparação de compósitos de PMMA/lignina. Portanto, este trabalho de mestrado apresenta um diferencial em relação à literatura consultada, que contém apenas trabalhos que preparam compósitos de PMMA/lignina a partir de outras técnicas de produção de compósitos ou que utilizam a polimerização *in situ* apenas para sintetizar nanotransportadores de lignina.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na síntese do poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina (polímero branco) e com adição de lignina (compósito) estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Lista de materiais utilizados na síntese do polímero branco e dos compósitos.

Material	Nome Comercial	Fornecedor	Pureza
<b>Co-estabilizante</b> - Hexadecano (HD)	H6703	Sigma-Aldrich	99%
<b>Iniciador</b> - Azobis(isobutironitrila) (AIBN)	714887	Sigma-Aldrich	0.2 M/Tolueno
<b>Carga orgânica</b> - Lignina Kraft (folhosas)	NewPro-PF103	Suzano	95%
<b>Carga orgânica</b> - Lignosulfonato de sódio (coníferas)	Vixilex SDX	Melbar	Não informado
<b>Monômero</b> - Metacrilato de Metila (MMA)	M55909	Sigma-Aldrich	99%
<b>Surfactante</b> - Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	113760	Merck	99 %

A Figura 4.1 ilustra a lignina Kraft e o lignosulfonato utilizados neste projeto de pesquisa.

Figura 4.1 - Amostras representativas da lignina Kraft e do lignosulfonato utilizadas neste projeto de pesquisa.



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT E DO LIGNOSULFONATO

### 4.2.1 Teor de Umidade e Cinzas

Para determinar o teor de umidade, aproximadamente 2 g de lignina foram secos em estufa a 105 °C durante 20 h. Para determinar o teor de cinzas, aproximadamente 0,5 g de lignina foram queimados em mufla a 900 °C durante 4 h. Estes procedimentos foram realizados de acordo com o trabalho de IBRAHIM et al. (2011). O teor de cinzas foi calculado considerando a massa de lignina isenta de umidade, conforme descrito na Eq. 4.1.

$$\text{Teor de Cinzas (\%)} = \frac{A}{(1 - 0,01 * B) * C} * 100 \quad \text{Eq. 4.1}$$

Onde A = massa de cinzas (g), B = teor de umidade (%), C = massa inicial de lignina (g).

### 4.2.2 Teor de Lignina (Método Klason)

Em um tubo de ensaio, foram adicionados 300 mg de lignina e 3 mL de ácido sulfúrico 72 % (m/m). A mistura reacional foi aquecida a 30 °C durante 1 h. Posteriormente, o conteúdo do tubo de ensaio foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL. Ao erlenmeyer, foram adicionados 79 mL de água destilada. A seguir, a mistura foi aquecida a 125 °C durante 1 h utilizando o aparato experimental ilustrado na Figura 4.2. O produto reacional foi resfriado e filtrado utilizando um cadinho de filtro de vidro sinterizado de porosidade 3. O material retido no cadinho foi seco em estufa a 105 °C até que não houvesse mais variação de massa. O material foi pesado para determinação do teor de lignina Klason. O teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico foi determinado a partir da leitura de absorbância do hidrolisado a 205 nm usando um espectrofotômetro (DU-640, Beckman, EUA). Para este comprimento de onda, foi adotado como padrão o valor de absorvidade da lignina solúvel de 105 L/g.cm. Este procedimento foi realizado de acordo com o trabalho de FERRAZ et al. (2000).

Figura 4.2 - Aparato experimental utilizado na determinação do teor de lignina (método Klason).



### 4.2.3 Picnometria à Gás Hélio

Em um frasco de alumínio de 12 mL, foram adicionados aproximadamente 3 g de lignina. A seguir, o frasco foi levado ao equipamento AccuPyc 1330 V2.02 2399 para medição da densidade real a 23 °C. Foram realizadas 20 purgas e 10 corridas. A pressão de enchimento aplicada na purga e na corrida foi de 19,5 psig. Foi utilizada a taxa de equilíbrio de 0,050 psig/min. As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ-Unicamp).

### 4.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

#### 4.2.4.1 Temperatura de Transição Vítea

A temperatura de transição vítrea da lignina foi determinada a partir da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), obedecendo à norma ASTM D3418-15. Aproximadamente 5,5 mg e 8,4 mg de lignina Kraft e lignosulfonato, respectivamente, foram

pesados em cadinhos de alumínio não hermético. As amostras foram submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento, em atmosfera inerte, sob fluxo constante de 50 mL/min.

No primeiro ciclo de aquecimento, a lignina Kraft foi aquecida de 25 °C a 200 °C a taxa de 20 °C/min. A lignina Kraft foi mantida a 200 °C durante 5 min. No ciclo de resfriamento, a lignina Kraft foi resfriada de 200 °C a -30 °C a taxa de 20 °C/min. A lignina Kraft foi mantida a -30 °C durante 3 min. No segundo ciclo de aquecimento, a lignina Kraft foi aquecida de 0 °C a 200 °C a taxa de 20 °C/min. A análise foi realizada em um equipamento DSC-2920 MODULATED DSC, *TA Instruments*, no laboratório Central Analítica (CA/IQ-Unicamp).

No primeiro ciclo de aquecimento, o lignosulfonato foi aquecido de 25 °C a 200 °C a taxa de 10 °C/min. O lignosulfonato foi mantido a 200 °C durante 5 min. No ciclo de resfriamento, o lignosulfonato foi resfriado de 200 °C a 0 °C a taxa de 20 °C/min. O lignosulfonato foi mantido a 0 °C durante 5 min. No segundo ciclo de aquecimento, o lignosulfonato foi aquecido de 0 °C a 200 °C a taxa de 10 °C/min. A análise foi realizada em um equipamento METTLER TOLEDO DSC1 no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ-Unicamp). É importante destacar que foi empregado uma taxa de resfriamento superior à taxa de aquecimento para otimizar o tempo da análise.

Para a lignina Kraft, foi necessário adotar a taxa de aquecimento de 20 °C/min, pois não foi possível identificar sua temperatura de transição vítrea aplicando uma taxa de 10 °C/min. Conforme descrito na norma ASTM D3418-15, a temperatura de transição vítrea é mais pronunciada ao utilizar maiores taxas de aquecimento.

#### **4.2.4.2 Temperatura de Oxidação Induzida**

A temperatura de oxidação induzida da lignina foi determinada a partir da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Aproximadamente 7,5 mg e 7,3 mg de lignina Kraft e lignosulfonato, respectivamente, foram pesados em cadinhos de alumínio não hermético. Para a lignina Kraft, o experimento foi realizado na faixa de temperatura de 30 °C a 500 °C e para o lignosulfonato, na faixa de 30 °C a 320 °C. Estas faixas de temperaturas foram determinadas considerando a resistência à oxidação destas ligninas. Como o lignosulfonato apresenta uma menor resistência, o ensaio foi realizado em uma menor faixa de temperatura. Os experimentos foram conduzidos com taxa de aquecimento de 10 °C/min,

sob atmosfera oxidante (O<sub>2</sub>) com fluxo de 50 mL/min. As análises foram realizadas em um equipamento METTLER TOLEDO DSC1 no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ-Unicamp).

#### **4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada obedecendo à norma ASTM E1131-08. Aproximadamente 6,6 mg e 10,0 mg de lignina Kraft e lignosulfonato, respectivamente, foram acondicionados em cadinho de alumínio. A curva termogravimétrica foi obtida da temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, em atmosfera inerte. A análise da lignina Kraft foi realizada em um equipamento TGA 2910 – TA Instruments no laboratório Central Analítica (CA/IQ-Unicamp). A análise do lignosulfonato foi realizada em um equipamento METTLER TOLEDO TGA/DSC1 no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ-Unicamp) .

#### **4.2.6 Espectroscopia de Infravermelho (médio) com Transformada de Fourier**

A espectroscopia foi realizada na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) entre 4.000 cm<sup>-1</sup> a 450 cm<sup>-1</sup>. A análise da lignina Kraft foi realizada em um equipamento Cary 630 – FTIR Spectrometer – Agilent utilizando acessório para refletância total atenuada (ATR). A análise do lignosulfonato foi conduzida em um equipamento Thermo Scientific – Nicolet 6700 utilizando o acessório SNAP-IN BASEPLATE (método KBr). A análise da lignina Kraft foi realizada no laboratório Central Analítica (CA/IQ-Unicamp), enquanto a análise do lignosulfonato foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ-Unicamp).

#### **4.2.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional (HSQC NMR)**

As análises de HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) da lignina Kraft e do lignosulfonato foram realizadas de acordo com as condições experimentais descritas na Tabela 4.2. As análises foram conduzidas no Laboratório Nacional de Biociências (LNBio/CNPEM). Os espectros foram processados no software MestreNova.

Tabela 4.2 - Condições experimentais das análises de HSQC da lignina Kraft e do lignosulfonato.

Parâmetro	Lignina Kraft	Lignosulfonato
Tipo de espectro	HSQC	HSQC
Espectrômetro	Agilent DD2	Inova
Solvente	DMSO-d6	D <sub>2</sub> O
Referência	TMS 1% (v/v)	TMSP (0.5mM)
Frequência do campo para <sup>1</sup> H	500 MHz	600 MHz
Frequência do campo para <sup>13</sup> C	125 MHz	150 MHz
Tempo de aquisição	0,1278 s	0,1070 s
Número de pontos	2048	2048
Janela espectral para <sup>1</sup> H	8012,8 Hz	9598,1Hz
Janela espectral para <sup>13</sup> C	25133,5 Hz	30165,9 Hz
Número de incrementos	256	512
Tempo de espera	1,5 s	2,0 s
Largura do pulso de <sup>1</sup> H	6,80 µs	7,00 µ
Largura do pulso de <sup>13</sup> C	24,9 µs	20,8 µs
Número de transientes	64	36
Número de pontos utilizados na transformada de Fourier para <sup>1</sup> H	4096	4096
Número de pontos utilizados na transformada de Fourier para <sup>13</sup> C	2048	2048
Alargamento da linha	0,5 – 1,0 Hz	0,5 – 1,0 Hz
Temperatura	25°C	25°C
Resolução digital para <sup>1</sup> H	7,81 s <sup>-1</sup>	9,35 s <sup>-1</sup>
Resolução digital para <sup>13</sup> C	196 s <sup>-1</sup>	118 s <sup>-1</sup>

### 4.3 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO VIA RADICAL LIVRE

#### 4.3.1 Lavagem do monômero metacrilato de metila

Para remover o inibidor mequinol (MEHQ) adicionado ao monômero pelo fabricante, em um béquer de 100 mL foram adicionados 75 mL de água destilada e 7,5 g de hidróxido de sódio para preparar uma solução de hidróxido de sódio 10%. Esta mistura foi agitada lentamente com auxílio de uma bagueta até completa solubilização do hidróxido de sódio.

Em um funil de separação de 500 mL, foram adicionados 250 mL do monômero metacrilato de metila. Ao funil de separação, foram adicionados 25 mL da solução de hidróxido de sódio supracitada. O funil foi agitado durante 3 min. No início da agitação, foi necessário abrir cuidadosamente a válvula do funil para liberar os gases internos e aliviar a pressão. Após a agitação, a mistura foi mantida em repouso durante 2 min e, então, a fase aquosa foi removida do funil (Figura 4.3). Este procedimento foi realizado três vezes, sendo que, na terceira vez, a mistura foi mantida em repouso durante 5 min. A seguir, o monômero foi lavado com água destilada, seguindo o mesmo procedimento adotado para a lavagem com hidróxido de sódio 10%.

Após a remoção do inibidor, o monômero foi transferido do funil de separação para um frasco reagente graduado contendo cloreto de cálcio em grânulos. O frasco foi revestido por papel alumínio e armazenado na geladeira.

Figura 4.3 - Aparato experimental utilizado no processo de lavagem do monômero.



### 4.3.2 Síntese do poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina

Para sintetizar o polímero branco, sem adição de lignina, 0,45 g do surfactante SDS e 180 g de água destilada foram adicionados em um béquer de 500 mL. A seguir, esta mistura foi agitada com auxílio de um agitador magnético (IKA / C-MAG HS 7) até completa solubilização do SDS. Em um béquer de 80 mL, foram adicionados 45 g do monômero metacrilato de metila, 1,1730 g do iniciador AIBN e 2,7 g do co-estabilizante HD. Esta mistura foi agitada com auxílio de um agitador magnético durante 10 minutos. Posteriormente, com auxílio de um funil de separação e sob agitação magnética constante, esta mistura foi transferida lentamente para o béquer contendo SDS e água destilada (Figura 4.4). Após a transferência, a agitação foi mantida por 10 minutos. A seguir, a mistura foi homogeneizada a 80 bar com auxílio de um homogeneizador de alta pressão (GEA Niro Soavi / Panda Plus 2000) para a obtenção da miniemulsão.

Figura 4.4 - Aparato experimental utilizado na preparação da miniemulsão.



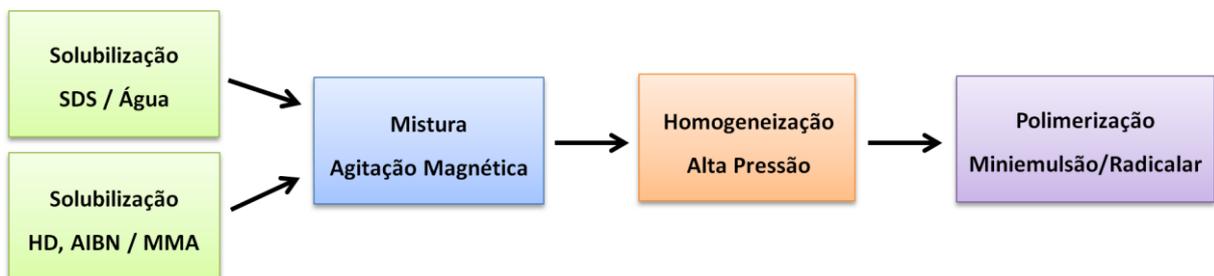
Posteriormente, a miniemulsão foi transferida para um reator de vidro encamisado de 250 mL acoplado a um condensador (Figura 4.5) e, então, a polimerização foi iniciada. A reação foi realizada a temperatura de 70 °C sob agitação de 100 rpm e atmosfera de nitrogênio. Durante a reação, foram retiradas amostras em tempos pré-estabelecidos para a posterior determinação do perfil de conversão. Após 1h, a reação foi interrompida e o produto reacional (látex) foi seco em estufa a vácuo a temperatura de 50 °C.

Figura 4.5 - Aparato experimental utilizado para a síntese em miniemulsão.



A Figura 4.6 ilustra o fluxograma referente ao procedimento experimental da síntese do polímero branco.

Figura 4.6 - Fluxograma referente à síntese do poli(metacrilato de metila) branco.

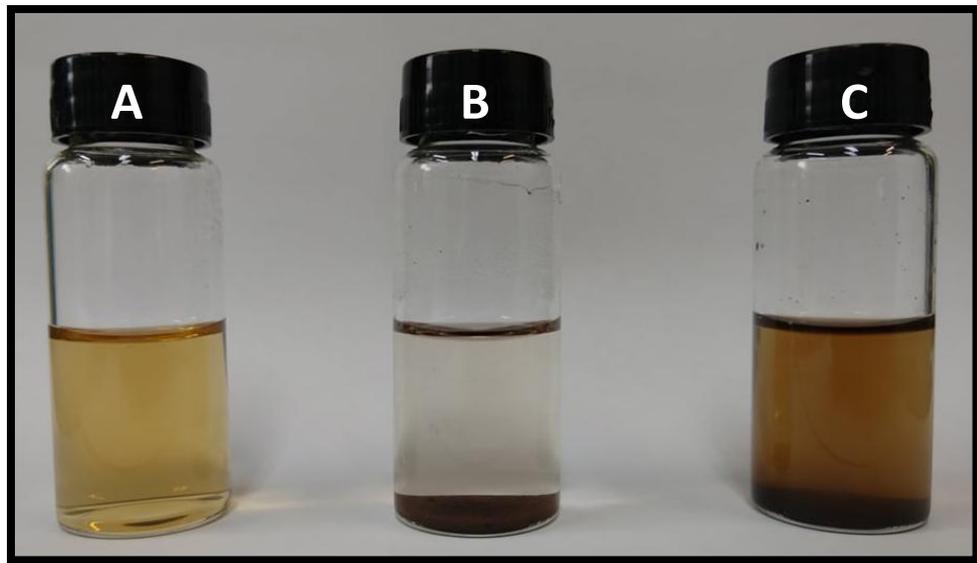


#### 4.3.3 Síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignina via polimerização *in situ*

Para sintetizar os compósitos de poli(metacrilato de metila)/Lignina Kraft e poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato via polimerização *in situ*, 0,2260 g de lignina foram dissolvidos em 40 g de água destilada. Para a lignina Kraft, foi necessário adicionar 0,36 g de bicarbonato de sódio na água destilada, dado que esta lignina técnica apresenta melhor solubilidade em pH básico. Como o bicarbonato de sódio já é utilizado em sistemas de

emulsão e miniemulsão para melhorar a estabilidade dos mesmos, este composto foi escolhido para ajustar o pH da solução de lignina. Para o lignosulfonato, não foi necessário acrescentar o bicarbonato de sódio, pois o lignosulfonato apresenta alta solubilidade em pH neutro devido à fragmentação e a introdução de grupos sulfonatos em sua estrutura. A Figura 4.7 ilustra o teste de solubilidade do lignosulfonato e da lignina Kraft em pH neutro. Esta figura também ilustra o teste de solubilidade da lignina Kraft em meio alcalino.

Figura 4.7 - Teste de solubilidade em água destilada: lignosulfonato em pH neutro (A), lignina Kraft em pH neutro (B) e lignina Kraft em pH alcalino (pH = 8) (C).

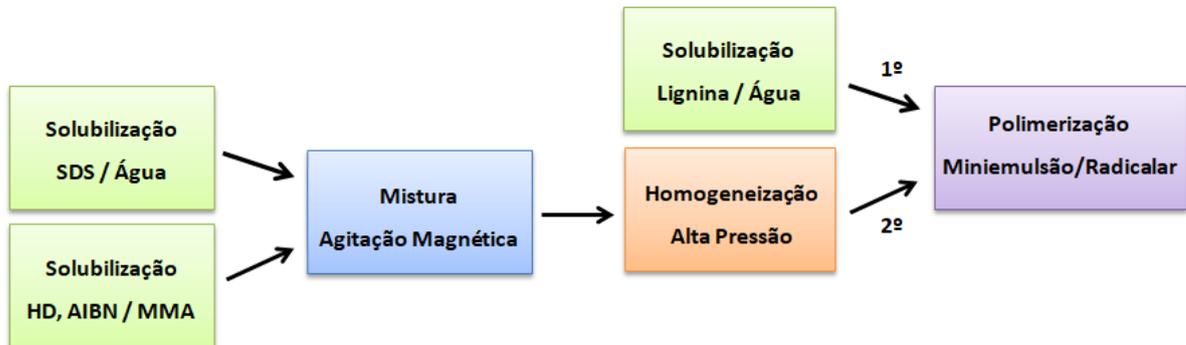


Após a preparação da solução de lignina supracitada, o mesmo procedimento utilizado para síntese do polímero branco, que está descrito no item 4.3.2, foi realizado. Entretanto, pequenas modificações foram introduzidas neste procedimento. Na preparação da fase aquosa, a massa de água destilada utilizada para a solubilização do SDS foi reduzida para 140 g. Para adicionar a solução de lignina na polimerização *in situ*, duas abordagens foram utilizadas:

#### A) Adição de lignina antes do início da polimerização

A solução de lignina dispersa em 40g de água foi adicionada ao reator sob agitação constante antes da adição da miniemulsão. Após 10 min de agitação da solução de lignina, a miniemulsão também foi adicionada ao reator. A Figura 4.8 ilustra o fluxograma referente a esta metodologia.

Figura 4.8 - Fluxograma referente à síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignina antes do início da polimerização.



#### B) Adição de lignina após o início da polimerização

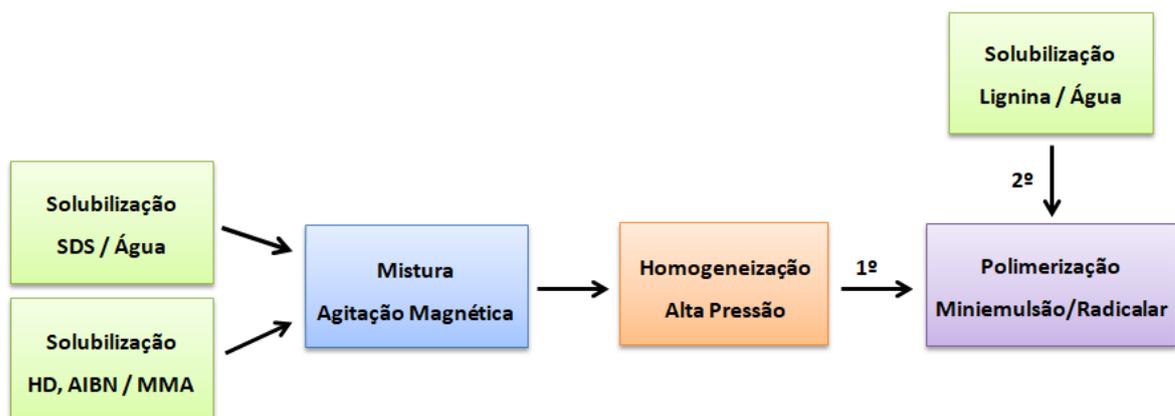
A solução de lignina foi adicionada ao reator seguindo dois métodos diferentes:

Método 1: o volume de solução de lignina foi fracionado em quatro partes iguais e, então, foi adicionado ao reator nos seguintes tempos de reação: 0, 20, 40 e 60 min.

Método 2: a solução de lignina foi adicionada completamente ao reator após 10 min de reação.

A Figura 4.9 ilustra o fluxograma referente ao procedimento experimental para síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignina após o início da polimerização.

Figura 4.9 - Fluxograma referente à síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignina após o início da polimerização.



#### 4.3.4 Síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignosulfonato via mistura direta

Para sintetizar os compósitos de poli(metacrilato de metila) reforçados com lignosulfonato via mistura direta, foram adicionados 0,0215 g de lignina a 20,0446 g de látex do polímero branco, previamente sintetizado conforme o item 4.3.2. Posteriormente, o látex contendo partículas de lignina foi agitado com auxílio de um agitador mecânico (Fisatom / 713) até completa homogeneização de seus componentes. Conforme será discutido no item 5.2.2.3, optou-se por preparar compósitos via mistura direta apenas com lignosulfonato devido aos resultados de conversão obtidos para as polimerizações em miniemulsão.

#### 4.3.5 Análise gravimétrica

Durante a reação de polimerização, alíquotas de aproximadamente 2 mL foram retiradas do reator para determinação do perfil de conversão. As alíquotas foram retiradas em duplicata nos seguintes intervalos de tempo: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Após serem retiradas do reator, cada alíquota foi transferida para uma placa de petri e o conjunto foi pesado. As placas de petri foram pesadas e identificadas previamente. Posteriormente, as alíquotas foram secas em estufa a vácuo à temperatura de 50 °C. Após completa evaporação da água, as placas de petri foram retiradas da estufa e pesadas. A conversão foi calculada a partir da Eq. 8.

$$X = \frac{m_s - m_a * (x_{SDS} + x_{Lignina} + x_{NaHCO_3} + x_{HD} + x_{AIBN})}{m_a * x_{MMA}} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde  $m_s$  = massa de sólidos presentes na placa de petri após evaporação da água,  $m_a$  = massa da alíquota retirada do reator e  $x_i$  = fração mássica do componente  $i$  presente na miniemulsão antes da polimerização.

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO PMMA E DOS COMPÓSITOS PMMA/LIGNOSULFONATO

Nesta seção, serão descritas as análises de caracterização realizadas com o polímero branco (PMMA) e com os compósitos PMMA/lignosulfonato. As análises foram realizadas com o compósito preparado via polimerização *in situ* e com o compósito preparado via mistura direta.

### 4.4.1 Picnometria à Gás Hélio

Em um frasco de alumínio de 12 mL, foram adicionados aproximadamente 4,6 g de poli(metacrilato de metila). A seguir, o frasco foi levado ao equipamento AccuPyc 1330 V2.02 2399 para medição da densidade real a 23 °C. Foram realizadas 20 purgas e 10 corridas. A pressão de enchimento aplicada na purga e na corrida foi de 19,5 psig. Foi utilizada a taxa de equilíbrio de 0,0050 psig/min. A análise foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ-Unicamp).

### 4.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

#### 4.4.2.1 Temperatura de Transição Vítre

A temperatura de transição vítrea do poli(metacrilato de metila) e dos compósitos poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato foi determinada a partir da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), obedecendo à norma ASTM D3418-15. Aproximadamente 8,5 mg do polímero branco e dos compósitos foram pesados em cadinhos de alumínio não hermético. As amostras foram submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento, em atmosfera inerte, sob fluxo constante de 50 mL/min de N<sub>2</sub>. No primeiro ciclo de aquecimento, as amostras foram aquecidas de 25 °C a 200 °C a taxa de 10 °C/min. As amostras foram mantidas a 200 °C durante 5 min. No ciclo de resfriamento, as amostras foram resfriadas de 200 °C a 0 °C a taxa de 20 °C/min. As amostras foram mantidas a 0 °C durante 5 min. No segundo ciclo de aquecimento, as amostras foram aquecidas de 0 °C a 200 °C a taxa de 10 °C/min. As análises foram conduzidas em um equipamento METTLER TOLEDO DSC1 no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ-Unicamp).

#### 4.4.2 Temperatura de Oxidação Induzida

A temperatura de oxidação induzida do poli(metacrilato de metila) e do poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato foi determinada a partir da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Aproximadamente 7,5 mg do polímero branco e dos compósitos foram pesados em cadinhos de alumínio não hermético. O experimento foi realizado na faixa de temperatura de 30 a 320 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera oxidante (O<sub>2</sub>) com fluxo de 50 mL/min. As análises foram conduzidas em um equipamento METTLER TOLEDO DSC1 no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ-Unicamp).

#### 4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada obedecendo à norma ASTM E1131-08. Para esta análise, aproximadamente 10,0 mg de poli(metacrilato de metila) e poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato foram acondicionados em cadinho de alumínio. A curva termogravimétrica foi obtida da temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, em atmosfera inerte. As análises foram conduzidas em um equipamento METTLER TOLEDO TGA/DSC1 no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ-Unicamp).

#### 4.4.4 Crio-Microscopia (Cryo-EM)

A morfologia do poli(metacrilato de metila) e do poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato foi analisada a partir da técnica de crio-microscopia. Em uma grade de cobre de 300 mesh revestida com carbono, aplicou-se uma corrente de 25 mA durante 50 s para melhorar a molhabilidade do carbono. Nesta grade, aplicou-se 3 µL da miniemulsão diluída na proporção 1:5 e removeu-se o excesso de amostra utilizando papel filtro. A seguir, a grade foi mergulhada em etano líquido a -196 °C e foi transferida para um porta amostra contendo N<sub>2</sub> líquido. Posteriormente, as amostras foram analisadas em um microscópio JEM-1400 Plus (JEOL, EUA), usando alta tensão de 120 kV. A análise foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM). Para determinar o diâmetro de partícula, utilizou-se o software ImageJ e considerou-se as partículas esferas perfeitas. O diâmetro

equivalente numérico médio ( $\bar{D}_n$ ) e o diâmetro equivalente ponderal médio ( $\bar{D}_w$ ), assim como o índice de polidispersão ( $P_N$ ), foram determinados a partir da Eq. 10, Eq. 11 e Eq. 11, respectivamente, conforme o trabalho de DURRIEU et al. (2004).

$$\bar{D}_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad \text{Eq. 9}$$

$$\bar{D}_w = \frac{\sum N_i D_i^4}{\sum N_i D_i^3} \quad \text{Eq. 10}$$

$$P_N = \frac{D_w}{D_n} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde  $N_i$  = número de partículas e  $D_i$  = diâmetro de partícula.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT E DO LIGNOSULFONATO

#### 5.1.1 Teor de Umidade e Cinzas

O teor de umidade e cinzas da lignina Kraft e do lignosulfonato estão descritos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Teor de Umidade e Cinzas da lignina Kraft e do Lignosulfonato.

Amostras	Teor de Umidade (%)	Teor de Cinzas (%)
Lignina Kraft	5,38 ± 0,55	1,28 ± 0,13
Lignosulfonato	11,09 ± 0,29	25,82 ± 0,43

Nota-se que o lignosulfonato apresenta maior teor de cinzas quando comparado à lignina Kraft. De acordo com ABBADESSA, OINONEN e HENRIKSSON (2018), os produtos de combustão do ácido sulfônico presente na estrutura do lignosulfonato permanecem como material sólido em suas cinzas, o que contribui para o lignosulfonato apresentar maior teor de cinzas quando comparado à lignina Kraft. Para SAMENI et al. (2014), o teor de cinzas da lignina Kraft contém sais de sódio e enxofre, que são utilizados no processo Kraft. Desta forma, é importante ressaltar que o teor de cinzas também está relacionado com a eficiência do processo de purificação da lignina.

Além de apresentar maior teor de cinzas, o lignosulfonato também apresenta maior teor de umidade quando comparado à lignina Kraft, o que pode estar relacionado com sua afinidade química pela água. Conforme relatado na literatura, o lignosulfonato é mais hidrofílico do que a lignina Kraft (NYMAN; ROSE; RALSTON, 1986). Para AHVAZI et al. 2016, o lignosulfonato absorve água com maior facilidade devido ao seu caráter hidrofílico. Além disto, as impurezas presentes nas amostras de lignina também podem apresentar características hidrofílicas (SAMENI et al., 2014), o que também corrobora para o maior teor de umidade do lignosulfonato, dado que o mesmo apresenta maior teor de impurezas.

### 5.1.2 Teor de Lignina (Método Klason)

A Tabela 5.2 ilustra o teor de lignina Klason e o teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico da amostra de lignina Kraft e lignosulfonato.

Tabela 5.2 - Teor de lignina insolúvel e solúvel em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> da lignina Kraft e do lignosulfonato.

Amostra	Lignina Insolúvel em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Lignina Solúvel em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Lignina Total (%)
Lignina Kraft	94,19 ± 0,83	6,03 ± 0,44	100,22 ± 0,94
Lignosulfonato	18,19 ± 4,77	64,28 ± 15,70	82,47 ± 16,41

Verifica-se que a lignina Kraft é composta majoritariamente por lignina insolúvel em ácido sulfúrico. Resultado semelhante foi reportado no trabalho de EL MANSOURI e SALVADÓ (2006). O pequeno teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico presente na lignina Kraft pode ser composto por produtos de degradação de baixa massa molar e derivados hidrofílicos da lignina (YASUDA; FUKUSHIMA; KAKEHI; 2001). Nota-se que o lignosulfonato, por sua vez, é composto majoritariamente por lignina solúvel em ácido sulfúrico. O mesmo resultado foi reportado pelos autores LEGER, CHAN e SCHNEIDER (2010). Verifica-se que a lignina Kraft apresenta maior pureza quando comparada ao lignosulfonato, dado que a mesma apresenta maior porcentagem de lignina total.

### 5.1.3 Picnometria à Gás Hélio

A Tabela 5.3 ilustra a densidade real da lignina Kraft e do lignosulfonato.

Tabela 5.3 - Densidade real da lignina Kraft e do Lignosulfonato.

Amostra	Densidade Real (g/cm <sup>3</sup> )
Lignina Kraft	1,17 ± 0,00
Lignosulfonato	1,35 ± 0,00

Nota-se que a densidade real do lignosulfonato é, aproximadamente, 15 % maior que a densidade da lignina Kraft. A densidade real do lignosulfonato está de acordo com o

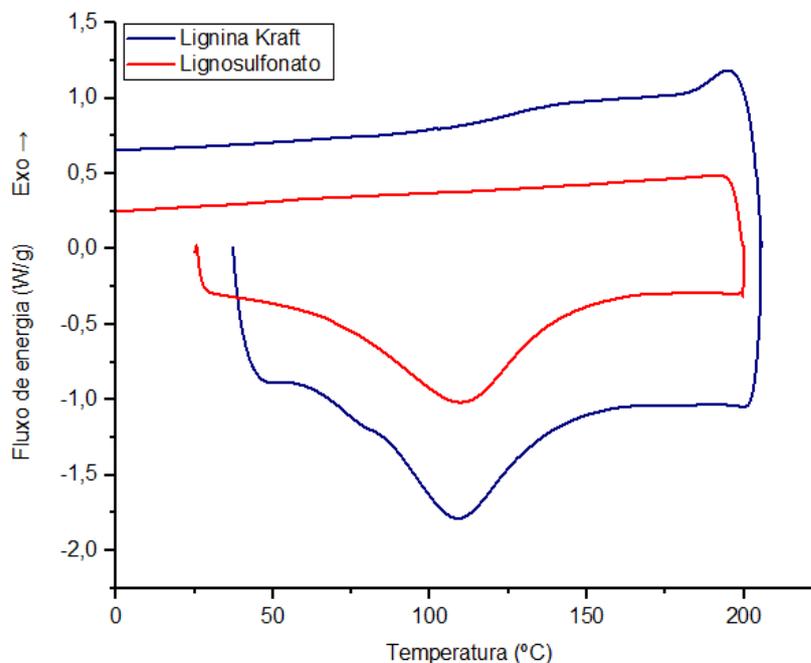
trabalho de CAMARGO (2009). O autor reportou a densidade real de diversos lignosulfonatos, que variou na faixa de 1,1 – 1,4 g/cm<sup>3</sup>.

#### 5.1.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

##### 5.1.4.1 Temperatura de Transição Vítreia (T<sub>g</sub>)

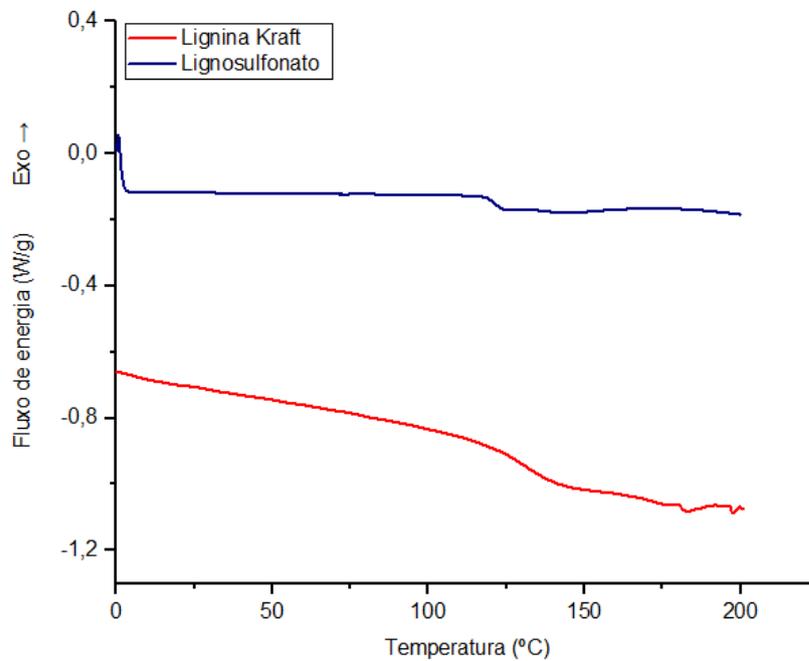
A Figura 5.1 ilustra o primeiro ciclo de aquecimento e o ciclo de resfriamento da análise de calorimetria diferencial de varredura da lignina Kraft e do lignosulfonato. Nota-se que, no primeiro ciclo de aquecimento, a lignina Kraft e o lignosulfonato apresentam um pico endotérmico entre 50 – 160 °C. De acordo com CANEVAROLO (2007), dentre os diversos processos de degradação existentes, picos endotérmicos podem ser indicativos de volatilização. Segundo ZHANG et al. (2012), dentro desta faixa de temperatura, a lignina pode perder massa devido à evaporação de água e de constituintes voláteis. Desta forma, o pico endotérmico identificado na lignina Kraft e no lignosulfonato pode estar relacionado à volatilização de componentes presentes nestas amostras.

Figura 5.1 - Primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento da análise de DSC da lignina Kraft e lignosulfonato.



Devido à sobreposição dos eventos de primeira e segunda ordem, não é possível visualizar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da lignina no primeiro ciclo de aquecimento. Entretanto, a  $T_g$  pode ser visualizada no segundo ciclo de aquecimento. A Figura 5.2 ilustra o segundo ciclo de aquecimento da análise de calorimetria diferencial de varredura da lignina Kraft e do lignosulfonato. Nota-se que a lignina Kraft apresenta  $T_g$  de, aproximadamente, 131 °C. Este resultado está muito próximo ao reportado pelos autores MESSMER, GUERRINI e OLIVEIRA (2017). Segundo os autores, a lignina Kraft apresenta  $T_g$  de, aproximadamente, 132,5 °C. Verifica-se que o lignosulfonato apresenta  $T_g$  de, aproximadamente, 121 °C.

Figura 5.2 - Segundo ciclo de aquecimento da análise de DSC da lignina Kraft e lignosulfonato.



A Tabela 5.4 ilustra a temperatura de transição vítrea da lignina Kraft e do lignosulfonato obtida pela técnica de calorimetria diferencial de varredura.

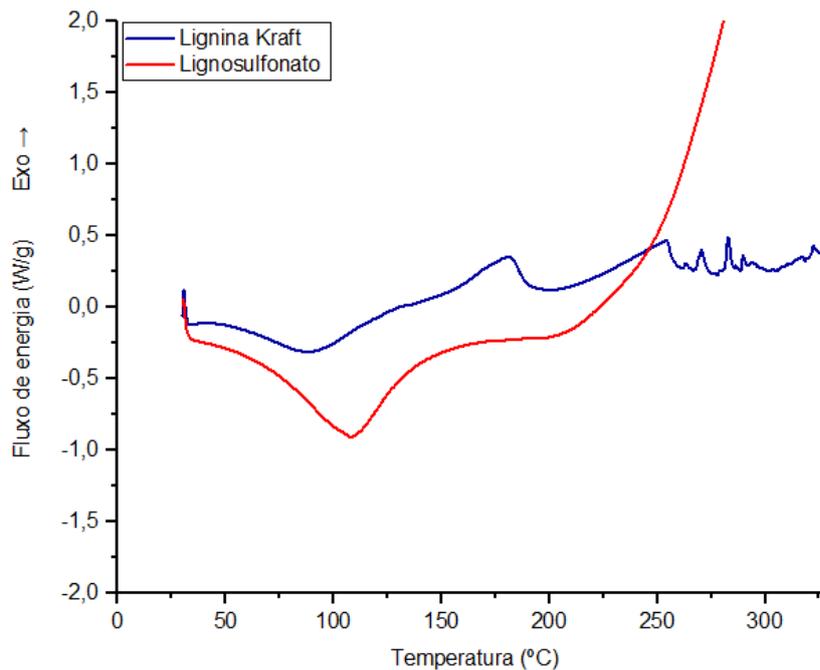
Tabela 5.4 - Temperatura de transição vítrea da lignina Kraft e do lignosulfonato.

Amostra	$T_g$ (°C)
Lignina Kraft	131
Lignosulfonato	121

### 5.1.4.2 Temperatura de Oxidação Induzida

A Figura 5.3 ilustra a curva de aquecimento da análise de calorimetria diferencial de varredura em atmosfera oxidante da lignina Kraft e do lignosulfonato. Nota-se que a lignina Kraft e o lignosulfonato apresentam temperatura de oxidação induzida de, 328,95 °C e 238,70 °C, respectivamente. Desta forma, verifica-se que a lignina Kraft apresenta maior resistência à oxidação quando comparada ao lignosulfonato, o que pode estar relacionado com a maior concentração de hidroxilas do anel fenólico em sua estrutura. Como estes grupos atuam como finalizadores de radicais, uma maior concentração implica em melhor resistência à oxidação, dado que reduzem radicais de oxigênio e estabilizam reações de oxidação.

Figura 5.3 - Curva de aquecimento da análise de DSC (atmosfera oxidante) da lignina Kraft e do lignosulfonato.



A partir da Figura 5.3 não é possível identificar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da lignina em atmosfera oxidante, o que está em acordo com o resultado encontrado para o primeiro ciclo de aquecimento em atmosfera inerte. Conforme discutido no item 5.1.4.1 a sobreposição de eventos de primeira e segunda ordem inviabiliza a identificação desta transição térmica.

A Tabela 5.5 ilustra a temperatura de oxidação induzida da lignina Kraft e do lignosulfonato.

Tabela 5.5 - Temperatura de oxidação induzida da lignina Kraft e do lignosulfonato.

Amostra	OOT (°C)
Lignina Kraft	328,95
Lignosulfonato	238,70

### 5.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 5.4 e a Figura 5.5 ilustram, respectivamente, a curva termogravimétrica (TG) e a curva termogravimétrica derivada (DTG) da lignina Kraft e do lignosulfonato. Conforme ilustrado nestas figuras, a amostra de lignina Kraft e lignosulfonato perde, respectivamente, 3 % e 7 % em massa na faixa de 45 – 100 °C. Esta variação de massa corresponde à evaporação da água. Na faixa de 100 – 180 °C, a lignina Kraft perde 0,9 % em massa, o que é atribuído à evaporação de constituintes voláteis (LIODAKIS; BAKIRTZIS; DIMITRAKOPOULOS, 2002).

Figura 5.4 - Curva termogravimétrica (TG) da lignina Kraft e do lignosulfonato.

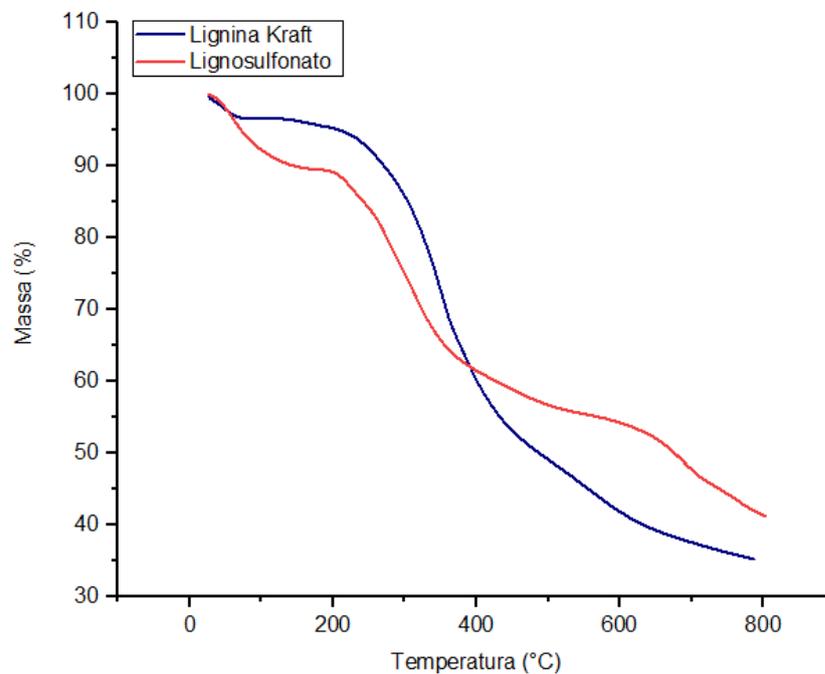
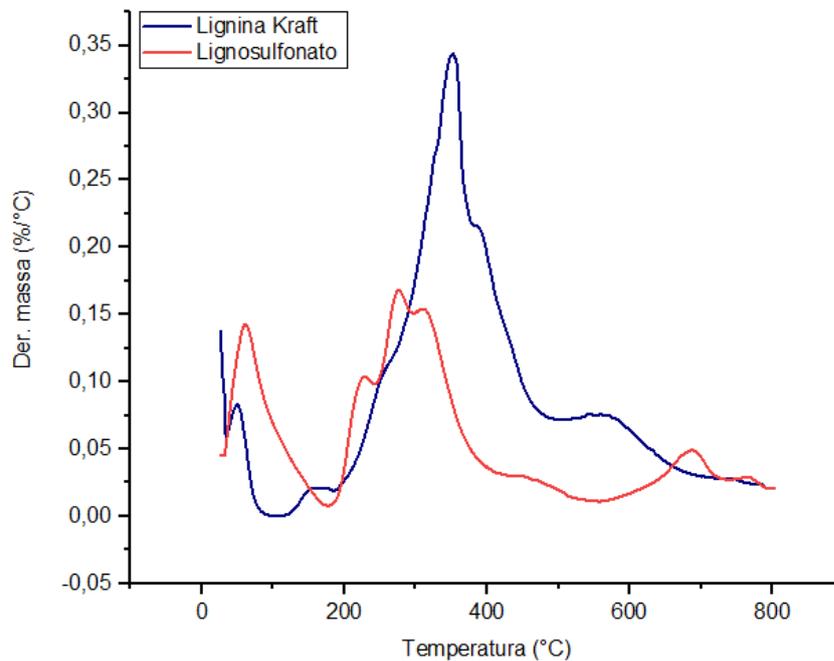


Figura 5.5 - Curva termogravimétrica derivada (DTG) da lignina Kraft e do lignosulfonato.



São observadas três faixas subsequentes de perda de massa na lignina Kraft: 4 % entre 180 – 280 °C, 27 % entre 260 – 380 °C e 14 % entre 380 – 490 °C. Nestas faixas, ocorre a quebra de ligações  $\beta - O - 4$ ,  $C - C$  e  $\beta - \beta$ , respectivamente (MOUSTAQIM et al., 2018). Na curva termogravimétrica do lignosulfonato são observadas as seguintes faixas de perda de massa: 2% entre 210 – 260 °C, 5 % entre 260 – 300 °C e 10 % entre 300 – 390 °C. Após estas faixas de temperatura, as amostras continuam perdendo massa gradualmente devido à liberação de aromáticos e à formação de dióxido de carbono e monóxido de carbono (ZHANG et al., 2012).

A massa final da lignina Kraft e do lignosulfonato é de, aproximadamente, 35 % e 41 %, respectivamente. A taxa de perda de massa é máxima em torno de 350 °C e 278 °C para a lignina Kraft e lignosulfonato, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com o reportado pelos autores MOUSTAQIM et al. (2018) e LEMES et al. (2010). Segundo MOUSTAQIM et al. (2018), a lignina Kraft apresenta a maior perda de massa entre 310 – 380 °C. Para LEMES et al. (2010), o lignosulfonato apresenta a maior perda de massa entre 208 – 297 °C. O pico ilustrado em torno de 700 °C na curva termogravimétrica do lignosulfonato está relacionado com a decomposição do carbonato de sódio, que é formado durante a degradação do lignosulfonato de sódio (JAKAB et al., 1991).

A Tabela 5.6 e a Tabela 5.7 descrevem, respectivamente, a temperatura de máxima degradação e resíduo final e as principais faixas de decomposição da análise termogravimétrica da lignina Kraft e do lignosulfonato.

Tabela 5.6 - Temperatura de máxima degradação e resíduo final da análise termogravimétrica da lignina Kraft e do lignosulfonato.

Amostra	Temperatura de máxima degradação (°C)	Resíduo (%)
Lignina Kraft	350,00	35,00
Lignosulfonato	277,75	41,15

Tabela 5.7 - Principais faixas de degradação da análise termogravimétrica da lignina Kraft e do lignosulfonato.

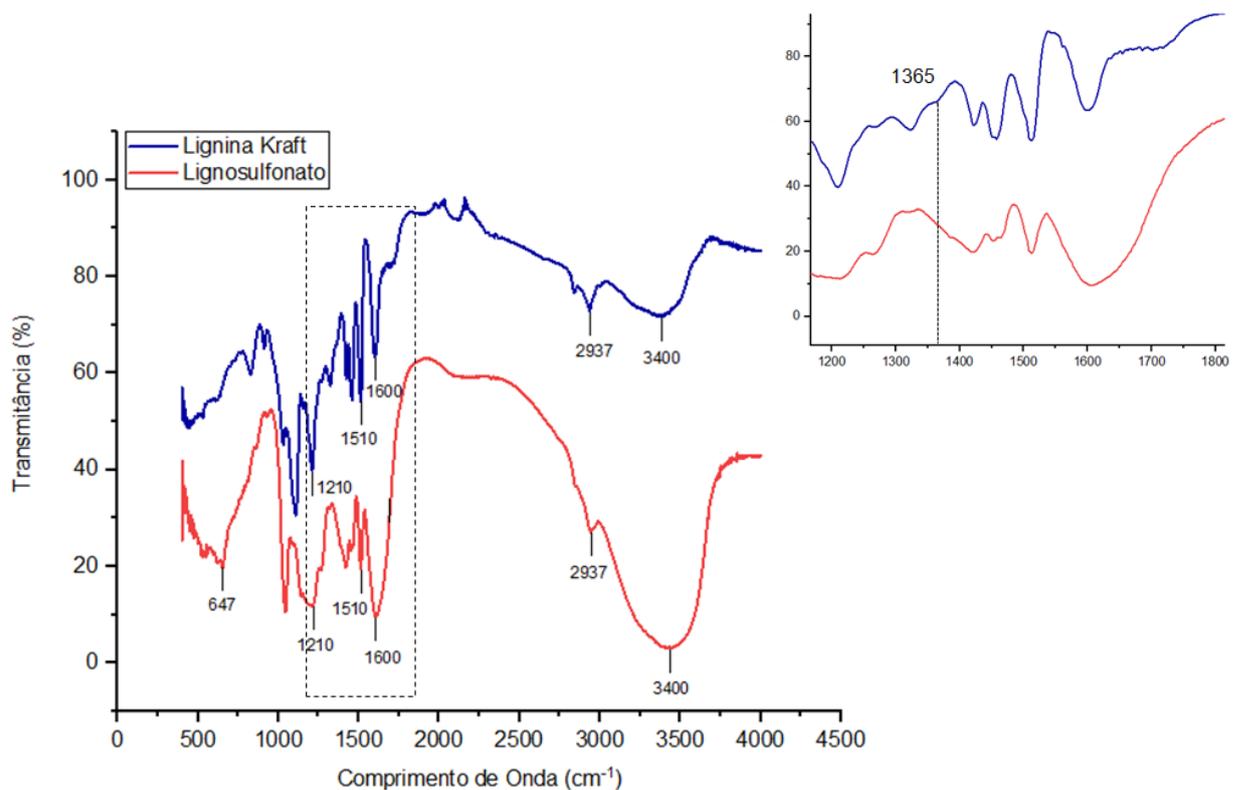
Carga Orgânica	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
Lignina Kraft	45 – 100	2,93
	100 – 180	0,90
	180 – 280	4,00
	280 – 380	27,00
	380 – 490	14,00
Lignosulfonato	45 – 100	6,62
	210 – 260	2,45
	260 – 300	4,52
	300 – 390	9,68
	620 – 750	4,79

### 5.1.6 Espectroscopia de Infravermelho (médio) com Transformada de Fourier

A Figura 5.6 ilustra o espectro infravermelho da lignina Kraft e do lignosulfonato. O pico largo na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação O – H (SHEN; ZHANG; ZHU, 2008). Segundo os autores EL MANSOURI e SALVADÓ (2007), este pico é mais pronunciado no lignosulfonato quando comparado à lignina Kraft, pois a soda utilizada no processo de polpação Kraft apresenta alto poder de oxigenação e degradação. O mesmo resultado pode ser observado a partir da Figura 5.6. Além disto, conforme visto no item 5.1.1,

o lignosulfonato apresenta maior teor de umidade, o que também colabora para a maior intensidade deste pico. O pico de transmissão em  $2937\text{ cm}^{-1}$  é característico da vibração de ligação C – H de carbono alifático (LIU et al., 2008). Os picos em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$  são referentes às vibrações da ligação aromática C = C e da ligação cíclica C – C, respectivamente (SHEN; ZHANG; ZHU, 2008). Em  $1365\text{ cm}^{-1}$  nota-se um pico discreto apenas na lignina Kraft. Este pico pode estar relacionado com a presença de hidroxilas do anel fenólico na estrutura da lignina Kraft. Entretanto, esta análise não é conclusiva, pois ligações C – H de metil alifático também transmitem nesta mesma região (LIN; DENCE, 1992). O pico de transmissão em  $1210\text{ cm}^{-1}$  corresponde à ligação C – O (CAO et al., 2013). O pico em  $647\text{ cm}^{-1}$ , presente apenas no lignosulfonato, refere-se ao estiramento da ligação S – O do grupo sulfônico. Este grupo é formado pela reação entre o sulfito de sódio e o O – H secundário da cadeia lateral alifática da lignina (EL MANSOURI; SALVADÓ, 2007).

Figura 5.6 - Espectro Infravermelho (FTIR) da lignina Kraft e do lignosulfonato.



A Tabela 5.8 ilustra as principais bandas de transmitância do espectro infravermelho (FTIR) da lignina Kraft e do lignosulfonato.

Tabela 5.8 - Principais bandas de transmitância do espectro infravermelho (FTIR) da lignina Kraft e do lignosulfonato.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Descrição	Amostra
3400	Estiramento da ligação O – H	Lignina Kraft e Lignosulfonato
2937	Ligação C – H de carbono alifático	Lignina Kraft e Lignosulfonato
1600	Ligação aromática C = C	Lignina Kraft e Lignosulfonato
1510	Ligação cíclica C – C	Lignina Kraft e Lignosulfonato
1365	Ligação O – H fenólica ou C – H de grupo metil alifático	Lignina Kraft
1210	Ligação C – O	Lignina Kraft e Lignosulfonato
647	Estiramento da ligação S – O	Lignosulfonato

### 5.1.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional (HSQC NMR)

A Figura 5.7 ilustra o mapa de contorno da análise de HSQC da lignina Kraft e do lignosulfonato. A partir desta figura, pode-se verificar a ocorrência de três regiões: a região de cadeia lateral alifática ( $\delta_C/\delta_H$  0 – 50/0,5 – 3), a região de cadeia lateral alifática oxigenada ( $\delta_C/\delta_H$  50 – 90/3 – 6) e a região aromática ( $\delta_C/\delta_H$  90 – 140/6 – 8).

A Figura 5.8 ilustra, especificamente, a região de cadeia lateral alifática oxigenada da lignina Kraft e do lignosulfonato. A partir desta figura, nota-se a presença de ligação C - H de metoxil em ambas ligninas. O mapa de contorno da lignina Kraft evidencia a presença das subestruturas de fenilcumarano (C), resinol (B) e ligação  $\beta - o - 4'$  (A). O lignosulfonato, por sua vez, apresenta a presença das subestruturas de fenilcumarano (C) e de álcool p-hidroxinamil (I). Além disto, o lignosulfonato apresenta alguns sinais na faixa de ( $\delta_C/\delta_H$  68 – 76/3,5 – 4,5), o que pode estar associado à presença de polissacarídeos residuais não removidos na etapa de purificação. Os autores KIM e RALPH (2014) reportaram a ocorrência de picos de xilose e celulose nesta região. Este resultado está em acordo com o obtido pelo Método Klason (5.1.2), uma vez que o lignosulfonato apresentou 82,47 % de lignina total, indicando a presença de 17,53 % de resíduos em sua amostra, enquanto a lignina Kraft não apresentou resíduos.

Figura 5.7 - HSQC completo da lignina Kraft e do lignosulfonato.

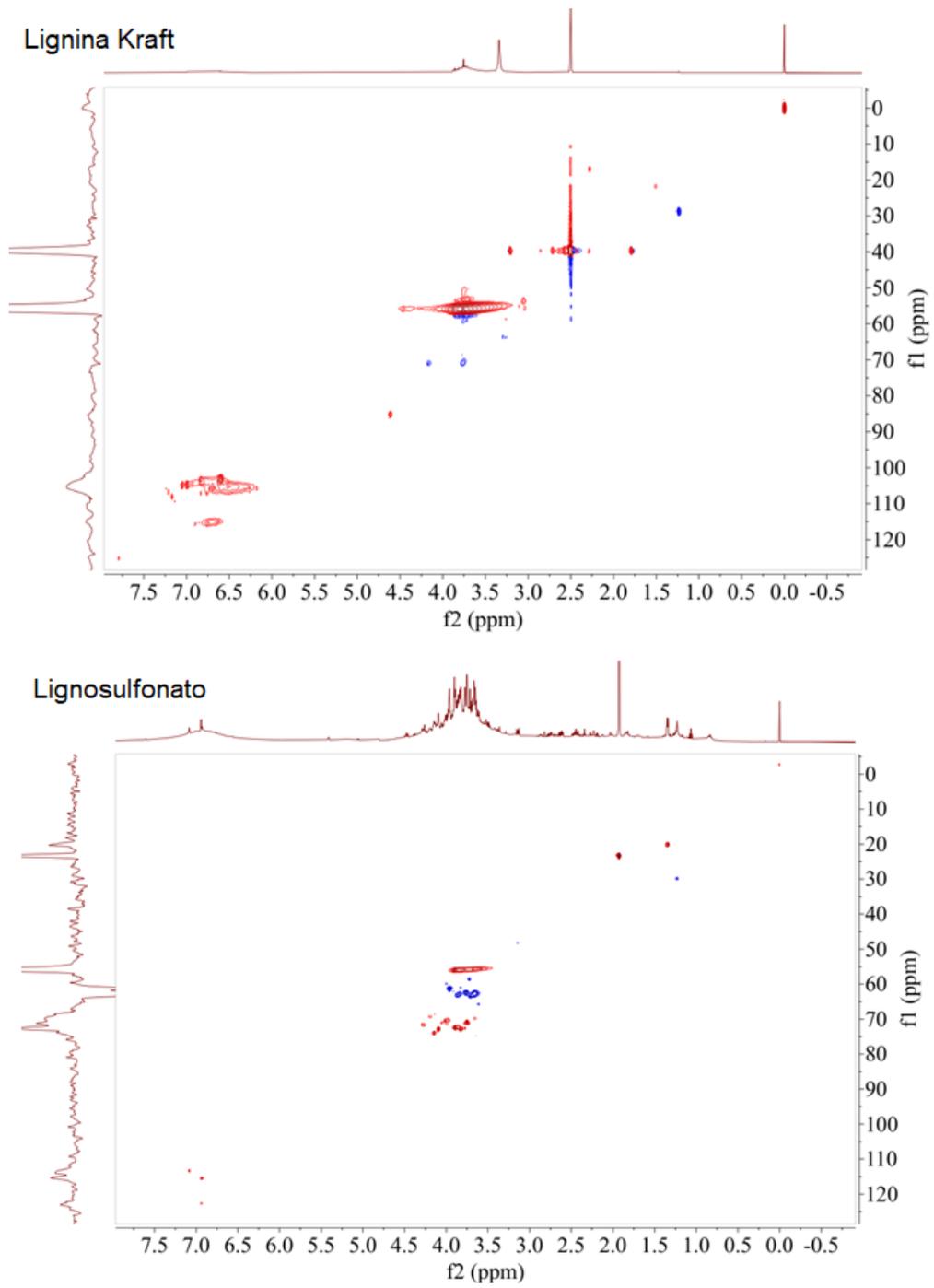
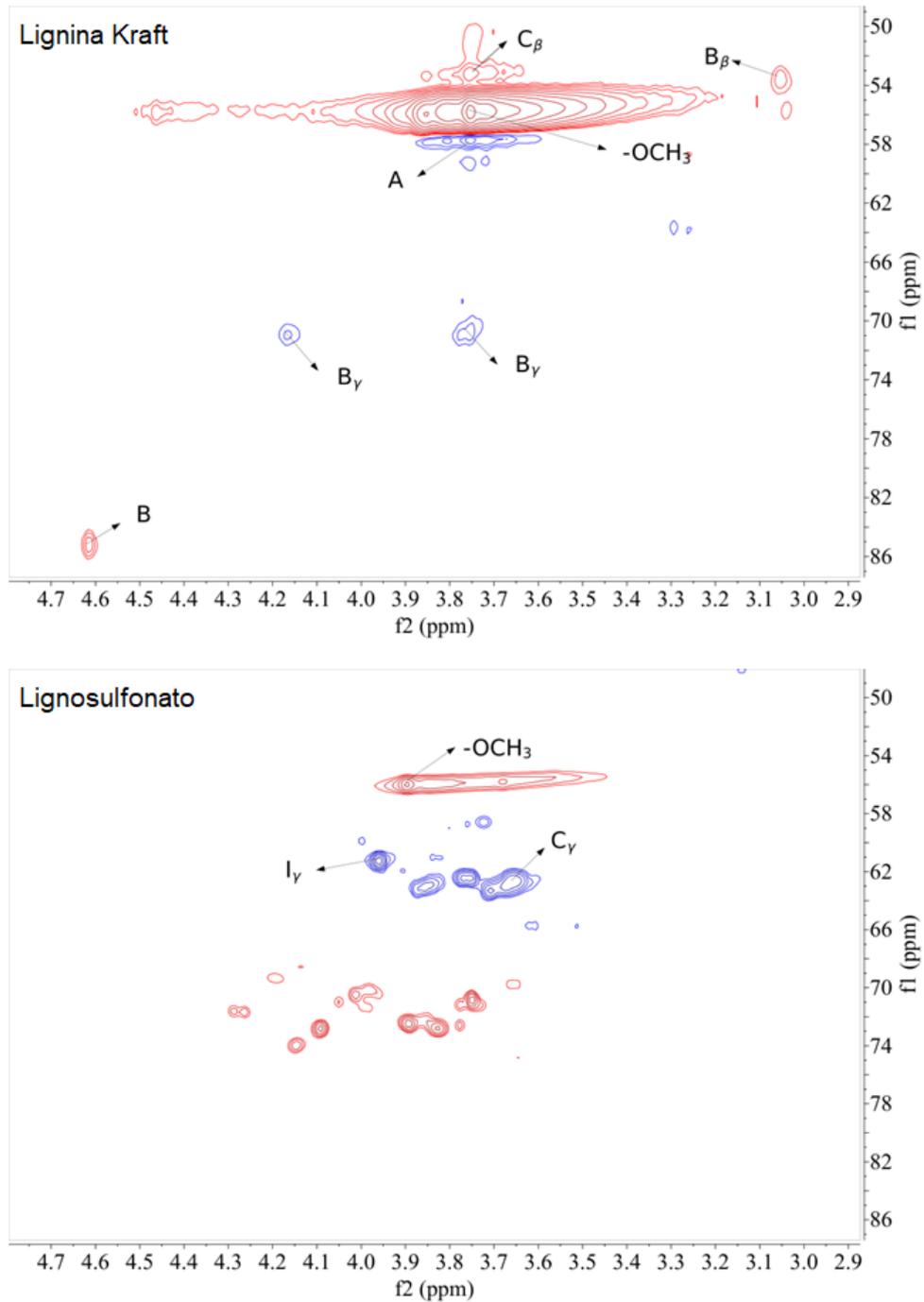


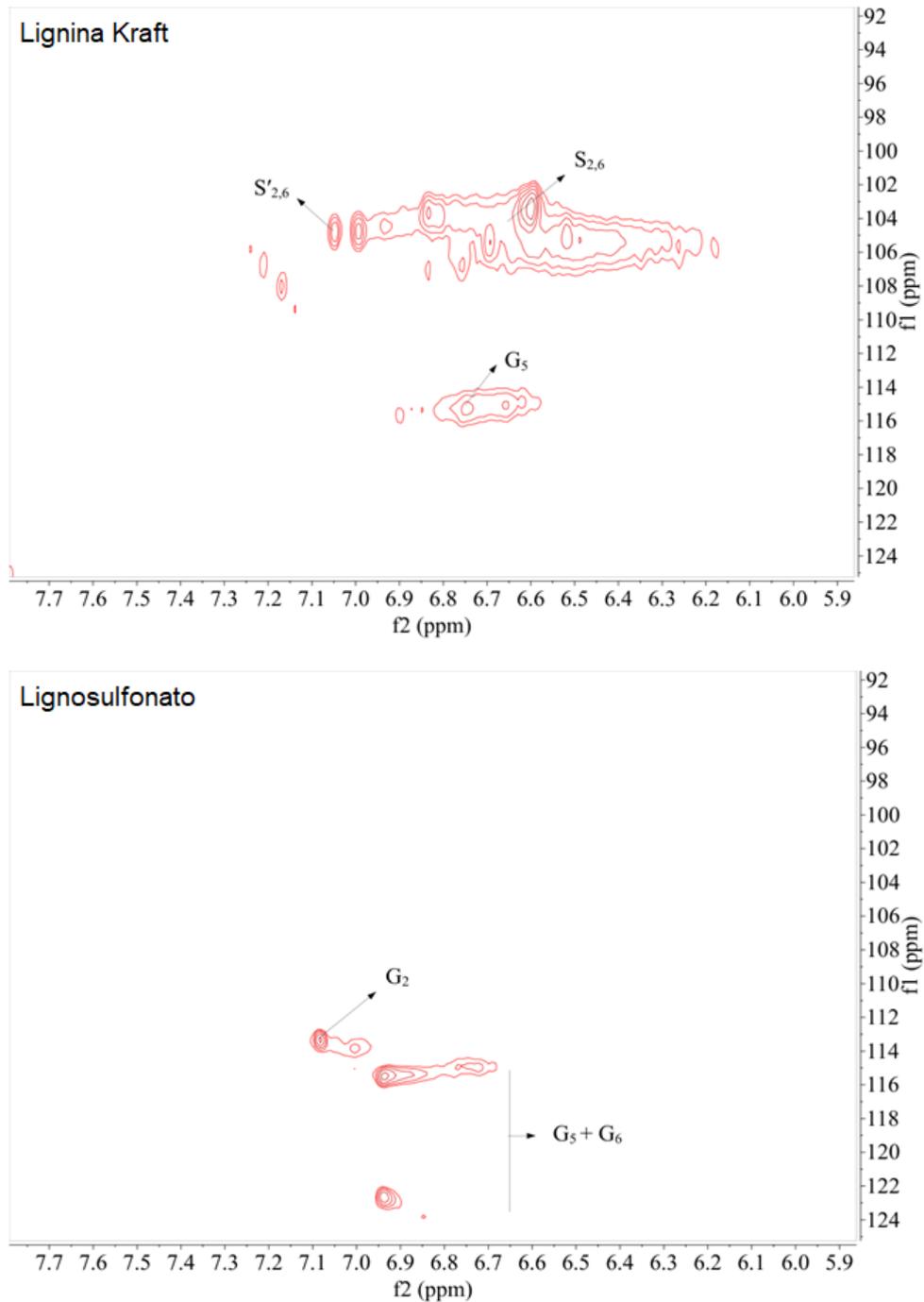
Figura 5.8 - HSQC da região alifática da lignina Kraft e do lignosulfonato.



Conforme ilustrado na Figura 5.9, o mapa de contorno da região aromática das ligninas evidêcia a presença de unidades de guaiacil (G) e siringil (S) na estrutura da lignina Kraft, enquanto o lignosulfonato apresenta apenas unidade guaiacil (G). Este resultado está em acordo com WANG, FRITS e JIN (2009). Segundo os autores, ligninas provenientes de árvores folhosas apresentam unidades guaiacil (G) e siringil (S), enquanto ligninas provenientes de coníferas possuem, predominantemente, unidade guaiacil (G). A lignina Kraft

e o lignosulfonato utilizados neste projeto são provenientes de árvores folhosas e coníferas, respectivamente.

Figura 5.9 - HSQC da região aromática da lignina Kraft e do lignosulfonato.

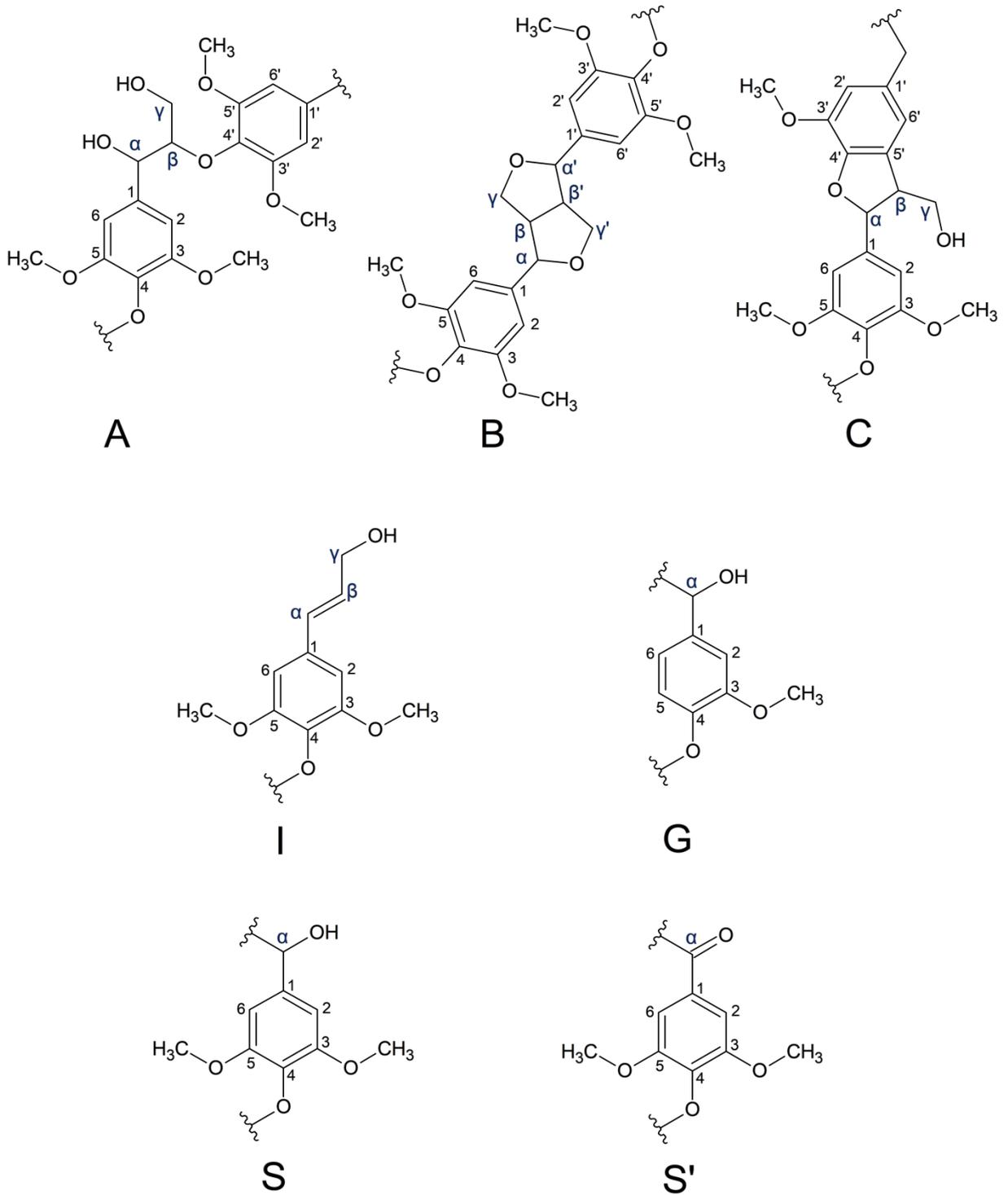


A Tabela 5.9 ilustra os principais picos encontrados no espectro HSQC da lignina Kraft e do lignosulfonato. A Figura 5.10 ilustra a estrutura química das principais subestruturas identificadas no HSQC destas ligninas.

Tabela 5.9 - Principais picos encontrados no HSQC da lignina Kraft e do lignosulfonato (YUAN et al., 2013).

Símbolo	Descrição	$\delta C/\delta H$ (ppm)	
		Lignina Kraft	Lignosulfonato
$C_\beta$	Ligação $C_\beta - H_\beta$ da subestrutura de fenilcumarano (C)	53,34/3,76	----
$B_\beta$	Ligação $C_\beta - H_\beta$ da subestrutura de resinol (B)	53,57/3,05	----
$O - CH_3$	Ligação $C - H$ em metoxil	55,87/3,75	56,07/3,90
$A_\gamma$	Ligação $C_\gamma - H_\gamma$ em subestrutura $\beta - O - 4'$ (A)	57,75/3,75	----
$I_\gamma$	Ligação $C_\gamma - H_\gamma$ em grupos finais de álcool p-hidroxinamil (I)	----	61,93/3,90
$C_\gamma$	Ligação $C_\gamma - H_\gamma$ em subestrutura fenilcumarano (C)	----	62,90/3,67
$B_\gamma$	Ligação $C_\gamma - H_\gamma$ da subestrutura de resinol (B)	70,91/3,76 – 70,91/4,17	----
$B_\alpha$	Ligação $C_\alpha - H_\alpha$ da subestrutura de resinol (B)	85,20/4,61	----
$S_{2,6}$	Ligação $C_{2,6} - H_{2,6}$ em unidade de sirigil eterificada (S)	104,87/6,65	----
$S'_{2,6}$	Ligação $C_{2,6} - H_{2,6}$ em unidade de sirigil oxidada (S')	104,87/7,05	----
$G_2$	Ligação $C_2 - H_2$ em unidade de guaicil (G)	----	113,29/7,08
$G_5$	Ligação $C_2 - H_2$ em unidade de guaicil (G)	115,24/6,75	115,57/6,93
$G_6$	Ligação $C_6 - H_6$ em unidade de guaicil (G)	----	122,72/6,94

Figura 5.10 - Principais estruturas encontradas nos espectros da lignina Kraft e lignosulfonato: (A) ligação  $\beta$  - O -4' de éter arílico, (B) subestrutura de resinol (C), subestrutura de fenilcumarano, (I) subestrutura de p-hidroxinamil, (G) unidade de guaiacil, (S) unidade de siringil e (S') unidade de siringil oxidada.

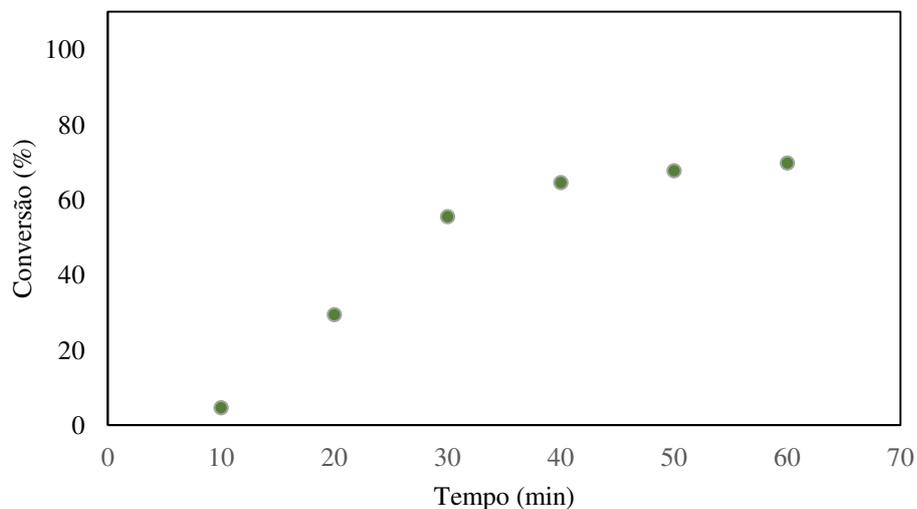


## 5.2 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO VIA RADICAL LIVRE

### 5.2.1 Síntese do poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina

A Figura 5.11 ilustra o perfil de conversão da síntese de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina. Conforme ilustrado na Figura 5.11, a conversão final desta síntese foi de, aproximadamente, 70 %. A partir desta figura, nota-se que a síntese do polímero branco apresenta um período de indução. Este período pode estar relacionado com o tempo necessário para a estabilização da temperatura do meio reacional. Embora a temperatura do reator seja de 70 °C, a temperatura do meio reacional imediatamente após a adição da miniemulsão ao reator é inferior a 70 °C. Dado que a miniemulsão antes de ser adicionada ao reator está a temperatura ambiente, a temperatura do meio reacional só atinge 70 °C após um período de troca térmica.

Figura 5.11 - Perfil de conversão da síntese de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina.



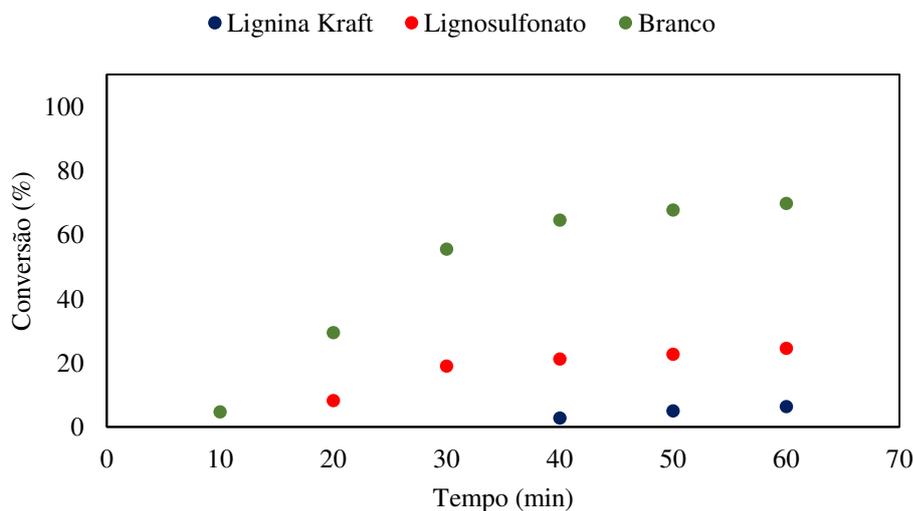
### 5.2.2 Síntese do poli(metacrilato de metila) com adição de lignina via polimerização *in situ*

#### 5.2.2.1 Adição de lignina antes do início da polimerização

A Figura 5.12 ilustra o perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) com adição de lignina Kraft e lignosulfonato antes do início da polimerização. Para

efeito de comparação, a Figura 5.12 também ilustra o perfil de conversão da síntese de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina (branco).

Figura 5.12 - Perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina (branco) e com adição de lignina Kraft e lignosulfonato antes do início da polimerização.



Quando comparadas com a síntese do polímero branco, é nítido que as sínteses do polímero com adição de lignina Kraft e lignosulfonato antes do início da polimerização apresentam uma drástica redução de conversão e um aumento no tempo de indução. Esta redução de conversão e este aumento no tempo de indução podem estar associados à capacidade que a lignina apresenta em finalizar radicais. As hidroxilas do anel fenólico presentes na estrutura da lignina podem ter reagido com os radicais primários, monoméricos ou oligoméricos, reduzindo a conversão final e a velocidade inicial da reação. Nesta situação, pode-se dizer que a lignina Kraft e o lignosulfonato apresentam efeito característico de compostos retardadores e inibidores.

Conforme ilustrado na Figura 5.12, a síntese com lignosulfonato apresenta maior conversão quando comparada à síntese com lignina Kraft. Esta diferença de conversão pode estar relacionada à capacidade que o lignosulfonato e a lignina Kraft apresentam em finalizar radicais. A concentração de hidroxilas do anel fenólico presente na estrutura da lignina é o principal fator responsável por esta característica, dado que estes grupos apresentam radicais livres reativos de oxigênio. Desta forma, quanto menor a concentração destas hidroxilas, menor a capacidade em finalizar radicais. A massa molar também afeta esta característica da lignina. De acordo com DIZHBITE et al.(2004), quanto maior a massa molar da lignina,

menor a sua capacidade em finalizar radicais. Baseando-se no trabalho de MATSUSHITA (2015), nota-se que o lignosulfonato apresenta menor concentração de hidroxilas do anel fenólico e maior massa molar quando comparado à lignina Kraft.

A capacidade em finalizar radicais da lignina também depende dos tipos de subestruturas que compõe sua macromolécula, dado que os grupos funcionais dos anéis aromáticos destas subestruturas apresentam diferentes reatividades. De acordo com WIDSTEN et al. (2020) e DIZHBITE et al.(2004), unidades de siringil apresentam maior reatividade quando comparadas às unidades guaiacil, o que também pode explicar a menor reatividade do lignosulfonato quando comparado à lignina Kraft. Conforme discutido no item 5.1.7, a lignina Kraft utilizada neste projeto de pesquisa apresenta as unidades guaiacil e siringil em sua macromolécula, sendo mais predominante a unidade siringil. O lignosulfonato, por sua vez, apresenta apenas unidades guaiacil. Além disto, conforme discutido no item 5.1.7, é possível que a amostra de lignosulfonato apresente polissacarídeos residuais, o que, de acordo com os autores DIZHBITE et al.(2004), diminui a atividade antioxidante da lignina, uma vez que os grupos polares dos polissacarídeos podem estabelecer ligações de hidrogênio com os grupos fenólicos. Também é importante destacar que a amostra de lignosulfonato apresenta menor pureza quando comparado à lignina Kraft (5.1.2), o que implica em menor concentração de lignina disponível para finalizar radicais. Finalmente, lignina kraft é menos hidrofílica do que o lignossulfonato, o que aumenta as chances de sua migração para a fase orgânica, onde está ocorrendo a reação de polimerização, facilitando a terminação dos radicais, e conseqüentemente, reduzindo as conversões.

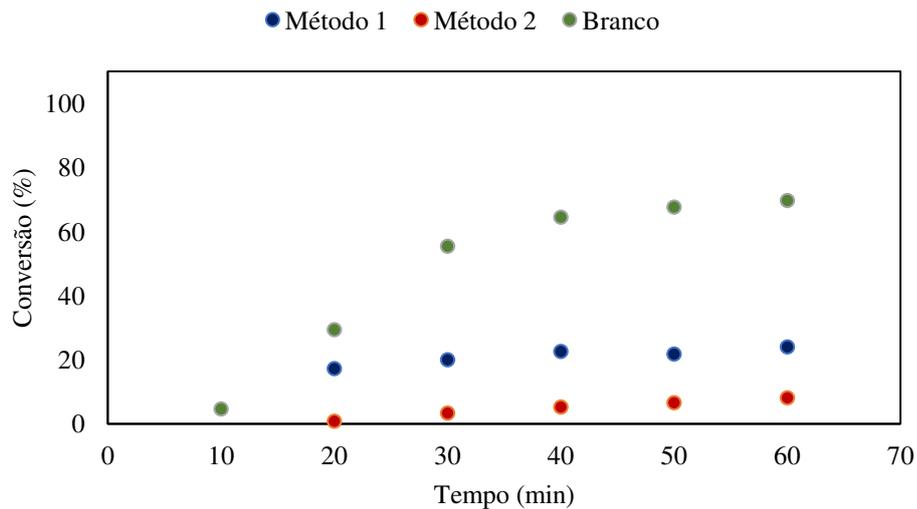
### 5.2.2.2 Adição de lignina após o início da polimerização

- **Lignina Kraft**

A Figura 5.13 ilustra o perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) com adição de lignina Kraft após o início da polimerização. Para efeito de comparação, a Figura 5.13 também ilustra o perfil de conversão da síntese de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina (branco). Quando comparadas com a síntese do polímero branco, independentemente do método utilizado para a adição de lignina, é nítido que as sínteses com adição de lignina Kraft após o início da polimerização apresentam uma drástica redução de conversão. Enquanto o polímero branco atinge conversão final de,

aproximadamente, 70 %, a síntese com adição de lignina Kraft apresenta conversão de 24 % e 8 % para o método 1 (adição fracionada de lignina em 0, 20, 40 e 60 min de reação) e 2 (adição completa de lignina em 10 min de reação), respectivamente.

Figura 5.13 - Perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina (branco) e com adição de lignina Kraft após o início da polimerização.

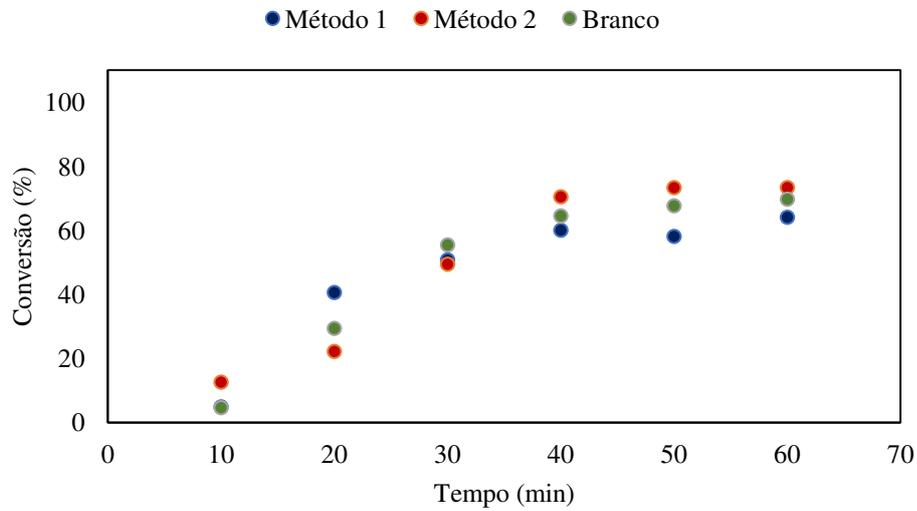


- **Lignosulfonato**

A Figura 5.14 ilustra o perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) com adição de lignosulfonato após o início da polimerização. Para efeito de comparação, a Figura 5.14 também ilustra o perfil de conversão da síntese de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina (branco).

Quando comparada com a síntese do polímero branco, a síntese com adição de lignosulfonato através do método 1 apresenta uma moderada redução de conversão. Por outro lado, a síntese com adição de lignosulfonato através do método 2 apresenta conversão final muito próxima à conversão do polímero branco. Enquanto o polímero branco atinge conversão final de, aproximadamente, 70 %, a síntese com adição de lignosulfonato apresenta conversão de 64 % e 73 % para o método 1 e 2, respectivamente.

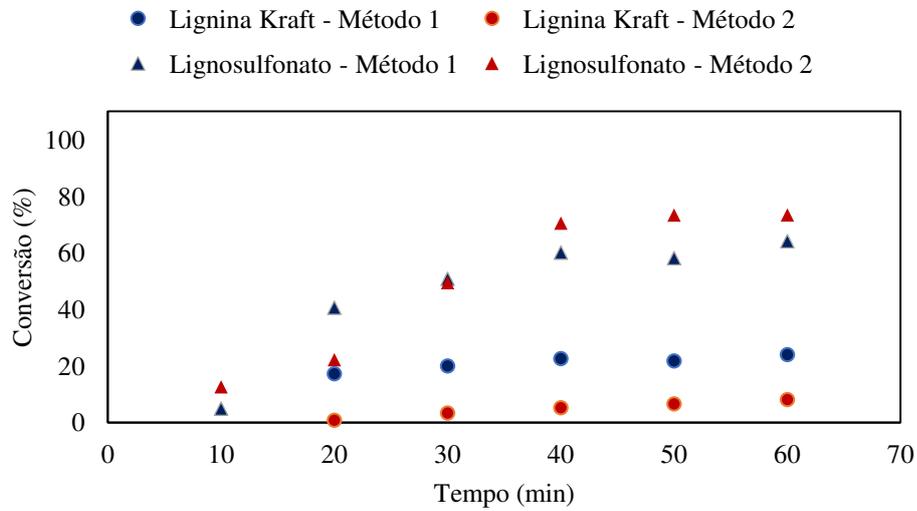
Figura 5.14 - Perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) sem adição de lignina (branco) e com adição de lignosulfonato após o início da polimerização.



- **Comparação entre lignina Kraft e Lignosulfonato**

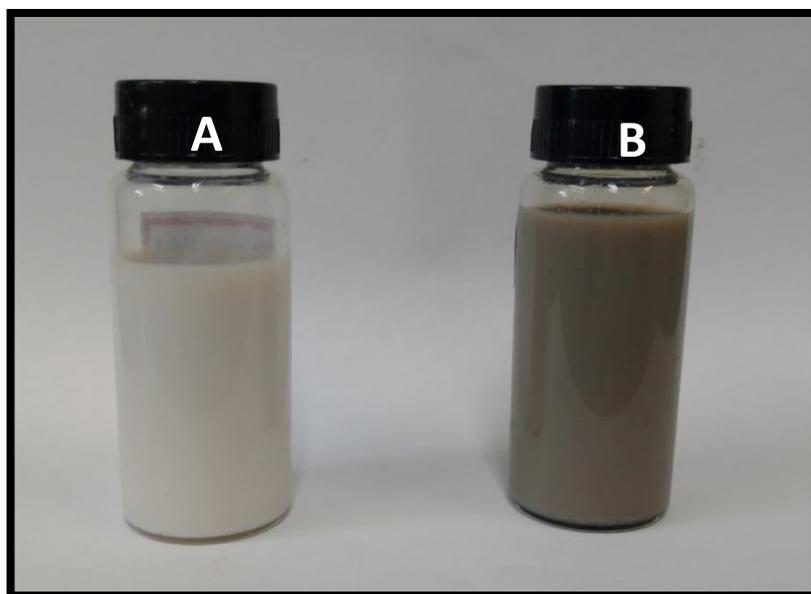
A Figura 5.15 ilustra o perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) com adição de lignina Kraft e lignosulfonato após o início da polimerização usando os métodos 1 e 2. Pela Figura 5.15, nota-se que, independentemente do método utilizado para a adição de lignina, as sínteses com lignosulfonato apresentam maiores conversões quando comparadas às sínteses com lignina Kraft. Conforme discutido no item 5.2.2.1, estas diferenças de conversão podem estar relacionadas com a capacidade que o lignosulfonato e a lignina Kraft apresentam em finalizar radicais.

Figura 5.15 - Perfil de conversão das sínteses de poli(metacrilato de metila) com adição de lignina Kraft e lignosulfonato após o início da polimerização.



A Figura 5.16 ilustra o látex resultante da síntese de poli(metacrilato de metila) com adição de lignosulfonato e lignina Kraft a partir do método 2. Visualmente, não é observada separação de fases nestes látices, o que pode ser um indicativo da boa dispersão do lignosulfonato e da lignina Kraft no poli(metacrilato de metila). Embora na Figura 4.7 seja possível visualizar a presença de corpo de fundo na solução de lignina Kraft em pH alcalino, o mesmo não foi identificado no látex da síntese de poli(metacrilato de metila) com lignina Kraft (Figura 5.16). Desta forma, aparentemente, a incompleta solubilização da lignina Kraft em água não dificultou sua incorporação no látex.

Figura 5.16 - Látex da síntese de poli(metacrilato de metila) com adição de lignosulfonato (A) e lignina Kraft (B) após o início da polimerização a partir do método 2.



### 5.2.2.3 Comparação entre as metodologias utilizadas para a adição de lignina

De forma geral, nota-se que as sínteses com adição de lignina após o início da polimerização apresentam as maiores conversões. Para a lignina Kraft, o método 1 promove a maior conversão. Para o lignosulfonato, a maior conversão é atingida através do método 2. As sínteses realizadas com adição de lignina antes do início da polimerização apresentaram drástica redução de conversão.

Como o lignosulfonato apresenta maior afinidade pela água, a reação de polimerização, que ocorre na fase orgânica, não é fortemente afetada pela forma que o lignosulfonato é adicionado ao reator. Por outro lado, como a solubilidade da lignina Kraft em água é menor, a forma de adicioná-la tem maior efeito na taxa de polimerização ( $R_p$ ), que é proporcional à concentração de radical ( $[R^*]$ ) e monômero ( $[M]$ ). Adicionar toda a lignina em 10 min de reação (método 2), quando a conversão ainda é baixa, causa uma grande redução da concentração radicalar do sistema, reduzindo drasticamente a taxa de polimerização ( $R_p = k_p[M][R^*]$ , onde  $k_p$  constante de taxa cinética da reação). A adição fracionada da lignina em 0, 20, 40 e 60 min de reação (método 1) permite algum crescimento das cadeias poliméricas no início, porque a menor concentração radicalar adicionada no tempo 0 permite que alguma polimerização ocorra até a segunda adição. Após isto, a conversão não muda muito, uma vez que o sistema já atingiu quantidade suficiente de hidroxilas do anel fenólico para reagir com os radicais em crescimento que poderiam mais tarde ser produzido pela dissociação do iniciador AIBN.

Nota-se que a síntese com adição de lignosulfonato após o início da polimerização (Método 2) apresenta a maior conversão. Desta forma, optou-se por realizar as análises de caracterização deste compósito. Além disto, para efeitos de comparação, o compósito com lignosulfonato também foi preparado via mistura direta. As sínteses com adição de lignina Kraft apresentam baixas conversões e não possuem potencial para produção de compósitos, sendo necessário desenvolver novos estudos a fim de melhorar a conversão do poli(metacrilato de metila) na presença de lignina Kraft. Desta forma, optou-se por não caracterizar o compósito com lignin Kraft e nem prepará-lo via mistura direta.

## 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO PMMA E DOS COMPÓSITOS PMMA/LIGNOSULFONATO

### 5.3.1 Picnometria à Gás Hélio

A Tabela 5.10 ilustra a densidade real do poli(metacrilato de metila) sintetizado via polimerização em miniemulsão. O resultado encontrado está próximo ao reportado pelos autores ALI, KARIM e BUANG (2015). Segundo os autores, a densidade do poli(metacrilato de metila) à temperatura ambiente é de  $1,20 \text{ g/cm}^3$ .

Tabela 5.10 - Densidade real do PMMA.

Amostra	Densidade Real ( $\text{g/cm}^3$ )
PMMA	$1,17 \pm 0,00$

A densidade real do poli(metacrilato de metila) é muito próxima à densidade da lignina Kraft e do lignosulfonato. Conforme discutido no item 5.1.3, a lignina Kraft e o lignosulfonato apresentam densidade real de  $1,17 \text{ g/cm}^3$  e  $1,35 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente. A proximidade destes valores de densidade devem colaborar com a boa dispersão destas cargas orgânicas no poli(metacrilato de metila), o que corrobora para o resultado descrito no item 5.2.2.2.

### 5.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

#### 5.3.2.1 Temperatura de Transição Vítreia (T<sub>g</sub>)

A Figura 5.17 ilustra o primeiro ciclo de aquecimento e o ciclo de resfriamento da análise de calorimetria diferencial de varredura em atmosfera inerte do poli(metacrilato de metila) e do compósito poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato preparado via polimerização *in situ* e também preparado via mistura direta. O primeiro ciclo de resfriamento foi realizado para apagar a história térmica das amostras analisadas.

A Figura 5.18 ilustra o segundo ciclo de aquecimento do polímero branco e dos compósitos. Nota-se que o poli(metacrilato de metila) apresenta T<sub>g</sub> de aproximadamente  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este resultado está de acordo com o reportado pelos autores KREVELEN e NIJENHUIS

(2000) apud ALI, KARIM e BUANG (2015). Segundo os autores, a  $T_g$  do poli(metacrilato de metila) está entre 110 °C e 120 °C. É importante destacar que a  $T_g$  do poli(metacrilato de metila) depende do grau de taticidade da cadeia polimérica e também da massa molar (THOMPSON, E. V. 1966).

Figura 5.17 - Primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento da análise de DSC (atmosfera inerte) do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.

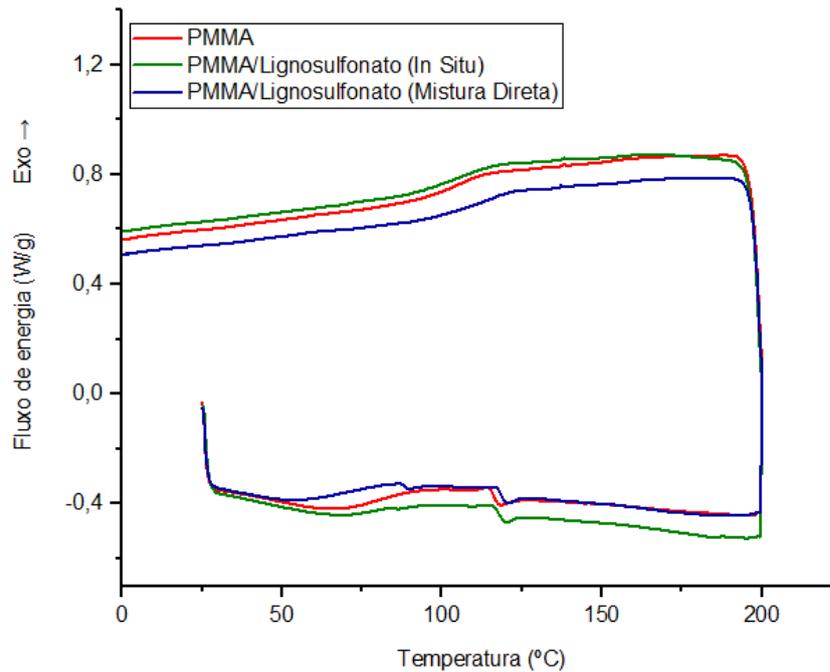
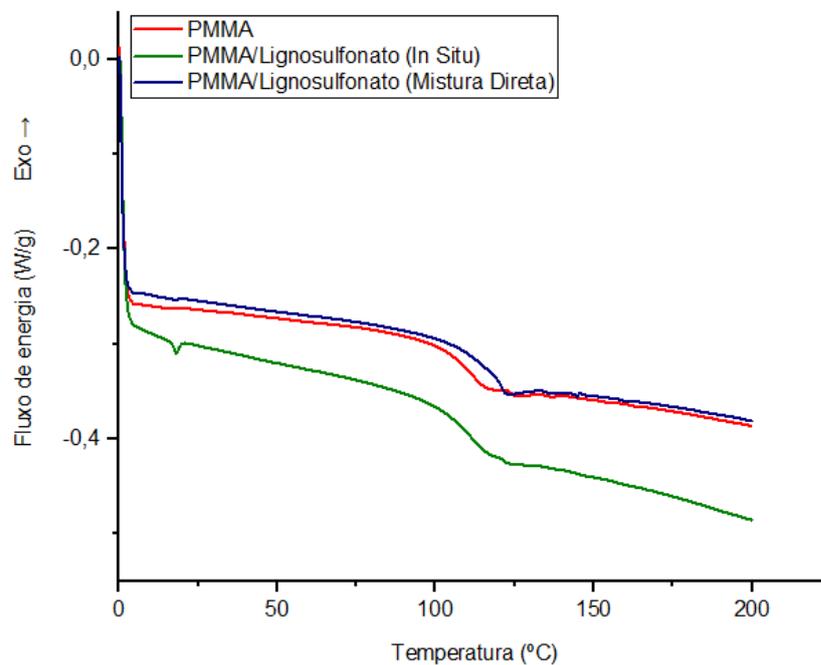


Figura 5.18 - Segundo ciclo de aquecimento da análise de DSC (atmosfera inerte) do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.



Verifica-se que a adição de lignosulfonato via polimerização *in situ* não afeta significativamente a Tg da matriz de poli(metacrilato de metila). Conforme ilustrado na Figura 5.18, o compósito preparado via polimerização *in situ* apresenta Tg de aproximadamente 109 °C enquanto o poli(metacrilato de metila) apresenta Tg de 110 °C. Por outro lado, o compósito preparado via mistura direta apresenta um valor de Tg de 119 °C, 8 % maior quando comparado ao polímero branco. Desta forma, pode-se dizer que a Tg do compósito depende do método empregado para a adição do lignosulfonato na matriz de poli(metacrilato de metila).

Nota-se que os compósitos apresentam um único valor de Tg, o que pode ter ocorrido devido à sobreposição de eventos e também devido à baixa concentração de lignosulfonato adicionado no compósito.

A Tabela 5.11 ilustra a temperatura de transição vítrea do poli(metacrilato de metila) e dos compósitos poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato.

Tabela 5.11 - Temperatura de transição vítrea do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato obtida em atmosfera inerte.

Amostra	Tg (°C)
PMMA	109,92
PMMA/Lignosulfonato (In Situ)	108,93
PMMA/Lignosulfonato (Mistura Direta)	118,84

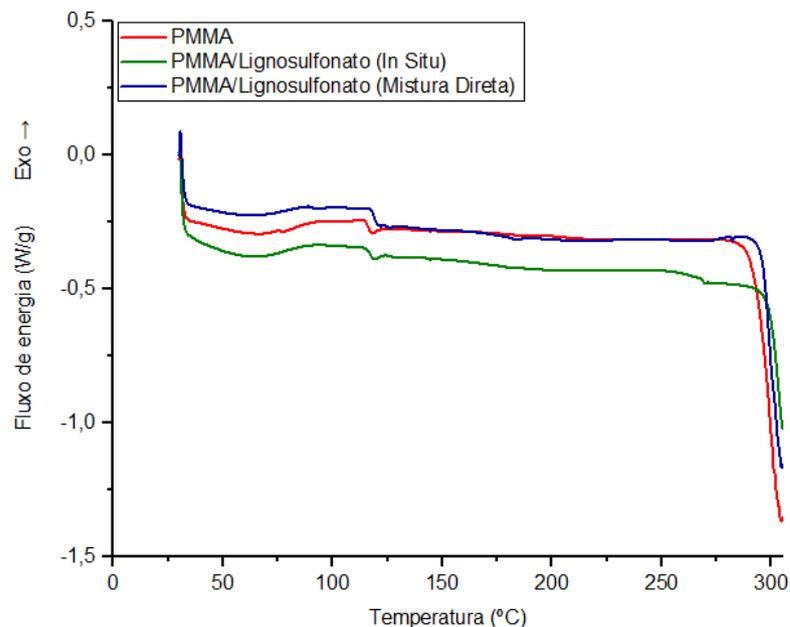
### 5.3.2.2 Temperatura de Oxidação Induzida

A Figura 5.19 ilustra a curva de aquecimento da análise de calorimetria diferencial de varredura do poli(metacrilato de metila) e dos compósitos poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato em atmosfera oxidante.

Nota-se que o poli(metacrilato de metila) apresenta temperatura de oxidação induzida (OIT) de aproximadamente 292 °C. Este resultado está de acordo com o reportado pelos autores OLIVEIRA et al. (2017). Segundo os autores, a OIT do poli(metacrilato de metila) é de 291,8 °C. Verifica-se que o compósito preparado via polimerização *in situ* apresenta OIT de aproximadamente 298 °C, 2 % maior quando comparado ao polímero branco. O compósito preparado via mistura direta, por sua vez, apresenta OIT de

aproximadamente 295 °C, 1 % maior quando comparado ao polímero branco. Desta forma, pode-se dizer que a adição de lignosulfonato na matriz de poli(metacrilato de metila) (0.7% lignina:polímero wt/wt) contribui para uma melhora nas propriedades termo-oxidativas do polímero, indicando que o lignosulfonato pode atuar como antioxidante. SADEGHIFAR e ARGYROPOULOS (2015) reportaram aumento na OIT do poli(etileno) na mesma proporção considerando percentual de lignina e incremento na temperatura. Os autores obtiveram um aumento na temperatura de oxidação induzida (OIT) de 50 °C usando 5 wt % de lignina, que foi adicionada ao polímero via extrusão. Além disto, nota-se que o método via polimerização *in situ* corrobora para uma melhor resistência à oxidação.

Figura 5.19 - Curva de aquecimento da análise de DSC (atmosfera oxidante) do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.



Verifica-se que o comportamento da temperatura de transição vítrea em atmosfera oxidante é similar ao comportamento em atmosfera inerte, que foi descrito no item 5.3.2.1. O compósito preparado via mistura direta apresentou o maior valor de Tg enquanto o compósito preparado via polimerização *in situ* apresentou valor de Tg muito próximo ao polímero branco.

A Tabela 5.12 ilustra a temperatura de transição vítrea e a temperatura de oxidação induzida do poli(metacrilato de metila) e dos compósitos poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato.

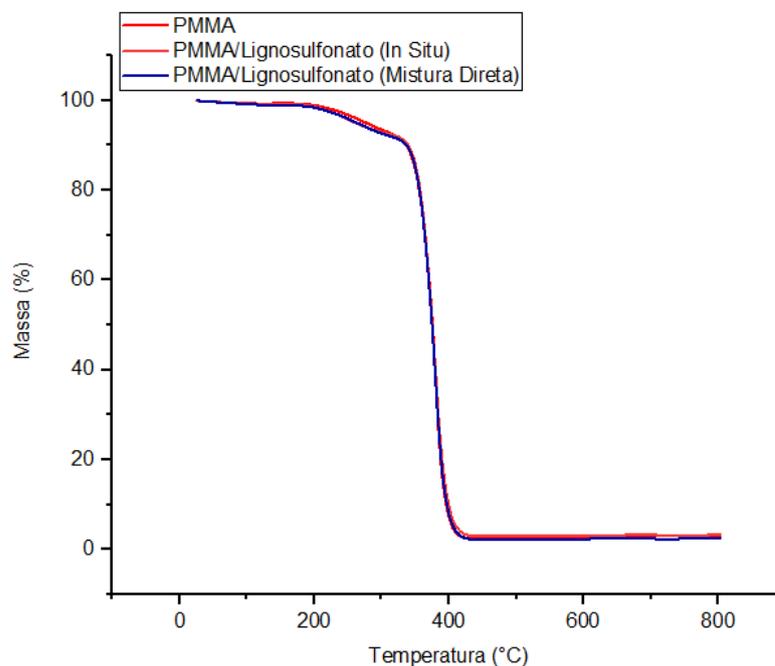
Tabela 5.12 - Temperatura de transição vítrea e temperatura de oxidação induzida do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato obtidas em atmosfera oxidante.

Amostra	T <sub>g</sub> (°C)	OIT (°C)
PMMA	115,70	291,85
PMMA/Lignosulfonato (In Situ)	116,28	297,87
PMMA/Lignosulfonato (Mistura Direta)	118,90	295,02

### 5.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 5.20 e a Figura 5.21 ilustram, respectivamente, a curva termogravimétrica (TG) e a curva termogravimétrica derivada (DTG) do poli(metacrilato de metila) e dos compósitos poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato.

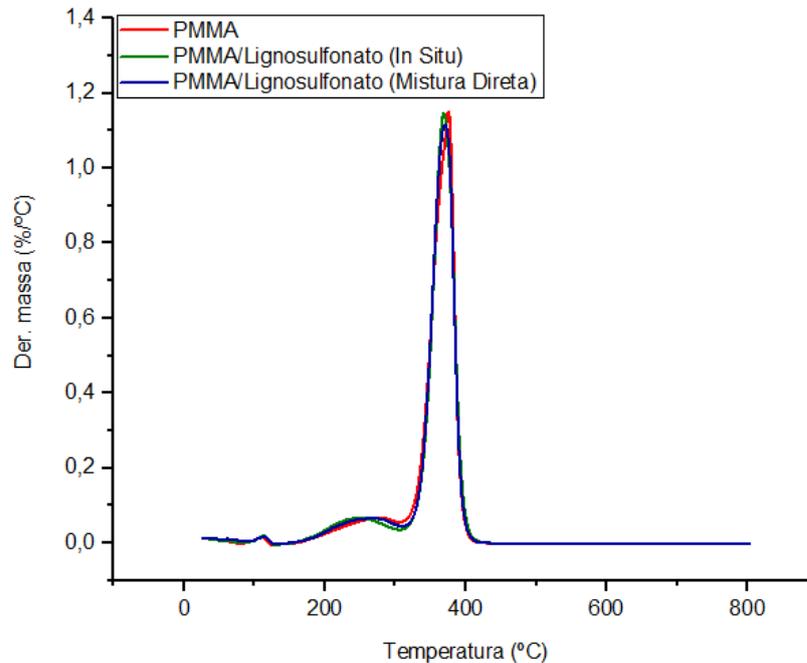
Figura 5.20 - Curva termogravimétrica (TG) do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.



Verifica-se que o poli(metacrilato de metila) apresenta duas principais faixas de degradação. Na primeira faixa, entre 180 – 300 °C, o polímero perde 5 % em massa. Na segunda faixa, entre 300 – 400 °C, o polímero perde 86 % em massa. Segundo o autor MCNEILL (1968), na primeira faixa de degradação ocorre a cisão de cadeia por duplas terminais. Além disto, a degradação existente neste primeiro intervalo também pode ocorrer

em função de impurezas presentes na amostra. Para os autores, na segunda faixa de degradação ocorre a cisão aleatória das cadeias poliméricas. O pico identificado próximo a 100 °C corresponde à evaporação da água.

Figura 5.21 - Curva termogravimétrica derivada (DTG) do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.



Nota-se que a adição de lignosulfonato via polimerização *in situ* ou mistura direta não afeta significativamente a curva termogravimétrica da matriz de poli(metacrilato de metila). Conforme ilustrado nas curvas termogravimétricas, o poli(metacrilato de metila) apresenta temperatura de máxima degradação em torno de 380 °C. Os compósitos poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato preparados via polimerização *in situ* e mistura direta apresentam temperatura de máxima degradação em torno de 379 °C. Portanto, a adição de lignosulfonato na matriz de poli(metacrilato de metila) não altera significativamente a resistência à degradação térmica do material. Também verifica-se que a adição de lignosulfonato não modificou significativamente o resíduo final da matriz polimérica.

Portanto, pode-se dizer que a adição de lignosulfonato não corrobora para melhoras na resistência térmica do poli(metacrilato de metila). Além disto, o método empregado para a adição do lignosulfonato, seja polimerização *in situ* ou mistura direta, também não influencia no processo de degradação da matriz polimérica. O lignosulfonato não colabora para uma melhora na resistência térmica do compósito porque sua temperatura de degradação térmica não é superior à do poli(metacrilato de metila). Conforme ilustrado na

Figura 5.5 e Figura 5.21, o lignosulfonato e o poli(metacrilato de metila) apresentam temperatura de máxima degradação em 278 °C e 380 °C, respectivamente. Além disso, o baixo teor de lignosulfonato adicionado na matriz de poli(metacrilato de metila) (0.7% lignina:polímero wt/wt) também pode explicar a ausência de melhoras na resistência térmica. Entretanto, o lignosulfonato apresenta boa resistência térmica para ser usado como reforço em matriz de poli(metacrilato de metila), dado que este polímero apresenta ponto de fusão inferior à degradação do lignosulfonato, podendo ser processado sem degradar o reforço orgânico.

A Tabela 5.13 e a Tabela 5.14 descrevem, respectivamente, a temperatura de máxima degradação e resíduo final e as principais faixas de decomposição da análise termogravimétrica do poli(metacrilato de metila) e dos compósitos poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato.

Tabela 5.13 - Temperatura de máxima degradação e resíduo final da análise termogravimétrica do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de máxima degradação (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
PMMA	380,21	3,15
PMMA/Lignosulfonato (In Situ)	379,43	3,27
PMMA/Lignosulfonato (Mistura Direta)	379,48	2,42

Tabela 5.14 - Principais faixas de degradação da análise termogravimétrica do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.

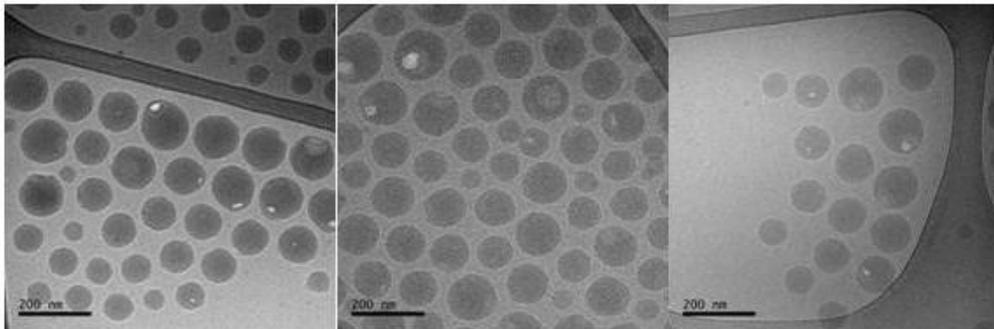
<b>Amostra</b>	<b>Faixa de Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
PMMA	180 – 300	5,00
	300 – 400	86,43
PMMA/Lignosulfonato (In Situ)	180 – 300	4,74
	300 – 400	87,61
PMMA/Lignosulfonato (Mistura Direta)	180 – 300	4,79
	300 – 400	87,48

### 5.3.4 Crio Microscopia (Cryo-EM)

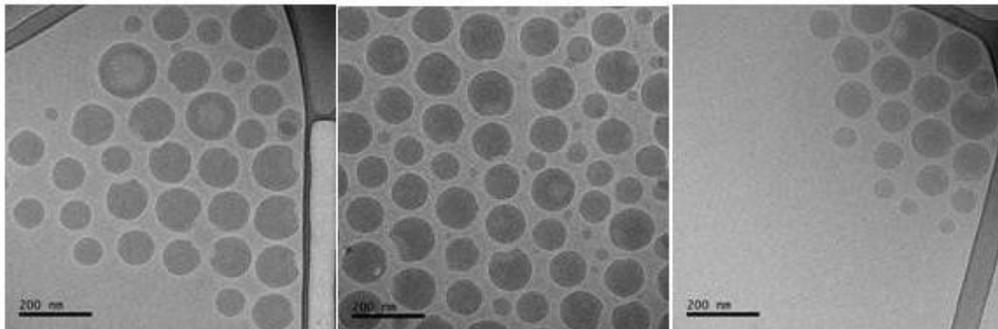
A Figura 5.22 ilustra as imagens Cryo-EM dos látices de PMMA e PMMA/Lignosulfonato preparados via polimerização *in situ* e via mistura direta. A partir desta figura, é possível visualizar as nanopartículas esféricas de PMMA incorporadas no gelo vítreo. Nota-se que algumas partículas apresentam um leve encolhimento (Figura 5.22), o que pode ter ocorrido devido à diferença de densidade entre monômero e polímero. Como a densidade do polímero é maior que a densidade do monômero e a massa do sistema reacional permanece inalterada, as partículas de polímero possuem um volume inferior ao volume das gotículas de monômero, o que justifica o encolhimento.

Figura 5.22 - Imagens Cryo-EM do PMMA e dos compósitos PMMA/lignosulfonato.

A) PMMA



B) PMMA/Lignosulfonato (In Situ)



C) PMMA/Lignosulfonato (Mistura Direta)

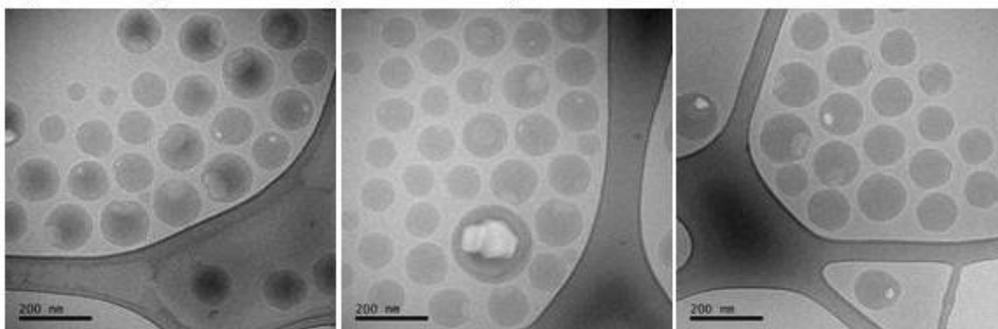
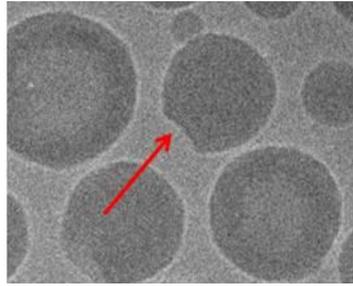


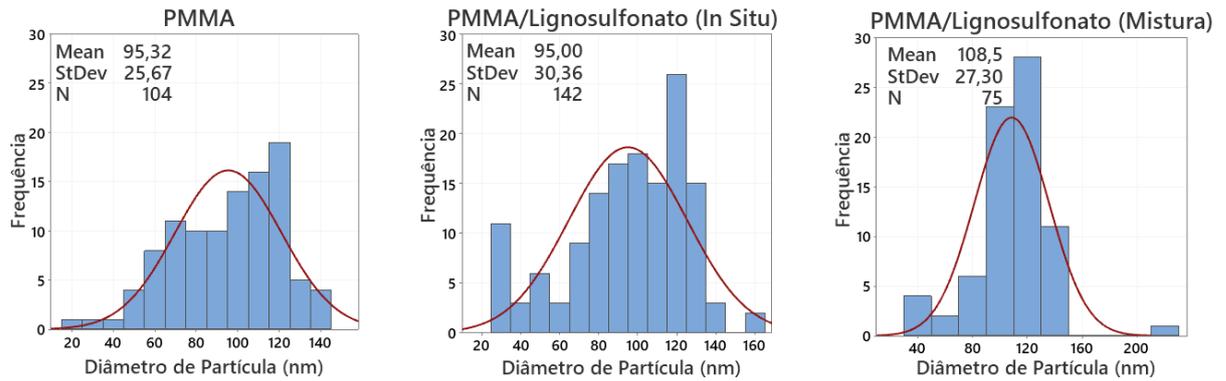
Figura 5.23 - Ilustração do encolhimento de partícula evidenciado pelo Cryo-EM.



Verifica-se que as partículas maiores de PMMA tendem a se acumular nas arestas da membrana de carbono, onde o filme de água é mais grosso. As partículas menores, por sua vez, tendem a se localizar no centro do filme, que é mais fino. Os autores DURRIEU et al. (2004) reportaram resultado semelhante para uma análise de dispersão de partículas poliméricas.

Nota-se que as nanopartículas de PMMA das amostras analisadas estão equidistantes e apresentam pouca aglomeração, indicando boa estabilidade dos látices. Conforme ilustrado na Figura 5.24, os látices de PMMA e PMMA/lignosulfonato preparado via polimerização *in situ* apresentam diâmetro médio de partícula de, aproximadamente, 95 nm. Desta forma, pode-se dizer que a adição do lignosulfonato no sistema reacional não alterou o diâmetro médio das partículas de PMMA. Entretanto, o látex de PMMA/lignosulfonato apresenta maior polidispersividade, sendo possível verificar uma maior concentração de partículas em faixas de diâmetros menores. O látex de PMMA/Lignosulfonato preparado via mistura direta, por sua vez, apresenta um diâmetro médio de partícula de, aproximadamente, 109 nm. Entretanto, esperava-se resultado similar ao PMMA, já que o lignosulfonato foi adicionado após a polimerização. Nesta situação, conclui-se que a adição de lignosulfonato via mistura direta pode diminuir a estabilidade do látex. Conforme ilustrado na Figura 5.24, as partículas de PMMA presentes neste compósito são maiores quando comparadas ao PMMA puro, podendo indicar coalescência de partículas.

Figura 5.24 - Distribuição do tamanho de partículas do PMMA e dos compósitos PMMA/Lignosulfonato mensurada por Cryo-EM.



A partir do índice de polidispersão ilustrado na Tabela 5.15, é possível verificar que o polímero puro apresenta a menor polidispersividade, enquanto o compósito preparado via polimerização *in situ* apresenta a maior polidispersividade. Os compósitos, por sua vez, apresentam valores de índice de polidispersão próximos.

Tabela 5.15 - Diâmetro equivalente numérico médio ( $\bar{D}_n$ ), diâmetro equivalente ponderal médio ( $\bar{D}_w$ ) e índice de polidispersão ( $P_d$ ) do PMMA e dos compósitos PMMA/Lignosulfonato mensurados por Cryo-EM.

Amostra	$\bar{D}_n$ (nm)	$\bar{D}_w$ (nm)	$P_d$
PMMA	95,32	111,10	1,17
PMMA/Lignosulfonato (In Situ)	95,00	115,23	1,21
PMMA/Lignosulfonato (Mistura Direta)	108,49	129,77	1,20

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho de mestrado analisou a adição de dois tipos de lignina (Kraft e lignosulfonato) sem modificação de superfície para a produção de compósitos de poli(metacrilato de metila) via polimerização em miniemulsão *in situ*. Ambas ligninas foram caracterizadas para compreender seus efeitos na reação de polimerização e também nas propriedades do compósito.

A adição de lignina Kraft e lignosulfonato antes do início da polimerização diminuiu drasticamente a conversão final do polímero e também aumentou o tempo indução, especialmente para a lignina Kraft.

A adição de lignosulfonato após o início da polimerização, seja em partes fracionadas após 0, 20, 40 e 60 min de reação (método 1) ou após 10 minutos de reação (método 2), não afetou significativamente a taxa de polimerização e a conversão final. Por outro lado, a lignina Kraft atuou como inibidor, gerando conversões finais de 24 % e 8 % para o método 1 e 2, respectivamente.

As sínteses com lignina Kraft apresentaram menor conversão quando comparadas às sínteses com lignosulfonato, uma vez que estas ligninas técnicas apresentam diferentes capacidades em finalizar radicais. Esta capacidade está relacionada com a concentração de hidroxilas do anel fenólico, massa molar e também com as subestruturas e unidades presentes na macromolécula destas ligninas. A solubilidade destas ligninas em água também colaboram para este resultado, dado que o lignosulfonato apresenta maior solubilidade e, consequentemente, tem menor interação com os radicais em crescimento na fase orgânica.

Os compósitos de poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato demonstraram melhores propriedades termo-oxidativas quando comparadas com o polímero branco. As imagens de Cryo-EM ilustraram a presença de nanopartículas equidistantes, não-aglomeradas e esféricas, revelando a boa estabilidade dos látexes. O látex preparado via mistura direta apresentou um maior tamanho de partículas, o que pode ser consequência do fenômeno de coalescência de partículas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para próximos trabalhos recomenda-se:

- Realizar testes mecânicos para verificar o efeito da adição de lignosulfonato na matriz de poli(metacrilato de metila);
- Realizar teste de adesividade com o látex de poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato para verificar a influência do lignosulfonato neste teste;
- Preparar compósitos de poli(metacrilato de metila)/lignosulfonato utilizando maior concentração de lignosulfonato;
- Estudar novas formas de preparação de compósitos de poli(metacrilato de metila)/lignina utilizando outros tipos de lignina não modificadas e hidrofóbicas;

## 8 REFERÊNCIAS

ABBADESSA, A., OINONEN, P., & HENRIKSSON, G. Characterization of Two Novel Bio-based Materials from Pulping Process Side Streams: Ecohelix and CleanFlow Black Lignin. **BioResources**, v. 13 (4), p. 7606–7627, 2018.

ADLER, E. Lignin Chemistry - Past, Present and Future. **Wood Science and Technology**, v. 11, p. 169–218, 1977.

AHMED, S.; JONES, F. R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 4933–4942, 1990.

AHVAZI et al. Lignin Profiling: A Guide for Selecting Appropriate Lignins as Precursors in Biomaterials Development. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 4, p. 5090–5105, 2016.

AKIBA, T.; TSURUMAKI, A.; OHNO, H. Induction of lignin solubility for a series of polar ionic liquids by the addition of a small amount of water. **Green Chemistry**, v. 19, n. 9, p. 2260–2265, 2017.

ALI, U.; KARIM, K. J. B. A.; BUANG, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**, v. 55, n. 4, p. 678–705, 2015.

ALIPOORMAZANDARANI, N; FATEHI, P. Lignin-methyl methacrylate polymer as a hydrophobic multifunctional material. **Industrial Crops & Products journal**, v. 154, 112728, 2020.

ANDERSON, C. D.; DANIELS, E. S. Emulsion Polymerization and Latex Applications. **Rapra Review Reports**, v. 14, n.4, p. 1-146, 2003.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 689–757, 2002.

ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 7, p. 1283–1346, 2002.

AVELINO, F. et al. Poly(methyl methacrylate) films reinforced with coconut shell lignin fractions to enhance their UV-blocking, antioxidant and thermomechanical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p.171-180, 2019.

BARARI, B. PILLAI, K. M. Green composites made from cellulose nanofibers and bio-based epoxy. In: LAU, A. K. T.; HUNG, A. P. Y. Natural Fiber-Reinforced Biodegradable and Bioresorbable Polymer Composites. **Woodhead Publishing**, 2017. cap. 3, p. 31-49.

BARZEGARI, M. R. et al. Thermal analysis of highly filled composites of polystyrene with lignin. **Polymers & Polymer Composites**, v. 21, n. 6, p. 357–366, 2013.

BECKERS, S., PEIL, S., WURM, F. R. Pesticide-Loaded Nanocarriers from Lignin Sulfonates – A Promising Tool for Sustainable Plant Protection. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 8, p. 18468–18475, 2020.

BRESOLIN, C. **Modelagem matemática e validação experimental de reações de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. ed. New York: **John Wiley & Sons, Inc.**, 2007.

CAMARGO, F. A. **Obtenção e caracterização das blendas de ligninas (sulfonadas, bagaço de cana de açúcar, eucalipto) e taninos com o poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)/phbv**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: **Artliber**, 2006.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: **Artliber**, 2007.

CAO, J. et al. Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 41–47, 2013.

CARVALHO, F. P. **Blendas de poli(metacrilato de metila) e do elastômero saturado poli[acrilonitrila-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-estireno] obtidas por polimerização in situ**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CHAI, X. S.; SCHORK, F. J.; OLIVER, E. M. ATR-UV monitoring of methyl methacrylate miniemulsion polymerization for determination of monomer conversion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 1471–1475, 2006.

CIEMNIECKI, S. L.; GLASSER, W. G. Multiphase materials with lignin: 1. Blends of hydroxypropyl lignin with poly(methyl methacrylate). **Polymer**, v. 29, p. 1021–1029, 1988.

COCCO, D. R. **Blendas de poli(metacrilato de metila) e do elastômero ASA obtidas por polimerização in situ**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química na Área de Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DASTJERDI, Z. et al. Polymer Nanocomposites for Emulsion-Based Coatings and Adhesives. **Macromolecular Reaction Engineering**, 1800050, 2018.

DASTJERDI, Z.; CRANSTON, E. D.; DUBÉ, M. A. Synthesis of Poly(n-butyl acrylate/methyl methacrylate)/CNC Latex Nanocomposites via In Situ Emulsion Polymerization. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 11, 1700013, 2017.

DIZHBITE, T. et al. Characterization of the radical scavenging activity of lignins - natural antioxidants. **Bioresource Technology**, v. 95, p. 309–317, 2004.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.

DURRIEU, V.; PUTAUX, J.; PASSAS, R.; GANDINI, A. Cryo-TEM and Image Analysis of Polymer Nanoparticle Dispersions. **Cryoelectron Microscopy**, v. 18, n. 1, p. 19–21, 2004.

EL MANSOURI, N. E.; SALVADÓ, J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 26, n. 2, p. 116–124, 2007.

ERIKS. PMMA chemical resistance. **ERIKS**. Disponível em: <<https://static.eriksgroup.com/nl-be/datasheets/transparante%20kunststoffen/eriks%20-%20pmma%20resistance%20to%20chemical.pdf>> Acesso em 28 nov. 2018.

FABRI, F. **Polimerização de metacrilato de metila utilizando um complexo dicetimínico de samário (III) como catalisador**. 2006. Dissertação (Mestre em Química na Área de Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FELDMAN, D. et al. Rigid Poly(vinyl chloride)-Organosolv Lignin Blends for Applications in Building. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 2119–2128, 1996.

FERRAZ, A., BAEZA, J., RODRIGUEZ, J., FREER, J. Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 201–212, 2000.

FERRIOL, M. et al. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): Modelling of DTG and TG curves. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n. 2, p. 271–281, 2003.

FRIEDRICH, K.; REINICKE, R. Polymer Composites, Friction and Wear of. In: BUSCHOW, K. H. J. et al. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. **Elsevier**, 2001. p. 7235-7239.

GHAFFAR, S. H.; FAN, M. Lignin in straw and its applications as an adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 48, p. 92–101, 2014.

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

HACKER, M. C.; MIKOS, A. G. Synthetic Polymers. In: ATALA, A.; LANZA, R.; THOMSON, J. A.; NEREM, R. Principles of Regenerative Medicine. 2 ed. **Academic Press**, 2011.

HAGE, R. EL et al. Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1632–1638, 2009.

HIRATA, T., KASHIWAGI, T., BROWN, J. E. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Weight Loss. **Macromolecules**, v.18, n.7, p. 1410–1418, 1985.

HU, J.; ZHANG, Q.; LEE, D. J. Kraft lignin biorefinery: A perspective. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1181–1183, 2018.

IBRAHIM, M. N. M. et al. Chemical and thermal properties of lignin from oil palm biomass as a substitute phenol in a phenol formaldehyde resin production. **Carbohydrate Polymers**. v.86, p. 112 – 119, 2011.

IBRAHIM, V. et al. Production and properties of adhesives formulated from laccase modified Kraft lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 343–348, 2013.

JAKAB, E. et al. Termogravimetry/mass spectroscopy of various lignosulfonate as well as of a kraft and Acetosolv Lignin. **Holzforschung**, v. 45, p. 355–360, 1991.

IOANNIDES, N. et al. Approaches to mitigate polymer-core loss in plastic optical fibers: A review. **Materials Research Express**, v. 1, n. 3, 032002, 2014.

JI, X.; GUO, M. Preparation and properties of a chitosan-lignin wood adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 82, p. 8–13, 2018.

JOSE, J. P. et al. Advances in Polymer Composites: Macro- and Microcomposites – State of the Art, New Challenges, and Opportunities. In: THOMAS, S. et al. *Polymer Composites*. v. 1, Weinheim: **Wiley-VCH**, 2012.

KABIR, A. S. et al. De-polymerization of industrial lignins to improve the thermo-oxidative stability of polyolefins. **Industrial Crops and Products**, v. 120, p. 238–249, 2018.

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

KAI, D. et al. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1175–1200, 2016.

KIM, H.; RALPH, J. A gel-state 2D-NMR method for plant cell wall profiling and analysis: a model study with the amorphous cellulose and xylan from ball-milled cotton linters. **RCS Advances**, v. 4, p. 7549-7560, 2014.

KONG, F. et al. Water soluble kraft lignin-acrylic acid copolymer: synthesis and characterization. **Green Chemistry**, v. 17, p. 4355–4366, 2015.

KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/Lignin Blends: Interactions, Properties, Applications. **European Polymer Journal**, v. 93, p. 618-641, 2017.

KUROE, M. et al. Application of lignin-modified phenolic resins to brake friction material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 1, p. 310–315, 2013.

LANDFESTER, K. et al. Evidence for the preservation of the particle identity in miniemulsion polymerization. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 20, n. 2, p. 81–84, 1999.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

LEGER, C. A.; CHAN, F. D.; SCHNEIDER, M. H. fractionation and characterisation of technical ammonium lignosulphonate. **BioResources**, v.5, n.4, p. 2239-2247, 2010.

LEMES, A. P. et al. Effect of Lignosulfonate on the Thermal and Morphological Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, p. 250–259, 2010.

LI, S.; WILLOUGHBY, J. A.; ROJAS, O. J. Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Carboxymethylated Lignins: Properties and Energy Prospects. **ChemSusChem**, v. 9, p. 2460–2469, 2016.

LIN, S. Y.; DENCE, W.C. Methods in Lignin Chemistry. **Springer Series in Wood Science**, 1992.

LIODAKIS, S.; BAKIRTZIS, D.; DIMITRAKOPOULOS, A. Ignition characteristics of forest species in relation to thermal analysis data. **Termochimica Acta**, v. 390, p. 83–91, 2002.

LITTUNEN, K. et al. Network formation of nanofibrillated cellulose in solution blended poly(methyl methacrylate) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 183–190, 2013.

LIU, Q. et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 82, p. 170–177, 2008.

LIU, W. J.; JIANG, H.; YU, H. Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Green Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 4888–4907, 2015.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1/2, p. 39–48, 2002.

LORA, J. Industrial commercial lignins: sources, properties and applications. In: PENICHE, C.; ARGUELLES, M. Monomers, polymers and composites from renewable resources. Amsterdam: **Elsevier**, 2008. cap. 10, p. 225-241.

LU, F.; RALPH, J. Lignin. In: SUN, R. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels. Amsterdam: **Elsevier**, 2010. cap. 6, p. 169–207.

MACHADO, T. O. et al. Bio-Based Lignin Nanocarriers Loaded with Fungicides as a Versatile Platform for Drug Delivery in Plants. **Biomacromolecules**, v. 21, p. 2755–2763, 2020.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução A Polímeros. 2. ed. São Paulo: **Edgard Blücher**, 1999.

MANTIA, F. P.; MORREALE, M.; ISHAK, Z. A. M. Processing and mechanical properties of organic filler-polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 1906–1913, 2005.

MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **Journal of Wood Science**, v. 61, p. 230–250, 2015.

MCNEILL, I. C. A Study of the thermal degradation of methyl methacrylate polymers and copolymers by thermal volatilization analysis. **European Polymer Journal**, v. 4, p. 21–30, 1968.

MESSMER, N. R.; GUERRINI, L. M.; OLIVEIRA, M. P. Effect of unmodified kraft lignin concentration on the emulsion and miniemulsion copolymerization of styrene with n-butyl acrylate and methacrylic acid to produce polymer hybrid latex. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 3, p. 1094–1106, 2017.

MIKITAEV, A. K.; YANOVSKII, Y. G.; KOZLOV, G. V. Description of mechanical properties of particulate-filled nanostructured polymer composites using fractal analysis. **Physical Mesomechanics**, v. 18, n. 2, p. 149–157, 2015.

MILLS, S. L. et al. Prediction of Mechanical Properties Following the Dispersion Assessment of Flame Retardant Filler / Polymer Composites Based on the Multifractal Analysis of SEM Images. **Journal of Macromolecular Science**, v. 44, p. 1137–1151, 2005.

MOUSTAQIM, M. EL et al. Thermal and thermomechanical analyses of lignin. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 9, p. 63–68, 2018.

MURPHY, J. Additives for plastics handbook. 2 ed. Kidlington: **Elsevier**, 2001.

NGUYEN, T. P. Applications of Polymer-Based Nanocomposites. In: THOMAS, S. et al. Polymer Composites. v. 2. Weinheim: **Wiley-VCH**, 2013. cap. 11, p. 249–277.

NOTLEY, S. M.; NORGREN, M. Lignin: Functional Biomaterial with Potential in Surface Chemistry and Nanoscience. In: LUCIA, L. A.; ROJAS, O. (Ed.). The nanoscience and technology of renewable biomaterials. 1. ed. **John Wiley & Sons**, 2009. cap. 7, p. 173–205.

NYMAN, V., ROSE, G., RALSTON, J. The colloidal behaviour of kraft lignin and lignosulfonates. **Colloids and Surfaces**, v. 21, p. 125–147, 1986.

O'REILLY, J. M. et al. Thermodynamic Properties of Stereoregular Poly(methyl methacrylate). **Macromolecules**, v. 15, n. 4, p. 1083–1088, 1982.

ODIAN, G. Principles of Polymerization. 4. ed. Hoboken: **John Wiley & Sons**, 2004.

OLIVEIRA, D. R. et al. Ecofriendly modification of acetosolv lignin from oil palm biomass for improvement of PMMA thermo-oxidative properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 46, 45498, 2017.

OLIVEIRA, M. A. M.; NELE, M.; PINTO, J. C. Polimerização RAFT em Miniemulsão. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 6, p. 784–797, 2013.

OLIVEIRA, M.; MACHADO, A. V. Preparation of Polymer - Based Nanocomposites By Different Routes. In: WANG, X. Nanocomposites: synthesis, characterization and applications. Zurich: **Nova Science Publishers**, 2013. cap. 4, p. 1–22.

OUZINEB, K. et al. Homogenization devices for the production of miniemulsions. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 2994–3000, 2006.

PANDEY, P. et al. Flammability and Thermal Characterization of PMMA/Clay Nanocomposites and Thermal Kinetics Analysis. **Polymer Composites**, v. 33, n. 11, p. 2058–2071, 2012.

PUCCIARIELLO, R. et al. Physical properties of straw lignin-based polymer blends. **Polymer**, v. 45, p. 4159–4169, 2004.

REIS, M. O. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos produzidos a partir de miniemulsão acrílica aquosa contendo nanopartículas de prata**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Escola de Engenharia da UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SADEGHIFAR, H.; ARGYROPOULOS, D. S. Correlations of the antioxidant properties of softwood kraft lignin fractions with the thermal stability of its blends with polyethylene. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 2, p. 349–356, 2015.

SAHOO, S.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Effect of compatibilizer and fillers on the properties of injection molded lignin-based hybrid green composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 4110–4121, 2013.

SAILAJA, R. R. N.; DEEPTHI, M. V. Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin. **Materials and Design**, v. 31, p. 4369–4379, 2010.

SAINI, P. *Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites*. Beverly: **Scrivener Publishing**, 2015.

SAMENI, J., KRIGSTIN, S., ROSA, D. DOS S., LEAO, A., & SAIN, M. Thermal characteristics of lignin residue from industrial processes. **BioResources**, v. 9 (1), p. 725–737, 2014.

SÁNCHEZ, C. G.; ALVAREZ, L. A. E. Micromechanics of lignin/polypropylene composites suitable for industrial applications. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 272, n. 4758, p. 65–70, 1999.

SANTOS; R. G.; GUERRA, E. S.; CRUZ, J. B. Free Radical Polymerization. In: GUERRA, E. S.; LIMA, E. V. *Handbook of Polymer, Synthesis, Characterization and Processing*. Hoboken: **John Wiley & Sons**, 2013. cap. 13, p. 273-292.

SEVIERLAB. Chemical compatibility guide. **SEVIERLAB**. Disponível em: <<http://sevierlab.vet.cornell.edu/resources/Chemical-Resistance-Chart-Detail.pdf>> Acesso em 28 nov. 2018.

SHAH, A. UR R. et al. The influence of particle size and surface treatment of filler on the properties of oyster shell powder filled polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 39, n. 7, p. 2420–2430, 2018.

SHEN, Q.; ZHANG, T.; ZHU, M.-F. A comparison of the surface properties of lignin and sulfonated lignins by FTIR spectroscopy and wicking technique. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 320, p. 57–60, 2008.

SOYGUN, K. et al. Investigation of mechanical and structural properties of blend lignin-PMMA. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, 435260, 2013.

TELMA, R. N. C. **Síntese de Nanocompósitos a partir de metacrilato de metila e hidróxidos duplos lamelares**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

TERAMOTO, Y.; LEE, S.-H.; ENDO, T. Molecular composite of lignin: miscibility and complex formation of organosolv lignin and its acetates with synthetic polymers containing vinyl pyrrolidone and/or vinyl acetate units. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 2063–2070, 2012.

TERASHIMA, N. Diversification of Lignin Supramolecular Structure during the Evolution of Plants. **Mokuzai Gakkaishi**, v. 59, n. 2, p. 65–80, 2013.

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

THOMPSON, E. V. Dependence of the glass transition temperature of poly (methyl methacrylates) on their tacticity. **Journal of Polymer Science Part A-2**, v. 4, p. 199–208, 1996.

TORIZ, G.; DENES, F.; YOUNG, R. A. Lignin-polypropylene composites. Part 1: Composites from unmodified lignin and polypropylene. **Polymer Composites**, v. 23, n. 5, p. 806–813, 2002.

TORRE, M. J. et al. Organosolv lignin for biofuel. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 58–63, 2013.

VÁZQUEZ, G. et al. The influence of acetosolv pulping conditions on the enzymatic hydrolysis of Eucalyptus pulps. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 17, n. 1&2, p. 147–162, 1997.

VILLALOBOS, M. A.; DEBLING, J. Bulk and Solution Process. In: GUERRA, E. S.; LIMA, E. V. Handbook of Polymer, Synthesis, Characterization and Processing. Hoboken: **John Wiley & Sons**, 2013. cap. 13, p. 273-292.

WANG, H.; FRITS, P. V.; JIN, Y. A win-win technique of stabilizing sand dune and purifying paper mill black-liquor. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 4, p. 488–493, 2009.

WANG, J.; MANLEY, R. S. J.; FELDMAN, D. Synthetic polymer-lignin copolymers and blends. **Progress in Polymer Science**, v. 17, n. 4, p. 611–646, 1992.

WANG, L. et al. Synthesis, Surface Modification, and Characterization of Nanoparticles. In: THOMAS, S. et al. *Polymer Composites*. v. 2. Weinheim: **Wiley-VCH**, 2013. cap. 2, p. 13–51.

WANG, R. M.; ZHENG, S. R.; ZHENG, Y. P. *Polymer Matrix Composites and Technology*. Cambridge: **Woodhead Publishing**, 2011.

WANG, S. et al. Preparation of polyethylene/lignin nanocomposites from hollow spherical lignin-supported vanadium-based Ziegler–Natta catalyst. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 27, p. 1351–1354, 2016.

WANG, T. L.; HWANG, W. S.; YEH, M. H. Preparation, properties, and anticorrosion application of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites coating on brass via solution polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 4135–4143, 2007.

WIDSTEN, P. et al. Potential of Lignin as Antioxidant for Thermoplastics and Other Materials. **Lignin**, v.1, p. 11–19, 2020.

YASUDA, S.; FUKUSHIMA, K.; KAKEHI, A. Formation and chemical structures of acid-soluble lignin h sulfuric acid treatment time and acid-soluble lignin content of hardwood. *J Wood Sci*, v.47, p. 69-72, 2001.

YANG, W. et al. Role of lignin nanoparticles in UV resistance, thermal and mechanical performance of PMMA nanocomposites prepared by a combined free-radical graft polymerization/masterbatch procedure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 107, p. 61–69, 2018.

YE, D. et al. Lignosulfonate as reinforcement in polyvinyl alcohol film: Mechanical properties and interaction analysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 83, p. 209–215, 2016.

YUAN, T.-Q.; YOU, T.-T.; WANG, W.,; XU, F.; SUN, R.-C. Synergistic benefits of ionic liquid and alkaline pretreatments of poplar wood. Part 2: Characterization of lignin and hemicelluloses. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 345–350, 2013.

ZHANG, M. et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC / MS and TGA / FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 65–71, 2012.