

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO, TÉRMICO E MECÂNICO
DE MISTURAS DE PBAT COM ELEVADOS TEORES DE LIGNINA**

Talyta Torrezan

São Carlos-SP
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO, TÉRMICO E MECÂNICO
DE MISTURAS DE PBAT COM ELEVADOS TEORES DE LIGNINA

Talyta Torrezan

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini

Coorientador: Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

São Carlos-SP

2019

DEDICATÓRIA

Àqueles que tem coragem de lutar por um mundo melhor desde pequenas ações.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2014)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Talyta Torrezan, realizada em 17/12/2019:

Prof. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
UFSCar

Prof. Dr. Henrique Finocchio
AFINKO

AGRADECIMENTOS

Aos meus queridos orientadores, Profa. Sílvia e Prof. Agnelli, que confiaram no meu potencial e me transformaram para melhor. Obrigada de coração pela paciência, sábios ensinamentos e deliciosa parceria.

Aos meus amados pais, Elizabeth e Airton, que transbordando em amor e luz ao me guiarem nessa espiral evolutiva, sempre me ensinaram que a educação é o maior instrumento para a construção de um mundo melhor.

Ao meu melhor encontro energético, Thais Rosales, por me iluminar e acreditar em mim quando eu mesma já não conseguia mais. Gratidão por tornar a minha vida mais leve e mais feliz.

À empresa Suzano e a meus incríveis companheiros de jornada por tanto me ajudarem ao longo dessa desafiadora missão.

À querida Laura Hsia que com seu constante e admirável apoio contribuiu lindamente para essa realização. Sem você, tudo se tornaria mais difícil.

À Talita Rigolin que com sua humildade e sabedoria me auxiliou em importantes passos.

À minha família e a meus irmãos de alma, em especial ao Bruno Bernardes, ao Renato Takeya e à Natália Pravatta, por constituírem a minha base e sempre me trazerem suporte junto das melhores energias.

À querida Maria Luiza Leite pela eterna amizade com toque maternal, ensinando-me a ser uma metamorfose ambulante.

Ao Prof. Carlos Scuracchio e ao Henrique Finocchio que compartilharam sugestões valiosas na banca de qualificação, contribuindo para nossos avanços.

Aos colegas de laboratório, Oswaldo de Souza Jr e Elias Boni, que com garra me apoiaram para vencermos os desafios.

A todos os seres iluminados que cruzaram o meu caminho nessa trajetória e contribuíram para minha evolução ao deixarem um pouquinho deles em mim.

Enfim, meus mais profundos e sinceros agradecimentos a todos aqueles que de forma direta ou indireta me ajudaram a tornar esse sonho realidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O acúmulo massivo de resíduos plásticos e seu impacto ambiental encontram-se em grande evidência atualmente. Todos os anos, mais de 8 milhões de toneladas acabam nos oceanos, de modo com que pesquisas apontam que existirão mais plásticos do que peixes em massa nos oceanos em 2050. Em meio a esses dados alarmantes, as pressões ambientais por soluções que atendam a uma economia circular têm aumentado fortemente. Dentre tais, tem-se focado no incentivo ao uso de polímeros biodegradáveis na agricultura, uma vez que essa aplicação propicia ciclos ambientalmente sustentáveis, da fonte renovável à biodegradação. Diante disso, o presente trabalho se propôs a desenvolver uma solução viável em termos técnicos, econômicos e ambientais para peças plásticas rígidas com foco no segmento agrícola, onde um dos principais materiais a compor essa solução fosse a maior fonte renovável de aromáticos presente na natureza, também conhecida por lignina. Misturas de PBAT com elevados teores de lignina foram desenvolvidas, tendo como foco trazer embasamento científico e tecnológico por meio de avaliações reológicas, térmicas e mecânicas. Tal estudo foi bem sucedido ao demonstrar a existência de duas categorias de comportamento representadas pela concentração de lignina. Até 20% em massa, são estruturadas blendas miscíveis ou parcialmente miscíveis, onde a lignina atua como um lubrificante. Já para teores acima de 40% de lignina em massa, tem-se sistemas compostos por blendas parcialmente miscíveis, onde, possivelmente, ocorre a geração de domínios, redes interconectadas (lignina-lignina e PBAT-lignina), que reduzem a capacidade de dissipar energia de maneira viscosa, demonstrando um caráter mais próximo a um sólido elástico. Assim, os resultados aqui obtidos contribuem para a compreensão estrutural de tais misturas, permitindo fundamentação para o alcance dos requisitos técnicos necessários no desenvolvimento de diferentes soluções sustentáveis a serem aplicadas em peças plásticas rígidas no segmento agrícola, como em tubetes para mudas, onde se possibilitaria a vivência de infinitos ciclos de geração de lignina usando da própria para tal.

PALAVRAS-CHAVE: Lignina; PBAT; blendas; reologia; tubetes.

ABSTRACT

The massive accumulation of plastic waste and its environmental impact is in great evidence today. Each year, more than 8 million tons end up in the oceans, so research indicates that there will be more plastics than fishes in mass in the oceans by 2050. Amid this alarming data, environmental pressures for solutions that serve a circular economy have been rising sharply. Among these, it has focused on encouraging the use of biodegradable polymers in agriculture, as this application provides environmentally sustainable cycles, from renewable sources to biodegradation. Given this, the present work aimed to develop a technically, economically and environmentally viable solution for rigid plastic parts focusing on the agricultural segment, where one of the main materials composing this solution was the largest renewable source of aromatics present in nature, also known as lignin. PBAT mixtures with high lignin contents were developed, focusing on bringing scientific and technological basis through rheological, thermal and mechanical evaluations. Such a study was successful in demonstrating the existence of two behavior categories represented by lignin concentration. Up to 20% by mass, they are miscible or partially miscible structured blends, where lignin acts as a lubricant. For contents above 40% of lignin by mass, there are systems composed of partially miscible blends. For this group of higher concentrations, there is possibly the generation of domains, interconnected networks (lignin-lignin and PBAT-lignin), which reduce the ability to dissipate energy viscously, demonstrating a character closer to an elastic solid. Thus, the results obtained here contribute to the structural understanding of such mixtures, allowing the foundation to reach the technical requirements needed in the development of different sustainable solutions to be applied to rigid plastic parts in the agricultural segment, such as seedling tubes, where it would be possible the experience of infinite cycles of lignin generation using one's own for such.

KEY WORDS: Lignin; PBAT; blends; rheology; seedling tubes.

PUBLICAÇÕES

Torrezan, T., Agnelli, J. A. M. & Bettini, S. H. P. (2018/2019). *Patent Applications*
No. *PCT/BR2019/050521, AR 20190103524, UY 38495, BR1020180752251.*

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVOS E ORIGINALIDADE DA PROPOSTA	7
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
3.1 A Lignina	9
3.2 O PBAT	13
3.3 Blendas <i>versus</i> Compósitos.....	15
3.4 Blendas Poliméricas.....	17
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
4.1 Lignina em Termoplásticos e Bioplásticos	21
4.2 Biodegradação e Compostabilidade da Lignina	23
4.3 Misturas de Lignina e PBAT	25
5 MATERIAIS E MÉTODOS	29
5.1 Materiais.....	29
5.2 Métodos	29
5.2.1 Caracterização da Lignina	30
5.2.1.1 Avaliação da acidez da Lignina por potencial hidrogeniônico (pH).....	30
5.2.1.2 Avaliação do teor de cinzas da Lignina por calcinação	30

5.2.1.3	Avaliação da Temperatura de Transição Vítrea (T _g) da Lignina por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	31
5.2.1.4	Avaliação da Massa Molar (MM) e da Distribuição de Massa Molar (DMM) da Lignina por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	32
5.2.2	Avaliação dos processos de extrusão e injeção dos sistemas PBAT/Lignina	32
5.2.2.1	Obtenção das misturas de PBAT/Lignina por extrusão dupla-rosca	32
5.2.2.2	Obtenção dos corpos de prova dos sistemas PBAT/Lignina por moldagem por injeção.....	35
5.2.3	Caracterização dos sistemas PBAT/Lignina	36
5.2.3.1	Avaliação da estabilidade térmica dos sistemas PBAT/Lignina por análises termogravimétricas (TGA)	36
5.2.3.2	Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina como blendas (e suas miscibilidades) e/ou compósitos por Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA)	37
5.2.3.3	A Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina como blendas (e suas miscibilidades) e/ou compósitos por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).....	37
5.2.3.4	Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina quando sob fluxo e correlações estruturais por análises reológicas.....	37
5.2.3.5	Avaliação dos sistemas PBAT/Lignina pelo ensaio de índice de fluidez	38
5.2.3.6	Avaliação mecânica dos sistemas PBAT/Lignina por ensaios de tração	38
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1	Caracterização da Lignina.....	39
6.1.1	Avaliação da acidez da Lignina por potencial hidrogeniônico (pH) ..	39
6.1.2	Avaliação do teor de cinzas da Lignina por calcinação.....	39

6.1.3	Avaliação da Temperatura de Transição Vítrea (T _g) da Lignina por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	39
6.1.4	Avaliação da Massa Molar (MM) e da Distribuição de Massa Molar (DMM) da Lignina por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	40
6.2	Avaliação dos processos de extrusão e injeção dos sistemas PBAT/Lignina	41
6.2.1	Obtenção das misturas PBAT/Lignina por extrusão dupla-rosca.....	41
6.2.2	Obtenção dos corpos de prova dos sistemas PBAT/Lignina por moldagem por injeção.....	42
6.3	Caracterização dos sistemas PBAT/Lignina	43
6.3.1	Avaliação da estabilidade térmica dos sistemas PBAT/Lignina por análises termogravimétricas (TGA).....	43
6.3.2	Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina como blendas (e suas miscibilidades) e/ou compósitos por Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA).....	44
6.3.3	Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina como blendas (e suas miscibilidades) e/ou compósitos por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).....	50
6.3.4	Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina quando sob fluxo e correlações estruturais por análises reológicas	53
6.3.4.1	Avaliação reológica por reometria de placas paralelas em regime oscilatório.....	53
6.3.4.2	Avaliação reológica por reometria de placas paralelas em regime permanente.....	59
6.3.5	Avaliação dos sistemas PBAT/Lignina pelo ensaio de índice de fluidez 63	
6.3.6	Avaliação mecânica dos sistemas PBAT/Lignina por ensaios de tração 65	
6.4	Considerações e Conclusões.....	69

7	CONCLUSÕES.....	73
8	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	75
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1 - Composições de PBAT/Lignina.....	33
Tabela 5.2 - Perfis de temperaturas (°C) usados em extrusora dupla-rosca para as obtenções das amostras F1 a F7.	34
Tabela 5.3 – Perfis de temperaturas, expressas em °C, utilizados na moldagem por injeção das amostras de PBAT e de suas formulações com Lignina.	35
Tabela 5.4 – Parâmetros gerais de processo usados na moldagem por injeção das amostras de PBAT e de suas formulações com Lignina.	36
Tabela 6.1 - Mn (Massa Molar Numérica Média) e Mw (Massa Molar Ponderal Média), expressas em g/mol, bem como IP (Índice de Polidispersividade) da Lignina.....	41
Tabela 6.2 - Temperaturas de início de decomposição térmica (em °C) para cada uma das formulações estudadas.....	43
Tabela 6.3 - Possibilidades de classificação dos sistemas PBAT/Lignina a partir dos comportamentos das Tg's em termos de quantidade e posição.....	46
Tabela 6.4 - Resultados de MFI das misturas de PBAT/Lignina e do PBAT....	64
Tabela 6.5 - Resultados de propriedades mecânicas sob tração das misturas de PBAT/Lignina e do PBAT.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura química genérica suposta para lignina, junto das estruturas de seus precursores. [24]	9
Figura 3.2 - Estrutura química do PBAT Ecoflex® (m = componentes modulares, por exemplo, ramificação ou extensão de cadeia). [33]	14
Figura 5.1 – Fluxograma dos métodos empregados no presente trabalho.	30
Figura 6.1 - Ciclos de aquecimentos e resfriamento, bem como marcações da faixa de T _g (início, média e fim) para a amostra de lignina.	40
Figura 6.2 - Curva de Distribuição de Massa Molar da Lignina, em termos de intensidade, expressa em porcentagem, por logaritmo da Massa Molar, apontando M _n e M _w	41
Figura 6.3 - Curvas de perda de massa e de suas derivadas em função da temperatura para as misturas, comparativamente ao PBAT e lignina isolados.	43
Figura 6.4 - Curvas de Tan Delta em função da Temperatura para as misturas PBAT/Lignina, comparativamente ao PBAT isolado, onde T _{amb} é a temperatura ambiente indicada em 23 °C.	47
Figura 6.5 - Micrografias obtidas em MEV com aumento de 5.000x, proporcionando escala de 10 μm, para cada uma das formulações estudadas.	52
Figura 6.6 - Curvas de módulo de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular para as diferentes misturas em relação ao PBAT.	54
Figura 6.7 - Ponto de cruzamento entre G' e G'' para o PBAT puro e duas de suas misturas com lignina (F2 = 10% Lignina, representante de baixas concentrações, e, F6 = 50% Lignina, representante de altas).	56
Figura 6.8 - Tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento para todas as formulações sob estudo.	60
Figura 6.9 - Viscosidade (η) pela taxa de cisalhamento para o PBAT puro e suas blendas com lignina, onde em (a), tem-se as amostras de F1 a F3, e, em (b) são apresentadas as demais (F4 a F7).	61

Figura 6.10 - Curvas comparativas tensão x deformação, em solicitação sob tração, para as amostras de PBAT e misturas PBAT/Lignina.	66
Figura 6.11 - Resultados de tensão no escoamento em função da composição das misturas PBAT/Lignina, comparativamente ao PBAT puro.	67
Figura 6.12 - Resultados de alongamento no escoamento em função da composição das misturas PBAT/lignina, comparativamente ao PBAT puro. ...	67
Figura 6.13 - Resultados de módulo elástico em função da composição das blendas PBAT/lignina, comparativamente ao PBAT puro.	68

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

De acordo com o governo do Reino Unido, 1 milhão de pássaros e mais de 100.000 mamíferos marinhos morrem todo ano por engolirem ou ficarem emaranhados em resíduos plásticos. [1]

Nosso mundo está inundado por tais resíduos. Todos os anos, mais de 8 milhões de toneladas acabam nos oceanos, de modo com que pesquisas apontam que a quantidade de partículas de microplásticos nesse cenário supera a de estrelas em nossa galáxia, além de indicarem que existirão mais plásticos do que peixes em massa nos oceanos em 2050. [1-3]

Outros dados impactantes circundam nossas vidas, tais como, 83% da nossa água da torneira contém partículas de plástico e seus resíduos tóxicos podem ser encontrados em nossa corrente sanguínea, conforme declaração do administrador do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD). [4]

Diante desse contexto, a demanda por sustentabilidade ambiental e, conseqüentemente, por materiais de fontes renováveis e/ou biodegradáveis tem aumentado em um nível bastante significativo nos últimos anos.

Exemplo disso, é a primeira estratégia europeia para os plásticos adotada pelo Parlamento Europeu, a qual visa proteger o meio ambiente da poluição pelo plástico, fomentando o crescimento e a inovação, bem como transformando um desafio numa agenda positiva para o futuro da Europa. Mediante os novos planos, até 2030, todas as embalagens de plásticos no mercado da União Europeia (EU) serão recicláveis, o consumo de objetos de plástico descartáveis será reduzido e a utilização intencional de microplásticos será restringida. [5]

Na mesma linha de ações governamentais, tem-se grandes representantes empresariais, como Lego, Pepsico, Danone e Nestlé na luta pelo desenvolvimento de materiais ambientalmente mais sustentáveis, principalmente, colocando seus esforços em bioplásticos. [6,7]

Fortes ações conjuntas também têm sido estruturadas ao redor do mundo, como a *New Plastics Economy*, iniciativa liderada pela Fundação Ellen MacArthur em colaboração com um amplo grupo de empresas líderes, cidades,

filântropos, governos, acadêmicos, estudantes, ONGs e cidadãos, que busca impulsionar um sistema de plásticos que funcione. Aplicando os princípios da economia circular, na qual os plásticos nunca se tornam resíduos, esta iniciativa reúne os principais interessados para repensar e redesenhar o futuro desses materiais tão fundamentais na vida cotidiana, mas que se constituíram em grandes geradores de resíduos. É válido ainda destacar que as ações desse grupo começam pelas embalagens. [3]

Dentro da problemática apresentada, os bioplásticos oferecem uma resposta interessante para manter um desenvolvimento sustentável em termos ecológicos, uma vez que eles são plásticos advindos de fontes renováveis, biodegradáveis ou ambos, de acordo com a *European Bioplastics*. [8] Assim sendo, podem proporcionar a preservação de matérias-primas obtidas de fonte fóssil, a redução do volume de lixo com a compostabilidade no ciclo natural, bem como a proteção do clima através da redução do dióxido de carbono liberado.

Mesmo diante de tantos benefícios ambientais, os bioplásticos ainda sofrem para transpor algumas barreiras econômicas e técnicas. Embora enfrentem tais desafios, a capacidade mundial da indústria de bioplásticos foi projetada pelo *Institute for Bioplastics and Biocomposites (IfBB)* para atingir cerca de 9,4 milhões de ton/ano em 2020, o que traduz uma expectativa de aumento muito significativo em 5 anos, haja vista a produção de 2015 que ficou em aproximadamente 2,0 milhões de toneladas. É válido ainda ressaltar que cerca de 64 % desse montante era compreendido por materiais advindos de fontes renováveis, porém não biodegradáveis, e a tendência segue em aumento nesse percentual para 82 % em 2020. [9]

Esse cenário retrata a ocorrência de caminhos mais abertos a bioplásticos que usam da mesma rede já pré-existente de infraestrutura dos convencionais, como é o caso do Bio-PET e do Bio-PE, por exemplo. Enquanto que os biodegradáveis enfrentam grandes desafios para transpassar entraves econômicos, já que necessitam de infraestruturas para processamento específicas, o que acaba por exigir investimentos extras dificultando o alcance de viabilidade financeira.

Outro agravante está atrelado às escalas de produção, que, inicialmente, precisam ser pequenas até que seus produtos conquistem mercados e justifiquem ampliações. Como consequência, tem-se que baixas escalas estão relacionadas a altos custos e preços dos produtos gerados, o que dificulta a inserção dos mesmos no mercado, gerando um círculo desafiador para aumentos de demanda e produção.

Por outro lado, inserida na parcela já estruturada, tem-se como grande oportunidade de fornecimento de matérias-primas renováveis a taxas economicamente viáveis, a indústria de Papel e Celulose. Isso está alinhado às discussões, desenvolvimentos e lançamentos de biorrefinarias e à integração dos processos de conversão de biomassa para produzir energia, biocombustíveis, biomateriais e químicos de alto valor agregado. É perceptível a transformação que vem ocorrendo de indústrias de Papel e Celulose para companhias de base florestal, que vislumbram agregar o máximo de valor a suas florestas agarrando oportunidades surgidas por pressões ambientais e necessidades de mudanças de mercados.

Exemplo dessa transformação é o caso da lignina, a qual é um dos componentes da biomassa e, no passado, era essencialmente tratada como um subproduto obtido durante a extração da celulose, sendo queimada para geração de energia nas indústrias de Papel e Celulose. Atualmente, ela vem sendo valorizada, recuperada e convertida em produtos com forte aptidão de substituição de matérias-primas advindas de fonte fóssil, ou, até mesmo, em produtos que adentram em novos cenários e aplicações.

Um dos grandes potenciais de uso da lignina está justamente na fabricação de produtos plásticos mais sustentáveis, uma vez que ela advém de recursos renováveis, tem baixo custo, pode agregar melhorias técnicas, e, ao se decompor, pode gerar um pré-humus.

Por apresentar uma estrutura bastante rígida, em virtude da grande presença de anéis aromáticos em suas macromoléculas e estruturação destas em rede tridimensional, a lignina conduz à uma fragilidade tamanha que impossibilitaria a geração de produtos plásticos constituídos apenas por ela.

Desta maneira, faz-se necessária a combinação com termoplásticos, o que vem sendo realizado ao longo das últimas décadas por meio de diferentes misturas e distintos tipos de lignina. O sucesso técnico desses sistemas é atingido, quando se respeita as limitações em termos de degradação termomecânica da lignina e se trabalha com boas interações físicas entre os componentes.

As soluções mais ambientalmente sustentáveis são as misturas com bioplásticos, mais precisamente, com polímeros biodegradáveis. No entanto, conforme já comentado, devido aos altos custos e baixas disponibilidades mercadológica destes, o uso tem sido inviabilizado em larga escala.

Ao focar na geração de composições de lignina e bioplástico, o presente trabalho se propõe a superar esses desafios, desenvolvendo uma solução que, além do atendimento às demandas ambientais, apresente boas características técnicas a um custo viável, contribuindo assim para um futuro melhor.

Em termos de aplicação, dentre os diversos segmentos plásticos nessa luta por transformações, destaca-se o agrícola. Razão para tal é que o uso do material já se dá em um ambiente onde a ocorrência de biodegradação é desejada e favorecida, além de ser o meio que proporciona o surgimento das fontes renováveis.

Alguns exemplos de uso de biodegradáveis na agricultura serão apresentados a fim de evidenciar os benefícios e potenciais de tal estratégia.

Filmes *mulching* feitos a partir de polímeros biodegradáveis não precisam ser coletados cuidadosamente a um custo elevado após o uso, como ocorre com os convencionais. Situação análoga está na contenção de encostas à beira de estradas por filmes, tecidos ou redes para evitar a erosão desses solos até que sejam estabilizados pelas plantas. Além disso, o encapsulamento de sementes e a liberação controlada de defensivos agrícolas também são beneficiados com o uso de biodegradáveis.

Outra aplicação agrícola que evidencia a sinergia existente entre esse segmento e o uso de materiais biodegradáveis é o tubete para mudas de plantas. Atividades como desentubetamento, logística de retorno dos tubetes do campo para o viveiro e higienização/ascepsia dos mesmos para reutilização são

eliminadas, haja vista que os tubetes constituídos de materiais biodegradáveis passam a ser plantados junto das mudas.

Exemplos mais específicos de sucesso dentro da agricultura são os primeiros filmes compostáveis produzidos em escala comercial para uso em embalagens e solos agrícolas a partir de blendas de lignina modificada e poliésteres biodegradáveis, que compunham a marca Xylobag™, da empresa Cyclewood Solutions, e que entraram no mercado em 2013. A companhia passou por algumas transformações e, atualmente, responde pelo nome C₁₂XL LLC. O foco está em realizar modificações químicas na lignina (principalmente, com óxido de propileno) a fim de conferir a ela características termoplásticas, tornando-a solúvel em solventes orgânicos e funcionalmente uniforme, para então misturá-la a termoplásticos biodegradáveis, como o PBAT. [10-12]

A presença dessa lignina nos filmes gerados por extrusão tubular proporciona um aumento no módulo de Young enquanto fornece compostabilidade e proteção (limitada) contra a fotodegradação. Características estas muito relevantes para as aplicações agrícolas, conforme fora exposto anteriormente. [10]

Este exemplo é uma prova de desenvolvimento de tecnologia que buscou aproveitar o contexto ambiental que vivemos com o surgimento das biorrefinarias para gerar produtos à base de lignina, tornando as blendas termoplásticas com lignina uma realidade industrial.

Outra empresa que segue neste âmbito desde 1998 é a TECNARO GmbH. Surgida como *spin-off* do Instituto Fraunhofer, ela desenvolve, produz e comercializa materiais termoplásticos baseados em fontes renováveis para a indústria de transformados plásticos, havendo uma família de produtos denominada ARBOFORM® que é constituída de lignina, aditivos e fibras naturais e que apresenta focos em distintos segmentos plásticos. [13-19]

Além desses exemplos comerciais, estão dispostos na literatura alguns artigos e patentes que buscam, acadêmica ou empresarialmente, equacionar os desafios de incorporação da lignina no universo bioplástico, os quais serão melhor apresentados e discutidos na seção Revisão Bibliográfica.

No entanto, é válido destacar que os estudos e patentes, até então publicados, apresentam muitas variações de comportamentos para esses sistemas devido a fatores como: tipo e teor de lignina; existência ou não de modificação na mesma e, em caso positivo, do tipo e intensidade; do processo (e de suas condições) usado para fabricação das misturas; da utilização ou não de aditivos; das interações existentes entre os componentes do sistema; dentre demais variáveis. [20]

2 OBJETIVOS E ORIGINALIDADE DA PROPOSTA

Mediante a contextualização da problemática e oportunidades apresentadas na seção anterior, o objetivo fora desenvolver tecnologicamente misturas de lignina e poli(adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT.

O foco do estudo esteve nos comportamentos reológicos, térmicos e mecânicos de tais sistemas, envolvendo elevados teores de lignina. Assim, proporcionando o devido embasamento em termos de estruturas e propriedades, bem como visionando potencialidades de aplicações em peças rígidas moldadas por injeção para o mercado agrícola, onde, tem-se ainda como principal direcionador, os tubetes para mudas de plantas.

É válido destacar que se buscou pelo estudo e desenvolvimento de composições que possam se tornar, no futuro, soluções completamente sustentáveis para o mercado plástico em âmbitos técnico, econômico e ambiental.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 A Lignina

Lignina deriva do termo latim *lignum*, que significa madeira, e é considerada a maior fonte renovável de aromáticos presente na natureza, representando, aproximadamente, 30% do carbono orgânico não fóssil da biosfera, e, sendo, portanto, uma enorme oportunidade de base para o desenvolvimento de produtos advindos de recursos renováveis. [21-23]

Em termos técnicos, ela pode ser definida como um conjunto de macromoléculas derivadas de reações desidrogenativas de três tipos de fenilpropanóides: álcoois trans-coniferílico (tipo-G), trans-sinapílico (tipo-S) e trans-cumarílico (tipo-H), os quais podem se conectar de distintas maneiras por ligações covalentes do tipo carbono-carbono, aril-éter e aril-aril. A Figura 3.1 retrata as estruturas químicas desses monolignóis, junto da fórmula proposta para a lignina, por meio da qual, nota-se a ausência de uma unidade repetitiva (característica de polímeros), bem como se percebe a rigidez da estrutura devido à presença de anéis aromáticos e à estruturação amorfa repleta de ramificações que conduzem a um formato tridimensional. [24]

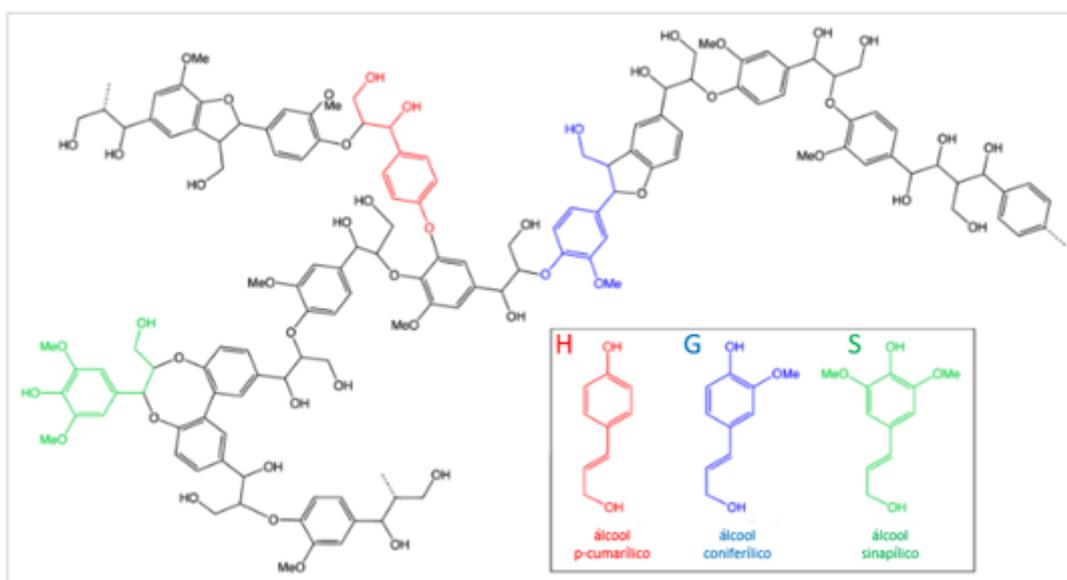


Figura 3.1 - Estrutura química genérica suposta para lignina, junto das estruturas de seus precursores. [24]

Dependendo da origem botânica, os conteúdos de lignina variam, como por exemplo, nas gramíneas, tem-se de 17 a 24 % em massa, já as madeiras denominadas *softwood* (mole) apresentam de 18 a 25 % e as *hardwood* (dura) de 27 a 33 %. [25,26]

Além disso, como toda matéria natural, as ligninas apresentam diferenças substanciais na sua composição, estrutura e pureza, que afetam suas propriedades e, por consequência, seus potenciais de aplicação. Tais variações também dependem da origem botânica, uma vez que a relação das unidades geradoras (H/G/S) muda de acordo com o tipo de planta. Em maiores detalhes, esta razão é 0–5 / 95–100 / 0 em madeira *softwood* (mole), 0–8 / 25–50 / 46–75 em *hardwood* (dura) e 5–33 / 33–80 / 20–54 em gramíneas. [25,27]

Adicionalmente, existe uma outra variável que é o processo de extração da lignina, visto que é impossível isolá-la sem realizar modificações químicas em sua estrutura. Um dos principais pontos afetados pelo processo de extração é a massa molar da lignina isolada (também chamada de lignina técnica). Os principais processos para extração da lignina dos materiais lignocelulósicos desenvolvidos até o momento são: Soda, Kraft, Sulfito e Organosolv. [20,28-31]

Diante dessas variações, torna-se essencial detalhar qual fora a lignina empregada no presente trabalho para que se possa fazer as devidas correlações e diagnósticos com as propriedades apresentadas. Assim, compartilha-se que o produto empregado fora cedido pela companhia Suzano SA, sob a marca Ligflow® 401, pertencente à família Ecolig® e indicado para uso em termoplásticos.

Portanto, sabe-se que o produto em questão tem como origem o eucalipto (*hardwood*) e é extraído pelo processo de polpação Kraft, para então ser isolado do licor negro, em condições ácidas, por uma tecnologia confidencial desenvolvida pela referida empresa.

Graças a essa fonte botânica, tem-se que a lignina utilizada apresenta cerca do dobro de unidades S em relação à G, estando essas em supremacia frente à H. Como o agrupamento S está atrelado a fenóis estericamente impedidos por duas metoxilas (Figura 3.1), tal lignina apresenta maior potencial

de caráter antioxidante, menores massas molares e menores probabilidades de reações frente a demais origens botânicas (como *softwood* e gramíneas, por exemplo).

Já em relação ao processo de extração, tem-se que o Kraft, palavra alemã atrelada à força, difundiu-se mundialmente nas fábricas de Papel e Celulose em virtude da qualidade das fibras de celulose geradas (alta resistência), versatilidade no uso de distintas matérias-primas (fontes botânicas de madeira), bem como pela circularidade do processo, isto é, possibilidade de recuperação e reutilização dos reagentes, além de geração de energia.

Em maiores detalhes, o processo Kraft se inicia com uma reação de polpação, também conhecida industrialmente como cozimento, onde os cavacos de madeira são tratados com um licor branco (solução de hidróxido de sódio – NaOH, e, sulfeto de sódio – Na₂S) a 150 – 180 °C. O intuito dessa etapa é a deslignificação da madeira, no caso da Suzano SA, de eucalipto, para liberação das fibras de celulose.

Dessa maneira, a lignina é fragmentada, principalmente, através da clivagem das ligações éteres α -aril e β -aril pelos ânions (isto é, hidróxido e hidrossulfeto). Destaca-se que, como se faz uso de sulfeto de sódio, além do hidróxido de sódio, gera-se uma eficiência de deslignificação maior, visto que a clivagem da ligação éter no carbono beta é favorecida pela presença de um melhor nucleófilo, os íons hidrossulfeto [SH]⁻, frente ao [OH]⁻. Em decorrência disso, massas molares menores são geradas no processo Kraft quando em comparação ao Soda, conduzindo ao aumento de grupos hidroxil fenólicos na lignina advinda do Kraft.

Por outro lado, podem ocorrer reações de condensação (reticulação e repolimerização) entre as macromoléculas de lignina, as quais levam ao aumento da massa molar dos fragmentos resultantes. Além disso, quantidades residuais de enxofre também são introduzidas na lignina Kraft durante as reações de condensação por nucleófilos externos (SH⁻), devido à presença de Na₂S. Tais compostos de enxofre compreendem uma das principais causas

raízes da liberação de voláteis com odores desagradáveis ao submeter a lignina ao aquecimento. [21]

Conforme comentado, sabe-se que o processo Kraft é caracterizado por ser fechado e circular, ou seja, todas as suas correntes são aproveitadas. Assim, o subproduto da etapa supracitada, licor negro (rico em fragmentos de lignina e regentes químicos), é conduzido à regeneração dos produtos químicos de cozimento, bem como à queima da parcela orgânica (essencialmente, lignina) para a geração de energia, garantindo a viabilidade econômica e ambiental da indústria.

No entanto, com a transformação de indústrias de Papel e Celulose em companhias de base florestal, caracterizadas em biorrefinarias e na integração de processos de conversão de biomassa para a geração de produtos advindos de fonte renovável, tem-se que algumas empresas estão inovando ao tomar uma corrente do licor negro para recuperação da lignina sob condições ácidas de precipitação.

Assim, além dos fatores de interferência já comentados (origem botânica e processo de extração), tem-se o isolamento da lignina a partir do licor negro como mais um influenciador. Mudanças nesse processo podem levar à obtenção de distintas frações de lignina (principalmente, em termos de massa molar e sua distribuição).

Embora a estrutura da lignina varie de acordo com os fatores anteriormente discutidos, ela sempre manterá a essência de uma estrutura química bastante complexa, existindo modelos que buscam descrevê-la, porém não havendo uma definição plena, e, podendo ser uma rica fonte para o desenvolvimento de materiais e produtos advindos de recursos renováveis, contribuindo assim para sustentabilidade ambiental.

Por fim, em termos mercadológicos, tem-se que a capacidade mundial de produção de lignina é estimada em 50 milhões de toneladas/ano, embora ainda aproximadamente 98 % desse montante seja queimado imediatamente para geração de energia que alimentam as indústrias de Papel e Celulose. [25,32]

No entanto, conforme discutido anteriormente, esse cenário vem sofrendo mudanças. A quantidade de lignina isolada e comercializada foi de 1,1 milhão de toneladas em 2014. O mercado global de lignina atingiu um valor de aproximadamente US\$ 775 milhões nesse mesmo ano e a expectativa é de chegar ao redor de US\$ 900 milhões em 2020, com a evolução de mercado e com novos entrantes no mesmo, o que corresponde a um crescimento da ordem de 2,5 % por ano. [25,32]

3.2 O PBAT

O poli(adipato-co-tereftalato de butileno) é um copoliéster alifático-aromático estatístico obtido pela reação do ácido tereftálico, 1,4-butanodiol e ácido adípico, de modo que, embora seja biodegradável, trata-se de um polímero sintético adquirido a partir de fonte fóssil. Ainda assim, apesar dele não atingir todas as necessidades ambientais, ele foi selecionado como foco desse estudo em virtude de questões mercadológicas e técnicas.

Pelas estruturas químicas, sabe-se que poliésteres aromáticos possuem propriedades mecânicas e térmicas superiores aos alifáticos, no entanto, apresentam taxa de biodegradabilidade inferior. O PBAT é um polímero estratégico pois permite balancear tais características. Segundo os estudos de Witt et al., a composição, em base molar, do PBAT Ecoflex® da BASF AG, usado no presente trabalho, é de 22,2% de ácido tereftálico, 27,8% de ácido adípico e 50% de butanodiol. A Figura 3.2 traz a estrutura química do PBAT Ecoflex®, bem como evidencia que o mesmo é modificado com componentes adicionais, os quais, possivelmente, são empregados com o foco de melhorar a processabilidade em extrusão. [33]

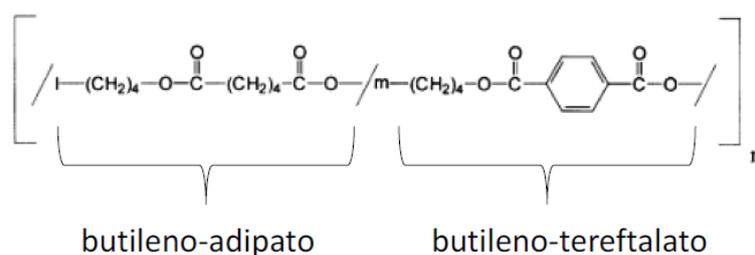


Figura 3.2 - Estrutura química do PBAT Ecoflex® (m = componentes modulares, por exemplo, ramificação ou extensão de cadeia). [33]

Ressalta-se que, para o estudo em questão, fez-se necessário o uso de um termoplástico biodegradável, uma vez que este ponto é mandatório para o alcance do principal direcionador de futura aplicação, ou seja, tubetes biodegradáveis para mudas. Além disso, buscou-se um termoplástico biodegradável com características flexíveis, já que a lignina confere aumentos em módulo elástico e é necessário um equilíbrio entre rigidez e resistência ao impacto no produto final. Tais pontos são cruciais para futura obtenção de tubetes com condições de apresentarem uma vida útil adequada nas etapas de transporte, manuseio e viveiro.

Como o PBAT é um polímero flexível, de alta tenacidade e biodegradável, ele constitui uma forte alternativa para o desenvolvimento proposto porque atende às necessidades técnicas explicitadas. Ainda nesses termos, possui uma estrutura química que apresenta afinidade com a lignina (polaridade e presença de anéis aromáticos, consequentemente podendo possibilitar boas interações), além de alta resistência à umidade, boa estabilidade térmica e ponto de fusão na faixa de 120 °C, favorecendo a mistura com lignina sem degradação significativa e com minimização do odor indesejável.

Além da demanda técnica, respeitou-se o fator econômico-comercial pois disponibilidade de mercado e preço competitivo são questões de grande relevância para o desenvolvimento de uma solução que possa ser aplicada no mercado de imediato.

Assim sendo, com uma capacidade de produção em torno de 100.000 ton/ano [34], o PBAT é o candidato flexível mais consolidado no mercado e com maior disponibilidade de produção e, por conseguinte, de venda. Embora seu

custo seja estimado em US\$ 4,00/kg, o que ainda é bastante elevado para as aplicações mapeadas, existe potencial de competitividade ao se incorporar altos teores de lignina e ao se eliminar atividades hoje necessárias com o uso de termoplásticos convencionais (como, por exemplo, no caso de tubetes: desentubetamento, logística de retorno, higienização e assepsia).

3.3 Blendas *versus* Compósitos

Existem divergências no Estado da Técnica quanto à classificação das combinações entre lignina e polímeros, estando alguns desses sistemas referenciados como compósitos, enquanto outros são denominados de blendas. A complexidade aumenta ainda mais dentro desta última categoria, uma vez que existem subdivisões atreladas à miscibilidade. [25]

Blendas são misturas de polímeros que interagem através da interdifusão. Por outro lado, em um compósito, o polímero e o material com o qual é combinado, carga ou reforço, relacionam-se por meio da adsorção em uma interface definida. Mais especificamente, em compósitos, um polímero com cadeias móveis adsorve num sólido, superfície bem estabelecida da carga/reforço. Assim, cargas minerais e fibras, por exemplo, são dispersas em compósitos como um segundo componente. [25]

Embora as definições apresentadas sejam claras e diretas, ainda é difícil afirmar se a lignina age como uma carga/reforço ou se forma uma blenda ao ser combinada a termoplásticos.

A fim de auxiliar nesse ponto, sabe-se que, embora a lignina *in natura* seja composta por macromoléculas reticuladas e ramificadas de alta massa molar, durante a extração da mesma, ocorrem quebras de ligações. Desta maneira, a maioria das ligninas técnicas, disponíveis comercialmente, como a usada no presente trabalho, apresentam massas molares relativamente baixas, já que são produzidas por vigorosos processos de polpação (como o *Kraft*), que propiciam tais cisões de cadeias.

Assim sendo, as temperaturas de transição vítrea (T_g) dessas ligninas, usualmente, são mais baixas que as temperaturas de processamento da maioria dos termoplásticos. [25]

Mediante os conceitos básicos apresentados, retoma-se a problemática classificatória do presente trabalho, a qual reside num ponto agravante adicional pois a lignina sequer pode ser encarada essencialmente como um polímero, uma vez que não possui massa molar elevada o suficiente para tal e nem mesmo unidades repetitivas. Entretanto, por outro lado, nas condições de processo com termoplásticos, ao se trabalhar acima da temperatura de transição vítrea da mesma, tem-se que ela amolecerá e apresentará um comportamento termoplástico, podendo se interdifundir com as cadeias do polímero ao qual é combinada, ou seja, não se comportando como partículas sólidas e estando mais próxima a um cenário de blendas.

Todavia, caso se esteja em temperaturas de processo inferiores à T_g da lignina, a mesma terá uma ação de partícula sólida, de modo com que a mistura dela com o termoplástico em questão se aproximará de um compósito.

Logo, acredita-se que, na verdade, não haja uma resposta absoluta para essa questão. O que ocorre é a existência de várias possibilidades, que dependem de alguns fatores, sendo os principais: tipo de lignina e de termoplástico com o qual ela é combinada, além da composição e das condições de processamento. Razão para a relevância dessas variáveis é o fato de os fatores estruturais influenciarem diretamente nas temperaturas de transições térmicas dos componentes isolados e de suas combinações, bem como nas características reológicas.

Embora não exista essa resposta universal, pode-se tomar como referência que a lignina ao ser combinada com termoplásticos em condições acima de sua T_g , terá uma propensão à estruturação de blendas com tais. Entretanto, caso se esteja abaixo dessa, a lignina poderá se comportar como um sólido, originando compósitos.

Conforme será evidenciado em seções futuras do presente texto, a lignina empregada neste estudo, Kraft de eucalipto obtida pelo processo de isolamento

da Suzano SA, apresenta média da faixa de Tg em torno de 133 °C. Além disso, sabe-se que a fusão do PBAT está por volta de 120 °C, sendo processado em temperaturas médias de 150 °C. Conseqüentemente, é bem provável que tais combinações estejam mais atreladas a blendas. No entanto, as estruturações desses componentes em diferentes níveis foram avaliadas por distintas técnicas que visaram fundamentar o entendimento do comportamento de tais sistemas como blendas ou compósitos.

3.4 Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas compõem uma excelente estratégia em termos técnicos e econômicos para o desenvolvimento de novos materiais para uma variedade de aplicações. A razão para tal é que, como são obtidas através da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, pode-se construir sistemas embasados em combinações sinérgicas das características individuais desses componentes. Assim sendo, as propriedades físicas e químicas são alteradas de acordo com a composição. [35]

Para ser considerada uma blenda, cada componente deve ter concentração superior a 2% em massa, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre os polímeros constituintes. [35]

Uma das formas de se classificar as blendas poliméricas é por meio do método de obtenção, onde se fazem presentes três tipos: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido. [35]

Na primeira situação, as blendas são obtidas através da preparação de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum, com posterior mistura das soluções nas proporções desejadas, seguida de evaporação do solvente. Esse método, normalmente, é empregado em escalas laboratoriais em virtude da baixa produtividade.

Já no caso de IPN, a mistura polimérica ocorre a partir de constituintes na forma de reticulados, os quais se interpenetram, originando um único reticulado,

sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. Quando somente um dos constituintes está na forma reticulada, a blenda é dita semi-IPN. Como se pode perceber, os IPNs são tipos especiais de blendas poliméricas, compondo uma alternativa para melhorar a interação entre fases e a compatibilidade de blendas por solução e por mistura mecânica.

Finalmente, as blendas por mistura mecânica no estado fundido são originadas, justamente, da mistura mecânica dos componentes poliméricos no estado fundido ou amolecido, de modo com que compreende elevadas temperaturas e cisalhamento. Por ser um processo que permite a mistura de polímeros em larga escala a custos competitivos, destaca-se como o mais utilizado industrialmente.

Apresentadas as distintas maneiras de geração de blendas, é importante colocar que apenas a mistura dos polímeros não implica na obtenção de blendas com propriedades finais desejadas. Para tanto, faz-se necessária a análise de miscibilidade e compatibilidade. A primeira configura no grau de interação, estando atrelada em nível de mistura molecular entre os polímeros ou fases constituintes do sistema. Assim, as blendas poliméricas podem ser definidas como miscíveis, imiscíveis, ou até mesmo, parcialmente miscíveis, dependendo da termodinâmica de mistura dos componentes. [25,35-39]

Em outras palavras, blendas miscíveis são aquelas que apresentam uma fase homogênea em níveis moleculares. Isto ocorre graças às misturas íntimas entre os segmentos moleculares dos diferentes componentes, não havendo qualquer segregação entre as moléculas. Enquanto que, nas imiscíveis, existe separação dos constituintes em fases distintas devido ao fato de nenhuma molécula de uma fase se encontrar intimamente ligada à fase vizinha. Então, a interação entre os segmentos moleculares passa a ocorrer majoritariamente na região de interface das fases presentes. Por fim, ainda há um estado intermediário denominado miscibilidade parcial, neste caso, existem regiões onde há separação de fases e outras em que a mistura é homogênea. [25,35-41]

Em maiores detalhes, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é regido pela variação da energia livre de mistura, através da equação de energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.1)$$

Onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

No caso de blendas poliméricas, como a mistura se dá entre polímeros, tem-se que ΔG_m depende essencialmente de ΔH_m , haja vista que ΔS_m quase se anula para mistura de líquidos com elevada massa molar.

A entalpia de mistura, por sua vez, é função da interação molecular, de modo com que, quanto maior for a interação entre os polímeros, mais ΔH_m tenderá a zero, conduzindo ΔG_m a valores negativos, ou seja, a blendas miscíveis. No entanto, esta situação é complexa de ser atingida pois a interação entre os polímeros precisaria ser elevada, ocorrendo que a maioria das blendas poliméricas são termodinamicamente imiscíveis.

Portanto, para um sistema polimérico:

- 1) Se $\Delta G_m < 0$, tem-se que o sistema é termodinamicamente favorável, miscível, sendo constituído por apenas uma única fase.
- 2) Se $\Delta G_m > 0$, trata-se de um sistema instável caracterizado por imiscibilidade e, então, por duas ou mais fases presentes.
- 3) Se $\Delta G_m = 0$, sistema em equilíbrio dinâmico.

No primeiro caso, embora ΔG_m seja negativo, isso não implica em estabilidade. O mesmo ocorre quando $\Delta G_m = 0$. Para que tais sistemas sejam estáveis, também é necessário satisfazer a equação abaixo:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (3.2)$$

Onde ϕ é a fração volumétrica do componente 1. Esta equação representa a estabilidade do sistema para determinadas condições de contorno de Temperatura e Pressão.

Conforme já evidenciado, justamente por causa dessas razões termodinâmicas, a maioria das blendas poliméricas é imiscível, podendo ainda apresentar incompatibilidade, resultante da baixa dispersão e fraca adesão entre as fases. Melhorias nesses aspectos podem ser alcançadas pela adição de um compatibilizante adequado, em geral, um copolímero em bloco ou de enxertia, que atua na interface, reduzindo a tensão interfacial. [39,42]

Aqui, vale destacar que análises de miscibilidade e compatibilidade são essenciais para a fabricação de blendas com propriedades finais desejadas. Contudo, esses são termos muito confundidos na literatura.

Como comentado acima, a miscibilidade é governada pelos aspectos termodinâmicos da mistura, ou seja, é uma característica intrínseca do sistema. Por outro lado, muitos sistemas poliméricos de interesse acadêmico e comercial são imiscíveis, ou seja, apresentam mais de uma fase. Por essa razão, a interface nestes sistemas é de extrema importância no comportamento final do material. Diante disso, para melhor desempenho dessas blendas, foca-se na redução da tensão interfacial e nos aumentos de dispersão e de adesão entre as fases, fatores estes, que propiciam a estabilização da morfologia. [39,43]

Portanto, a compatibilidade é uma característica que pode ser obtida por meio da modificação do sistema para a obtenção das propriedades desejadas, ou seja, trata-se de um aspecto tecnológico, em que a mistura ou blenda é dita compatível desde que se atinja uma propriedade útil, caso contrário tem-se a incompatibilidade. Logo, o termo compatibilidade é subjetivo, enquanto miscibilidade é objetivo. [44]

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Lignina em Termoplásticos e Bioplásticos

No âmbito técnico das misturas de lignina e termoplásticos, tem-se que, em virtude do grande número de grupos funcionais polares nas macromoléculas de lignina, as interações intra e intermoleculares são muito fortes e elas desempenham um papel decisivo na determinação das estruturas e propriedades desses sistemas. [24]

Existem estratégias de modificações físicas e químicas (como plastificação da lignina e modificação química estrutural), ou, até mesmo, o uso de diferentes tipos de agentes de acoplamento, que visam reduzir tais auto interações e melhorar a interação da lignina com o polímero envolvido. [20,25,28,31] No entanto, a viabilidade técnica e econômica dessas alternativas depende de diversos fatores, como: aplicação (com seus preços e requisitos), componentes, tipo de lignina e condições de processamento.

Kun et Pukánszky verificaram em suas análises que, em diversos estudos relacionados a misturas de lignina com outros polímeros (bioplásticos ou não), há controvérsias relativas à miscibilidade e/ou compatibilidade dos sistemas estudados. Por exemplo, no caso de blendas de lignina e um dado polímero em específico, algumas foram consideradas miscíveis, enquanto outras imiscíveis, pelos mesmos ou distintos grupos de pesquisa. [25]

A justificativa fornecida para tal foi o fato de a miscibilidade ser geralmente determinada por microscopia, análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ou Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), que são técnicas que exigem muito cuidado em suas interpretações para que não se tirem conclusões errôneas ou questionáveis. [25]

Além da dificuldade de identificações de miscibilidade e, conseqüentes, correlações entre estruturas e propriedades das blendas geradas, é importante evidenciar o fato de que as ligninas são diferentes, como já fora explicado anteriormente, dependendo da fonte botânica e do processo de extração da mesma. Entretanto, existem ainda outros aspectos mais específicos da lignina

que influenciam na capacidade de mistura dela com termoplásticos, gerando distintos desempenhos. Exemplos desses fatores são: estabilidade térmica, massa molar e sua distribuição, polaridade, morfologia, pureza, dentre outros. [10,20,25,28,31,45-47] Portanto, deve-se estar muito atento a essas questões quando se deseja fazer comparações entre distintos estudos e situações.

Uma vez verdadeiramente contornado o desafio de boa interação entre os componentes do sistema, seja por miscibilidade ou compatibilidade, quando a lignina técnica é combinada a diversos polímeros, tem-se que melhorias de propriedades no produto final podem ser alcançadas, dentre as quais, destacam-se: aumentos de resistência aos raios UV, térmica, termooxidativa e módulo elástico, dentre outros. [10,20,25,28,31,45-47]

Outro ponto de relevância, que compõe uma barreira bastante importante e pouco mencionada na literatura para a entrada da lignina no mercado plástico, é o odor desagradável. Ela sofre degradação térmica quando exposta ao processamento, principalmente, devido às solicitações termomecânicas impostas, o que acarreta na liberação de moléculas que apresentam mau odor. Isso está atrelado, em especial, à relação H/G/S e suas combinações, faixa de massa molar e sua distribuição, presença de oligômeros e demais químicos com odor desagradável (como compostos de enxofre no caso de ligninas advindas do processo de extração Kraft), dentre outras questões, de modo que diferentes ligninas gerarão odores distintos. [20]

Alguns esforços têm sido realizados para tentar solucionar esse desafio, como oxidação do licor negro e/ou da lignina, fracionamento desta fazendo uso de solventes orgânicos, tratamento enzimático, utilização de aditivos mascarantes, neutralizantes e/ou redutores de odor, dentre demais estratégias. [20,48-56]

Como o odor é decorrente da geração e liberação de voláteis, sua percepção e as diferenças dos níveis de intensidade são dependentes da estrutura e condições de processamento do polímero com o qual a lignina será misturada, bem como de acordo com as concentrações da mesma. No geral, ligninas são incorporadas em teores que vão de 10 a 40 %, em massa, em

termoplásticos convencionais, como polipropileno (PP), polietileno (PE), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), poliacrilonitrila (PAN), bem como em outros. Já no cenário dos bioplásticos, ela tem sido usada inclusive em teores que podem superar 40%, em massa, sendo combinada ao amido, amido termoplástico (TPS), poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), poli(ácido láctico) (PLA), entre outros. [20,25,28,30,31,45]

Conclui-se então que, uma vez equacionadas as dificuldades técnicas e de odor de misturas de lignina com termoplásticos, a mesma pode representar uma solução extremamente viável em termos técnico, ambiental e econômico, possibilitando a geração e inserção de produtos no mercado que atendam ao tripé da sustentabilidade.

Com esse avanço, outra questão relevante é a biodegradabilidade e compostabilidade da lignina, bem como das misturas geradas a partir de tal, visto que esses entendimentos apoiam na decisão ambientalmente correta em relação à destinação dos materiais após o uso e até mesmo na escolha das melhores combinações para cada aplicação.

4.2 Biodegradação e Compostabilidade da Lignina

A biodegradação é definida como um processo químico, no qual materiais são metabolizados em água, dióxido de carbono e biomassa com o auxílio de microorganismos. O processo de biodegradação depende das condições ambientais, como por exemplo temperatura, inóculo e umidade, e, do material ou de sua aplicação. [57]

Assim, para declarar a biodegradabilidade de um produto, as condições ambientais têm que estar especificadas e um cronograma para biodegradação deve ser estabelecido a fim de tornar as alegações mensuráveis e comparáveis. Alguns exemplos de normas são EN 13432, ASTM D6400, ASTM D5338, ISO14855, ASTM 5988, ASTM D6003, ASTM G160, ABNT NBR 15448-1 e ABNT NBR 15448-2. [57]

Já a compostagem é um processo que controla a decomposição biológica e a transformação de materiais biodegradáveis em uma substância semelhante ao húmus, chamado de composto. A decomposição do material biodegradável resulta na produção de dióxido de carbono, água, minerais e matéria orgânica estabilizada (adubo ou húmus). Desta forma, polímeros compostáveis são aqueles que sofrem biodegradação durante a compostagem para ceder CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e não deixam resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos. [58]

Mediante tais definições, sabe-se que a lignina não degrada facilmente por processos abióticos ou bióticos devido a sua estrutura, que são as mesmas que garantem o fornecimento de proteção física, química e biológica para as plantas. Em linhas gerais, a biodegradação da lignina ocorre lentamente e em duas etapas, sendo bastante dependente da população microbiana existente no meio para a total conversão ou não em CO₂. Em um primeiro momento, tem-se a redução da massa molar gerando compostos biodegradáveis de baixa massa molar que, em um segundo passo, são passíveis de assimilação microbiana por alguns tipos de microorganismos. Destaca-se que a primeira etapa exige um processo enzimático microbiano específico, incluindo peróxidos, a fim de quebrar as ligações C-C da lignina através de reações de radicais livres não-específicas. [59-63]

Assim, tem-se que, em geral, a lignina é degradada não primeiramente em CO₂, mas sim em fragmentos solúveis em água que são mineralizados ou ligados a substâncias húmicas e incorporados em húmus ou em outros insolúveis. Em outras palavras, ela pode ser enxergada como uma matéria orgânica que degrada lentamente, sendo considerada um pré-húmus. [10,64,65]

Conforme já apresentado, fortes exemplos de aplicação onde a biodegradabilidade e/ou a compostabilidade apresentam um papel importantíssimo estão na agricultura, uma vez que o uso do material em campo já se dá em um meio onde a ocorrência de biodegradação é desejada e favorecida. Além do positivo caráter ambiental frente aos plásticos convencionais não biodegradáveis, tem-se a economia de trabalho (em alguns casos, de

recursos financeiros) pois não existe a necessidade de retirada do produto plástico do ambiente após a utilização do mesmo, como no caso dos tubetes biodegradáveis para mudas.

4.3 Misturas de Lignina e PBAT

Por mais que a lignina venha sendo estudada há algumas décadas, conforme evidenciado nos tópicos anteriores, são raros os trabalhos que abordam a mistura desta com polímeros biodegradáveis, especialmente com PBAT. Quando isto ocorre, são avaliados teores de lignina em torno de 30%, em massa, ainda para geração de materiais flexíveis, [10] ou então são relatados o uso de lignina em teores bastante reduzidos, como aditivo para retardar processos degradativos. [46,47]

Embora não atinjam todas as necessidades propostas no presente estudo, esses trabalhos foram de relevância para o aprendizado e estruturação do nosso plano de ação, de modo com que serão discutidos em detalhes a seguir. Justifica-se que não foram encontradas anterioridades no Estado da Técnica atreladas aos objetivos aqui propostos, ou seja, tratando de misturas de lignina em altos teores e PBAT. Assim como não foram captados trabalhos nessas linhas direcionados a peças rígidas, o que demonstra uma grande oportunidade de inovar ao se alcançar a proposta traçada.

Uma das pesquisas mais significativas para nosso embasamento foi a conduzida por Glasser et al. No entanto, antes de se adentrar nesses estudos, é de relevância elucidar que esses autores são defensores de uma corrente que enxerga a insolubilidade da lignina nativa e a sua não deformabilidade térmica como comportamentos decorrentes da estruturação da mesma, junto à hemicelulose, num copolímero em bloco (ou enxertado), ao invés de uma arquitetura em rede reticulada. Assim, nesse sistema, a lignina é vista como um agregado compacto de moléculas estruturado por interações não covalentes, onde as estruturas aromáticas estão empilhadas. [10]

Diante disso, os referidos pesquisadores acreditam que, assim como a esterificação separa moléculas de celulose o suficiente para criar solubilidade, a

hidroxipropilação da lignina, por exemplo, poderia separar as estruturas aromáticas empilhadas o suficiente para tornar o produto modificado solúvel em solventes orgânicos e compatível com outras macromoléculas. Nesse sentido, modificações simples comporiam estratégias apropriadas para converter ligninas isoladas em componentes importantes de materiais termoplásticos, ao promoverem um afastamento de suas cadeias com consequente redução da Tg (temperatura de transição vítrea). [10]

Isso posto, tem-se que Glasser et al. utilizaram em seus estudos uma lignina Kraft de pinus e realizaram modificações químicas na mesma com óxido de propileno para torná-la termoplástica (isto é, deformável sob ação térmica) e solúvel em solventes orgânicos, acarretando numa maior afinidade com outras macromoléculas. [10]

Após tais transformações na lignina, os autores a misturaram em diferentes níveis (10, 20 e 30 % em massa) com PBAT, para posteriormente extrudar tais composições, gerando filmes tubulares, e os avaliar em termos mecânicos, bem como em biodegradação, fotodegradação e geração de voláteis. [10]

Os resultados demonstraram que a lignina hidroxipropilada contribuiu para aumentar de maneira moderada o módulo elástico, enquanto reduziu significativamente a resistência à tração. Além disso, ela proporcionou uma resistência (esgotável) à fotodegradação, e, quando submetida às solicitações termomecânicas para homogeneização com o PBAT, liberou voláteis atrelados a mau odor. [10]

Por fim, em termos de biodegradação, a lignina hidroxipropilada apresentou comportamento semelhante ao da lignina nativa na madeira, resistindo à conversão rápida e completa em dióxido de carbono. Por outro lado, a porcentagem média de desintegração de pedaços do filme (10 cm x 10 cm) de PBAT com 30 % de lignina hidroxipropilada foi bastante positiva. Mais especificamente, 94% dos pedaços desse filme reduziram seus tamanhos para partículas menores que 2 mm, após 12 semanas num cenário de compostagem industrial simulada, de acordo com a norma ISO 16929 (2013), a qual é usada, justamente, para determinar o grau de desintegração de materiais plásticos em um teste de compostagem aeróbica em escala piloto. [10]

Tomando como base o discutido, percebe-se que as explorações de Glasser et al. contribuem de maneira significativa para a presente proposta, principalmente, por apontarem o potencial de compostabilidade de misturas de PBAT e lignina, e, o odor desagradável dessas. No entanto, eles focam no cenário de flexíveis, em teores moderados de lignina (30 % em massa) e em modificações químicas na mesma. Vislumbrando o alcance de uma solução sustentável nos diversos âmbitos aqui já abordados, optou-se no presente desenvolvimento em se trabalhar com um tipo de lignina que não exigisse modificações químicas e em usá-la em elevados teores (até 60 % em massa), uma vez que tais pontos contribuem para o alcance de viabilidade econômica. Outra questão diferencial fora o direcionamento ao mercado de peças rígidas ao invés de flexíveis, visto que se tem como objetivo uma solução para os tubetes de mudas (onde, por outro lado, a questão de mau odor não é crítica).

É válido também abordar o trabalho realizado por Tavares et al., onde se avaliou a resistência à descamação de filmes constituídos por blendas de PBAT e lignina, sendo o teor desta variado de 0 a 10 % em massa. Embora os teores de lignina sejam baixos e o foco seja em filmes, foi utilizada uma lignina Kraft de madeira dura, mais especificamente de eucalipto, e isolada pela tecnologia da Suzano SA, assim como se fez no presente estudo de mestrado. Em virtude disto e das avaliações de homogeneidade e miscibilidade das blendas, por análises dinâmico-mecânicas (DMA) e microscopia de força atômica (AFM), apresentadas por Tavares et al., decidiu-se trazer esse trabalho como referência. [46]

Nele, pôde-se observar que, conforme o teor de lignina (até 5 % em massa) aumenta, tem-se uma elevação no módulo de armazenamento, a qual provavelmente está relacionada à uma dispersão adequada da lignina no PBAT e a consequentes boas interações entre esses componentes. Lembra-se que a lignina tem uma estrutura aromática que quando bem combinada a termoplásticos pode conferir aumentos em termos de rigidez. [46]

Embora a mistura de PBAT com 10 % em massa de lignina também tenha elevado o módulo de armazenamento frente ao PBAT puro, tem-se que este

resultado fora inferior às demais inserções (1, 3 e 5 % em massa). Os motivos alegados para tal seriam aglomeração da lignina e presença de microvazios. [46]

Ainda sobre o efeito da lignina no comportamento dinâmico-mecânico das blendas, notou-se que ela aumenta a Tg comparativamente ao PBAT puro. Além disso, por meio da análise do deslocamento do pico do módulo de perda para mais altas temperaturas e a presença de um único pico nos casos das blendas, Tavares et al. aferiram a miscibilidade de tais. [46]

Entretanto, pelos resultados de AFM, nas amostras com até 5 % de lignina em massa, foram observadas regiões com módulos heterogêneos e domínios de fase dispersa fina; e, para aquela com 10% de lignina, tais domínios foram maiores, indicando separação de fases. [46] Ou seja, em todas as situações se notou a presença de duas fases, o que não caracterizaria blendas miscíveis. Em virtude disso, questiona-se a afirmação feita pelos autores.

Outras características também foram analisadas por Tavares et al. em compósitos multicamadas, obtidos por laminação, nos quais os filmes de blendas PBAT-lignina foram ligados a camadas de polietileno usando de adesivo de poliuretano. Entretanto, tais pontos não serão aqui abordados por não se enquadrarem no escopo do plano estruturado para o mestrado em questão.

Por fim, destaca-se o estudo de Xing et al. que focou em blendas de lignina e PBAT para fabricação de filmes biodegradáveis (PBAT) com resistência aos raios UV. [47]

Embora tenham realizado modificações na lignina e esta possuía origem e processo de extração distintos dos quais foram aqui empregados, entendeu-se como importante apresentar o trabalho de Xing et al. por ele evidenciar a característica de proteção aos raios UV conferida pela lignina, a qual é um ponto de atenção pois ela precisa ser equilibrada para a etapa de exposição dos tubetes de mudas no viveiro. Justifica-se que a proteção é interessante até determinado nível, haja vista que os fatores abióticos precisam agir envelhecendo os tubetes e iniciando o processo degradativo de tais, para uma vez plantados poderem seguir degradando em tempo hábil até atingirem a devida biodegradação, sem trazer inconvenientes para o desenvolvimento das mudas e para o solo.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Nesse trabalho, utilizou-se o Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), grade Ecoflex® F Blend C, produzido pela empresa BASF, o qual, de acordo com os estudos de Witt et al., apresenta composição, em base molar, de 22,2% de ácido tereftálico, 27,8% de ácido adípico e 50% de butanodiol. [33]

Além disso, empregou-se a Lignina Kraft de eucalipto, grade Ligflow® 401, produzido e doado pela empresa Suzano SA, cujo o fornecimento fora realizado no aspecto de pó, sendo 90% do material com granulometria inferior a 250 µm, segundo metodologia interna (ensaio de peneiramento) da referida companhia.

A lignina em questão, fora selecionada em virtude do potencial em agregar melhorias em termos reológicos combinadas a boas propriedades mecânicas dos produtos finais, conforme evidenciado em trabalhos prévios. [66]

Destaca-se ainda que não foram realizadas modificações químicas na mesma por questões de custo, visto que a margem econômica para substituição do principal foco de aplicação, tubetes para mudas, é muito baixa (hoje, eles são de polipropileno reciclado e reutilizados por anos). Além disso, em termos técnicos, a existência de separação de fases, microvazios e demais defeitos que possam concentrar tensão são interessantes, uma vez que se faz necessária uma rápida degradação dos tubetes (os quais, quando para mudas de eucalipto, devem resistir a experiência no viveiro de 90 a 120 dias, para então serem plantados no campo junto das mudas, não atrapalhando o desenvolvimento destas e, portanto, possibilitando que as raízes das plantas rompam os tubetes).

5.2 Métodos

Os equipamentos utilizados para a obtenção e caracterização dos sistemas PBAT/Lignina necessários para o desenvolvimento deste trabalho pertencem ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Enquanto que, para as análises específicas da lignina, foram

utilizados os equipamentos do Laboratório de Química Analítica da Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Suzano SA – Unidade de Limeira.

A Figura 5.1 procura apoiar na praticidade de visualização do trabalho desenvolvido ao apresentar fluxogramas dos métodos utilizados.

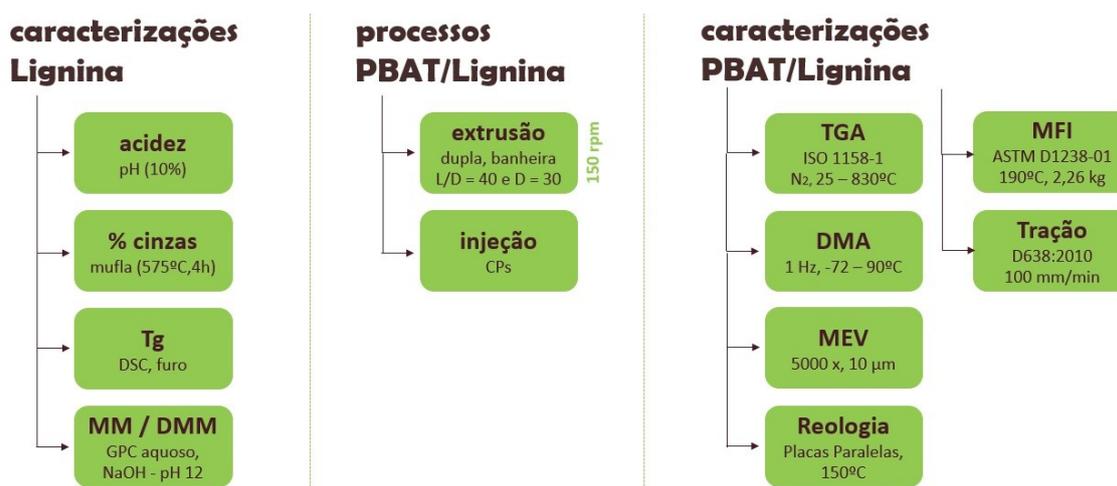


Figura 5.1 – Fluxograma dos métodos empregados no presente trabalho.

5.2.1 Caracterização da Lignina

5.2.1.1 Avaliação da acidez da Lignina por potencial hidrogeniônico (pH)

As análises de pH da lignina foram realizadas utilizando-se o pHmetro modelo 913 da Metrohm, calibrado e verificado com padrões de referência.

Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 2,0 g de amostra e 50 mL de água desmineralizada e, então, a solução foi mantida sob agitação constante por cinco minutos à temperatura ambiente. Em seguida, os eletrodos foram imersos na solução e a medida realizada.

5.2.1.2 Avaliação do teor de cinzas da Lignina por calcinação

As análises de cinzas das amostras de lignina foram conduzidas utilizando-se uma mufla CEM Phoenix Airwave.

Primeiramente, os cadinhos de porcelana foram calcinados na mufla por 3 horas a 575 °C. Em seguida, foram pesadas, cerca de 2 g de amostra, em base

seca, em balança analítica, e transferidas para o cadinho de porcelana previamente tarado. Os cadinhos foram então colocados na mufla à temperatura de 575 ± 25 °C por um período de 4 horas.

Posteriormente, o equipamento foi desligado e esperou-se atingir a temperatura de 105 ± 3 °C para transferência dos cadinhos para um dessecador. Após atingir a temperatura ambiente, o teor de cinzas da amostra foi calculado conforme a equação abaixo.

$$\text{Teor de Cinzas} = \frac{(M_{cc} - M_0)}{M_{BS}} * 100 \quad (5.1)$$

Onde:

Teor de Cinzas = Teor de cinzas totais, expresso em porcentagem massa por massa (% m/m); M_0 = Massa do cadinho de porcelana sem amostra, expressa em grama (g); M_{BS} = Massa da amostra inicial (base seca), expressa em grama (g); M_{cc} = Massa do cadinho de porcelana com as cinzas totais, expressa em grama (g).

5.2.1.3 Avaliação da Temperatura de Transição Vítea (Tg) da Lignina por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi feita na amostra de lignina a fim de se determinar a temperatura de transição vítea – Tg da mesma, utilizando-se o equipamento modelo Q20 da TA Instruments e suporte de amostra hermético de alumínio com furo.

Primeiramente, o equipamento de DSC foi calibrado e verificado com padrão de referência de Índio, seguindo as recomendações do manual do fabricante. Foram utilizadas entre 5,0 e 8,0 mg de amostra e atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) a uma vazão de 50 mL/min.

Em relação à programação de temperatura, embasou-se nas orientações da Suzano SA, as quais consistiram, primeiramente, no aquecimento de 20 °C a 160 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, seguido do resfriamento de 160 °C a -50 °C com taxa de resfriamento de 20 °C/min e, por fim, de segundo aquecimento de -50 °C a 180 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo a Tg determinada a partir da curva do 2º aquecimento.

5.2.1.4 Avaliação da Massa Molar (MM) e da Distribuição de Massa Molar (DMM) da Lignina por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de determinação de MM e distribuição do tamanho de partículas foram feitas através da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), também conhecida por Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC), utilizando-se o equipamento Shimadzu LC20 com detector DAD SPD-M20A.

Como fase móvel, usou-se solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a um pH 12. Para filtrar, dispendeu-se de um sistema de filtração a vácuo com membrana de acetato e desgaseificação em ultrassom.

Após o preparo da fase móvel, realizou-se a purga e o *startup* do sistema. Para construção da curva de calibração, empregou-se padrões da empresa PSS, constituídos de *poly(styrene sulfonate) sodium salt*, de 891 Da (Mn) a 10.000 Da (Mn), para trabalhar na faixa linear da curva.

Foram pesadas cerca de 5,0 mg de amostra de lignina e diluídas em 1,5 mL da fase móvel. Então, agitou-se em um vórtex até completa dissolução para seguir em filtração da solução com filtro de seringa 0,22 μm .

O cromatógrafo foi configurado com vazão de 1 mL/min, temperatura de 27 °C, conjunto de coluna PSS-100-100000A, detector DAD-HPLC e volume de injeção de 20 μL .

5.2.2 Avaliação dos processos de extrusão e injeção dos sistemas PBAT/Lignina

5.2.2.1 Obtenção das misturas de PBAT/Lignina por extrusão dupla-rosca

As composições de PBAT/Lignina foram preparadas pelo processo de mistura no estado fundido, utilizando-se uma extrusora co-rotacional de rosca dupla, da marca Imacom modelo DRC 30:40 IF (diâmetro de rosca de 30 mm e razão L/D correspondente a 40).

O PBAT e a lignina pernoitaram em estufa de circulação de ar a 60 °C, sendo esta temperatura aumentada para 70 °C nas 2,5 horas que antecederiam as extrusões.

Após a secagem, a extrusora foi alimentada com as misturas físicas prontas (pó de lignina + pellets de PBAT) pelo funil principal e os materiais obtidos na matriz do equipamento foram resfriados imediatamente em banheira com água para então serem granulados.

Os parâmetros de processamento foram escolhidos de maneira a obter um fluxo contínuo na extrusão e cuidado para não ocorrer a degradação do material.

Assim, embora a rotação da rosca tenha sido para todas as amostras de 150 rpm, os perfis de temperaturas tiveram que ser ajustados para as distintas formulações. Por exemplo, empregou-se uma faixa de 90 °C a 150 °C para o PBAT, a qual tivera que ser reduzida conforme a lignina fora introduzida, atingindo um perfil de 40 °C a 110 °C para o caso em que se tinha 60% em massa de lignina.

Neste trabalho, foram estudadas e comparadas 07 formulações, variando-se o teor de lignina. A Tabela 5.1 apresenta a identificação e a composição correspondente de cada formulação preparada. Enquanto que, as condições específicas de extrusão são trazidas na Tabela 5.2, e, a configuração de rosca demonstrada na Figura 5.1.

Tabela 5.1 - Composições de PBAT/Lignina.

Código	Concentração mássica (%)	
	PBAT	Lignina
F1	100	0
F2	90	10
F3	80	20
F4	70	30
F5	60	40
F6	50	50
F7	40	60

5.2.2.2 Obtenção dos corpos de prova dos sistemas PBAT/Lignina por moldagem por injeção

As misturas de PBAT/Lignina e sua referência foram moldadas por injeção em uma injetora da marca ROMI, modelo Primax 130, em corpos de prova tipo 1, segundo a norma ASTM D638.

Assim como fora necessária a variação do perfil de temperaturas no processo de extrusão devido à inserção de lignina, também se tivera que tomar tal atitude na moldagem por injeção. Em detalhes, na Tabela 5.3, é possível se visualizar as temperaturas empregadas em cada formulação, bem como na Tabela 5.4 são apresentadas as condições gerais de processo usadas, sendo importante comentar que o tempo de resfriamento e a temperatura do molde foram os mesmos para todas as amostras, 35 s e 30 °C, respectivamente.

Os corpos de prova foram utilizados para os ensaios de Tração e DMA, neste último, sendo adaptados para as dimensões exigidas.

Tabela 5.3 – Perfis de temperaturas, expressas em °C, utilizados na moldagem por injeção das amostras de PBAT e de suas formulações com Lignina.

Amostras	Bico	Zona 2	Zona 3	Zona 4
F1s (PBAT)	150	150	150	130
F1p (PBAT)	145	144	144	130
F2 (90PBAT_10L)	140	133	130	130
F3 (80PBAT_20L)	140	133	130	130
F4 (70PBAT_30L)	135	130	130	130
F5 (60PBAT_40L)	135	130	130	130
F6 (50PBAT_50L)	135	130	130	130
F7 (40PBAT_60L)	135	130	130	130

Onde: F1s e F1p = PBAT não processado e processamento, respectivamente.

Zona 2 é a primeira (mais próxima ao funil de alimentação) e Zona 4 é a última (atrelada ao bico).

Tabela 5.4 – Parâmetros gerais de processo usados na moldagem por injeção das amostras de PBAT e de suas formulações com Lignina.

Parâmetros	Injeção		
	Pressão (bar)	Velocidade (%)	Tempo (s)
F1s (PBAT)	650	20	9
F1p (PBAT)	650	20	8
F2 (90PBAT_10L)	650	20	8
F3 (80PBAT_20L)	650	20	8
F4 (70PBAT_30L)	550	15	7
F5 (60PBAT_40L)	550	15	7
F6 (50PBAT_50L)	550	15	7
F7 (40PBAT_60L)	550	15	7

5.2.3 Caracterização dos sistemas PBAT/Lignina

5.2.3.1 Avaliação da estabilidade térmica dos sistemas PBAT/Lignina por análises termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas a fim de se estudar a perda de massa em função da temperatura em um ambiente de atmosfera controlada, e assim, entender a influência da lignina no comportamento degradativo das misturas.

O ensaio foi baseado na norma ISO 11358-1, utilizando-se o equipamento Q50 (V20.13 Build 39) da TA Instruments, a partir de cerca de 10 mg de amostra, e, realizado em um intervalo de temperatura de 25 °C a 830 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

5.2.3.2 Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina como blendas (e suas miscibilidades) e/ou compósitos por Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA)

As análises de DMA das formulações de PBAT com lignina para caracterização termomecânica foram feitas a partir dos corpos de prova injetados, retirando-se amostras de geometria retangular.

O ensaio foi realizado em um equipamento modelo Q800 (V21.3 Build 96) da TA Instruments, no modo “*dual cantilever*”, com frequência de 1 Hz, com equilíbrio em -72 °C (isotérmica por 5 minutos) e rampa de aquecimento de 3 °C/min até 90 °C.

5.2.3.3 A Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina como blendas (e suas miscibilidades) e/ou compósitos por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)

A morfologia dos corpos de prova injetados foi estudada através de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Foi utilizado o microscópio da marca FEI, modelo Inspect-50, com ampliações de 5000 X. A caracterização morfológica foi realizada na superfície de fratura de corpos de prova injetados, os quais foram fraturados criogenicamente após imersão em nitrogênio líquido. As amostras foram recobertas com ouro e coladas em fita condutora para captação das imagens.

5.2.3.4 Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina quando sob fluxo e correlações estruturais por análises reológicas

As análises de reometria rotacional permitem realizar uma caracterização reológica do polímero sob deformação em cisalhamento e correlacionar os resultados à estrutura molecular do material. Para esses ensaios, foram utilizados um reômetro de placas paralelas modelo AR-G2 da TA Instruments de tensão controlada e os corpos de prova injetados.

Para o regime permanente, o comportamento reológico das misturas foi avaliado através de medidas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de 0,01 a 100 s⁻¹.

Para o regime oscilatório, o comportamento reológico das misturas foi avaliado através de medidas de G' e G'' em função da frequência de oscilação de 0,01 a 500 rad/s, dentro do regime de viscoelasticidade linear.

Utilizou-se a temperatura de 150°C para todos os ensaios, atmosfera de nitrogênio e placas paralelas com geometria circular de diâmetro 25 mm e distância entre as placas de 1 mm. Todas as amostras foram secas em estufa a vácuo, a 70°C, por pelo menos 4 horas.

5.2.3.5 Avaliação dos sistemas PBAT/Lignina pelo ensaio de índice de fluidez

As análises de Índice de Fluidez (MFI, do inglês *Melt Flow Index*) foram realizadas utilizando-se o equipamento DSM Instrumentação, modelo MI-1 de acordo com a norma ASTM D1238-01 sob as condições de temperatura de 190 °C e carga aplicada de 2,16 kg.

O material utilizado para essas análises era constituído dos pellets gerados na extrusão dupla rosca das misturas.

5.2.3.6 Avaliação mecânica dos sistemas PBAT/Lignina por ensaios de tração

O ensaio de resistência à tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D638:2010 nos corpos de prova moldados por injeção, utilizando um equipamento da marca INSTRON, modelo 5569, com velocidade da travessa de 100 mm/minuto, condições ambientais de 23°C e umidade relativa do ar de 50 %.

Foram utilizados 5 corpos de prova por amostra, obtendo as propriedades, sob tração, de módulo elástico, de tensão no escoamento e na ruptura, bem como deformação no escoamento e na ruptura.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização da Lignina

6.1.1 Avaliação da acidez da Lignina por potencial hidrogeniônico (pH)

O resultado de pH para a lignina foi de 3,46, indicando a presença de resíduos ácidos, provavelmente, advindos de seu processo de obtenção. Resíduos estes que, junto de ações termomecânicas, podem potencializar processos degradativos ao se incorporar a lignina em termoplásticos.

6.1.2 Avaliação do teor de cinzas da Lignina por calcinação

Em relação ao teor de cinzas, ele representa a quantidade de resíduos inorgânicos dispostos na amostra. O resultado obtido fora de $1,47 \pm 0,01$ %, sendo bastante baixo e, possivelmente, correspondente aos químicos empregados no processo de polpação Kraft que se precipitaram junto da lignina no momento de isolamento da mesma a partir do licor negro.

6.1.3 Avaliação da Temperatura de Transição Vítreia (Tg) da Lignina por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 6.1 traz as curvas relativas aos aquecimentos e resfriamento da amostra de lignina sob estudo, bem como destaca os resultados em termos de faixa de temperatura de transição vítrea (Tg) obtidos a partir do 2º aquecimento.

É possível notar que a média da faixa de Tg para a lignina está em torno de 133 °C. Embora, apenas acima de, aproximadamente, 147 °C, pode-se supor que todas cadeias de sua estrutura amorfa irão adquirir mobilidade.

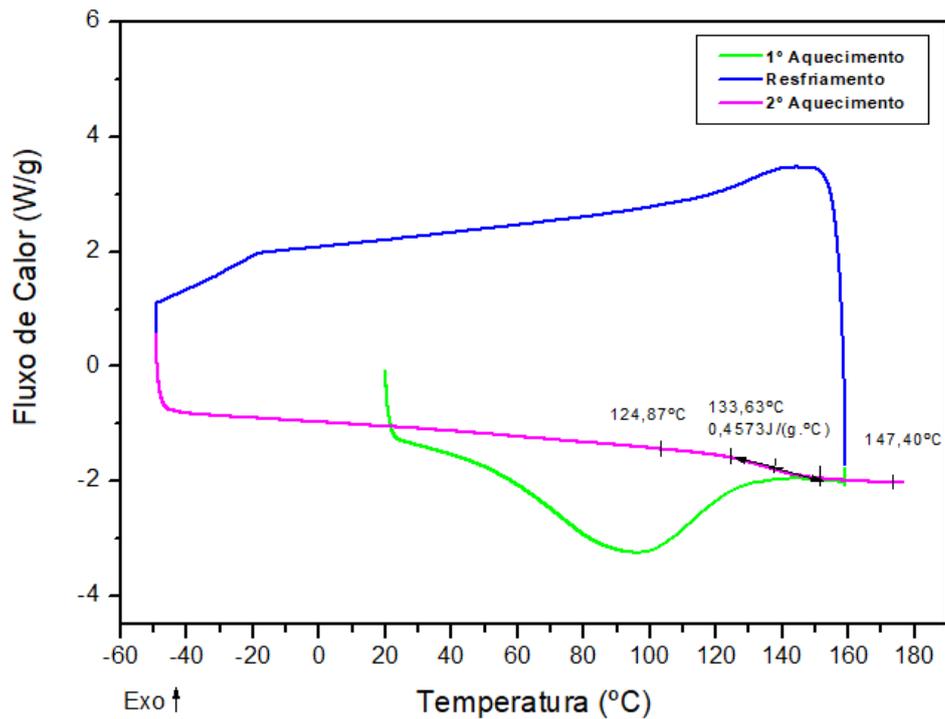


Figura 6.1 - Ciclos de aquecimentos e resfriamento, bem como marcações da faixa de Tg (início, média e fim) para a amostra de lignina.

6.1.4 Avaliação da Massa Molar (MM) e da Distribuição de Massa Molar (DMM) da Lignina por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A indicação de distribuição de massa molar para a lignina é apresentada na Figura 6.2, bem como os principais valores relativos às massas molares são trazidos na Tabela 6.1.

Através de tais, é possível perceber que existe uma distribuição de tamanho de cadeias na lignina, a qual está atrelada à faixa de Tg apresentada pela mesma. Além disso, tem-se que as médias das massas molares são bastante inferiores às dos polímeros convencionais.

Tabela 6.1 - Mn (Massa Molar Numérica Média) e Mw (Massa Molar Ponderal Média), expressas em g/mol, bem como IP (Índice de Poldispersividade) da Lignina.

Amostra	Mn	Mw	IP (Mw/Mn)
Ligflow® 401	719	2042	2,84

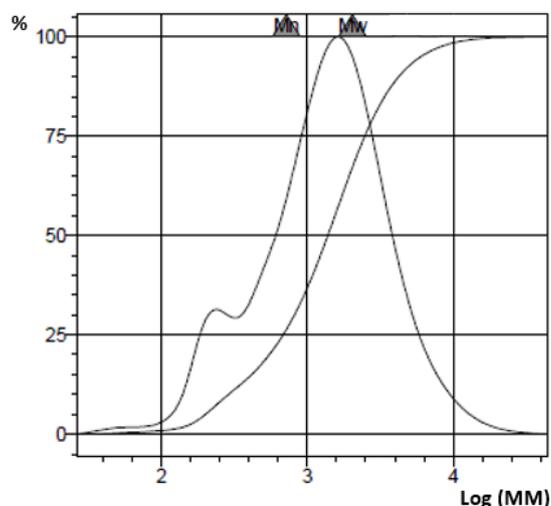


Figura 6.2 - Curva de Distribuição de Massa Molar da Lignina, em termos de intensidade, expressa em porcentagem, por logaritmo da Massa Molar, apontando Mn e Mw.

6.2 Avaliação dos processos de extrusão e injeção dos sistemas PBAT/Lignina

6.2.1 Obtenção das misturas PBAT/Lignina por extrusão dupla-rosca

Durante o processo de extrusão, todas as formulações foram processadas sem grandes dificuldades na unidade relativa ao barril da extrusora. Entretanto, o sistema de corte, por resfriamento em banheira seguido de picotador, fora comprometido para teores acima de 40 % de lignina. Provavelmente, em virtude de duas razões ocasionadas por ação da lignina: diminuição na resistência do fundido e interferência no processo de resfriamento.

Assim, visando contornar a problemática de instabilidade de processo pelas quebras dos macarrões e pelos desafios no corte, diminuiu-se as temperaturas

de processo (conforme perfis apresentados na Tabela 5.2). Essa necessidade de modificação na variável em questão, mediante a inclusão de lignina, fora essencial para se poder obter as amostras.

Para a construção de um cenário que mantivesse as mesmas condições de temperaturas para os distintos teores de lignina em PBAT, sugere-se o uso de extrusora dupla rosca co-rotacional acoplada a sistema de corte no cabeçote (estilo Gala submerso em água).

6.2.2 Obtenção dos corpos de prova dos sistemas PBAT/Lignina por moldagem por injeção

Dificuldades foram enfrentadas na injeção dos corpos de prova para todas as formulações estudadas pois os materiais ainda apresentavam características muito flexíveis no momento de extração do molde.

Diante de tais desafios, assim como no processo de extrusão, também na moldagem por injeção, houve a necessidade de ajustes nos perfis de temperaturas em relação às condições usadas para o PBAT (conforme Tabela 5.3).

Portanto, em ambos processos, as faixas de temperaturas empregadas para as misturas foram todas inferiores às do polímero puro, sendo as menores para os maiores teores de lignina. Em vias tecnológicas, essa redução na temperatura se mostra muito positiva, uma vez que a mesma está atrelada ao consumo de menos energia, promovendo redução nos custos de processo. Além disso, condições termomecânicas mais brandas são bastante favoráveis à lignina, haja vista que se retarda os processos degradativos dela e se mitiga o odor indesejável.

6.3 Caracterização dos sistemas PBAT/Lignina

6.3.1 Avaliação da estabilidade térmica dos sistemas PBAT/Lignina por análises termogravimétricas (TGA)

Os ensaios de termogravimetria tiveram como objetivo estudar a estabilidade térmica das misturas frente ao PBAT puro a fim de se determinar a influência da lignina. Assim sendo, ao se observar a Figura 6.3, bem como a Tabela 6.2, é possível perceber que a lignina diminui a estabilidade térmica do material, uma vez que, com a inclusão da mesma, tem-se redução na temperatura de início de degradação, sendo tanto maior esse decréscimo quanto maior for o teor de lignina (F2 a F7).

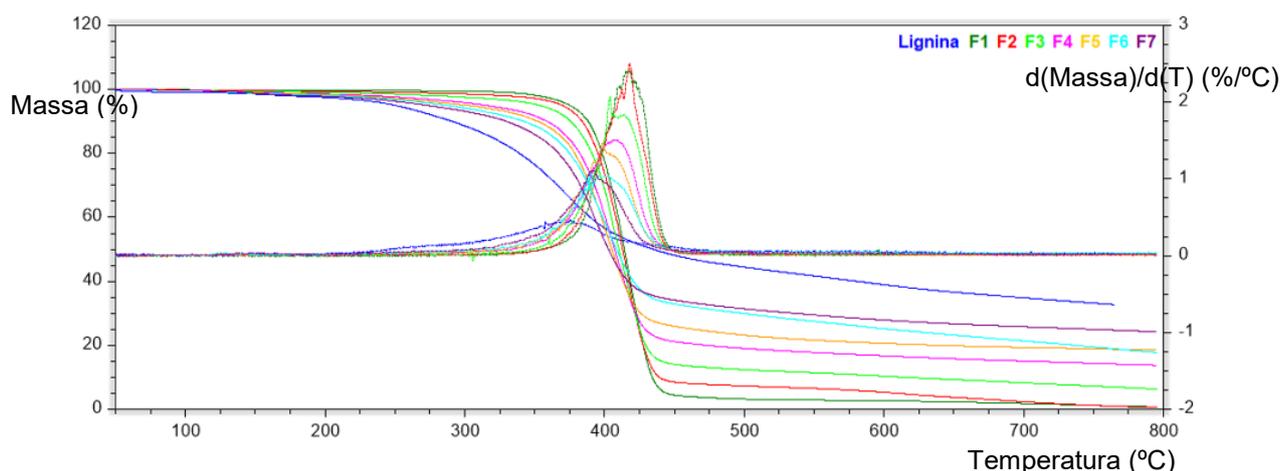


Figura 6.3 - Curvas de perda de massa e de suas derivadas em função da temperatura para as misturas, comparativamente ao PBAT e lignina isolados.

Tabela 6.2 - Temperaturas de início de decomposição térmica (em °C) para cada uma das formulações estudadas.

Temperatura de início de decomposição térmica (°C)							
F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	
PBAT	PBAT + 10 % Lignina	PBAT + 20 % Lignina	PBAT + 30 % Lignina	PBAT + 40 % Lignina	PBAT + 50 % Lignina	PBAT + 60 % Lignina	Lignina
340	305	240	215	210	190	170	165

Outro ponto de relevância a ser abordado é que se verifica a presença maior de resíduos no caso da lignina e, por consequência, das blendas, sendo esta variação diretamente proporcional ao teor dela.

Aqui, vale destacar que a degradação térmica da lignina ocorre, presumivelmente, através da clivagem das ligações éteres alfa e beta-aril-alquil, separando as cadeias laterais alifáticas do anel aromático e, finalmente, realizando a clivagem da ligação carbono-carbono entre as unidades estruturais da lignina.

Assim, segundo os estudos de Lehnen et al., embasados nos avanços de Kaloustian et al. e de Vichneysky et al., a decomposição térmica da lignina é caracterizada por três estágios: [67]

1. Perda de umidade até 150 °C.
2. Decomposição com formação de compostos carbonáceos entre 150 °C e cerca de 400 °C.
3. Combustão de tais compostos entre 400 °C e cerca de 500 °C.

Diante disso, acredita-se que, a maior parcela dos resíduos observados na Figura 6.3, não esteja atrelada a materiais inorgânicos, como se pode confirmar pelo conteúdo de cinzas presentes na lignina (1,47 % em massa, seção: Caracterização da Lignina), mas sim a compostos carbonáceos, os quais podem ter sido gerados a partir de reações de condensação da lignina, motivadas pelas elevadas temperaturas, e, que só são passíveis de decomposição na presença de O₂. Justifica-se que esta suposição está fundamentada na estrutura química da lignina (seção: Fundamentos Teóricos) e em estudos como os acima citados.

Portanto, seria necessária uma finalização do ensaio sob atmosfera de O₂ para a completa perda de massa dos componentes orgânicos.

6.3.2 Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina como blendas (e suas miscibilidades) e/ou compósitos por Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA)

Conforme já tratado em seções anteriores, existem divergências no Estado da Técnica quanto à classificação das combinações entre lignina e polímeros,

estando alguns desses sistemas referenciados como compósitos, enquanto outros são denominados de blendas. A complexidade aumenta ainda mais dentro desta última categoria, uma vez que existem subdivisões atreladas à miscibilidade. [25]

Recapitulando, em linhas gerais, blendas são misturas de polímeros que interagem através da interdifusão. Enquanto que, em um compósito, o polímero e o material com o qual é combinado, carga ou reforço, relacionam-se por meio da adsorção em uma interface definida. [25]

Como já discutido, acredita-se que, na verdade, não haja uma resposta generalista universal para o comportamento da lignina quando combinada a termoplásticos, mas sim várias possibilidades, que dependem de alguns fatores, sendo os principais: tipo de lignina e de termoplástico com o qual ela é combinada, além da composição e das condições de processamento.

Dessa maneira, análises dinâmico-mecânicas foram conduzidas na busca de compreensão para os comportamentos adotados nos sistemas PBAT/Lignina aqui sob estudo. Essa escolha fora tomada pois o número e a posição das Tg's do material resultante podem apoiar no entendimento do sistema ser caracterizado por compósito ou blenda, haja vista que a Tg (Temperatura de Transição Vítreo) de um polímero é a média da faixa de temperatura na qual a amostra passa de um estado vítreo para uma estrutura em que as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade.

Mais especificamente, no cenário de blendas poliméricas, tem-se que elas podem ser definidas como miscíveis, imiscíveis ou, até mesmo, parcialmente miscíveis, dependendo da termodinâmica de mistura dos componentes.

Nas blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase e estão intimamente misturados em nível molecular, apresentando somente um valor de Tg, entre os valores das Tg's dos polímeros individuais. [35,37,39,40,44]

Já nas blendas imiscíveis, os polímeros são essencialmente independentes, havendo um número de fases relacionado ao número de componentes. Conseqüentemente, espera-se que as blendas possuam valores de Tg praticamente iguais às dos polímeros individuais. [35,37,39,40,44]

Por fim, as blendas parcialmente miscíveis devem apresentar, então, valores de Tg relativos aos seus componentes, mas situados entre os valores dos polímeros individuais, devido a prováveis interações na interfase entre os polímeros individuais. [35,37,39,40,44]

Por outro lado, no caso de compósitos poliméricos, existe uma interface entre os componentes, sendo que, em princípio, a fase carga/reforço não seria afetada pelo polímero. Assim, na situação da lignina, ela apresentaria a mesma Tg de quando isolada. Podendo, a Tg do polímero, ser alterada em razão da mudança em termos de mobilidade proporcionada pelas partículas sólidas (carga/reforço).

Sumarizando, quando da mistura de PBAT com Lignina, tem-se as possibilidades de classificação dispostas na Tabela 6.3, as quais dependem da quantidade de Tg's apresentadas pelo sistema resultante, bem como das posições delas em relação às Tg's dos componentes individuais.

Tabela 6.3 - Possibilidades de classificação dos sistemas PBAT/Lignina a partir dos comportamentos das Tg's em termos de quantidade e posição.

Classificação	BLENDA			COMPÓSITO	
	Miscível	Imiscível	Parcialmente Miscível		
Quantidade	1 Tg	2 Tg's	2 Tg's	2 Tg's	
Posição	Entre as Tg's dos componentes isolados	Mesmas Tg's dos componentes isolados	Entre as Tg' dos componentes isolados	Fase polímero: Tg pode ser alterada	Fase partícula: mesma Tg da partícula isolada

Então, sabendo disso, conforme já comentado, as análises dinâmico-mecânicas foram conduzidas. Sendo a justificativa mais específica para tal, o fato de partir da curva de Tan δ por temperatura ser possível se determinar a Tg do material, com muito mais precisão do que por intermédio de outras técnicas, como DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial). Em maiores detalhes, em

DMA, tem-se que $\tan \delta$ é a razão de E''/E' , ou seja, do módulo de perda (E'') sobre o de armazenamento (E'), ambos obtidos pela medida das tensões no estado sólido, em deformações constantes, dentro do regime elástico linear, fixando-se a frequência e variando-se a temperatura.

Dessa maneira, pelas amostras F1s e F1p (PBAT não processado e processado, respectivamente) apresentadas na Figura 6.4, determina-se a T_g do PBAT, a qual está em torno de $-30\text{ }^\circ\text{C}$, não havendo influência do processamento, visto que F1s representa o PBAT que não passara por extrusão prévia, enquanto que o F1p fora aquele processado a fim de se determinar o efeito desse processamento e melhor se comparar com as misturas, que, para serem produzidas por ação mecânica no estado fundido, foram processadas por extrusão.

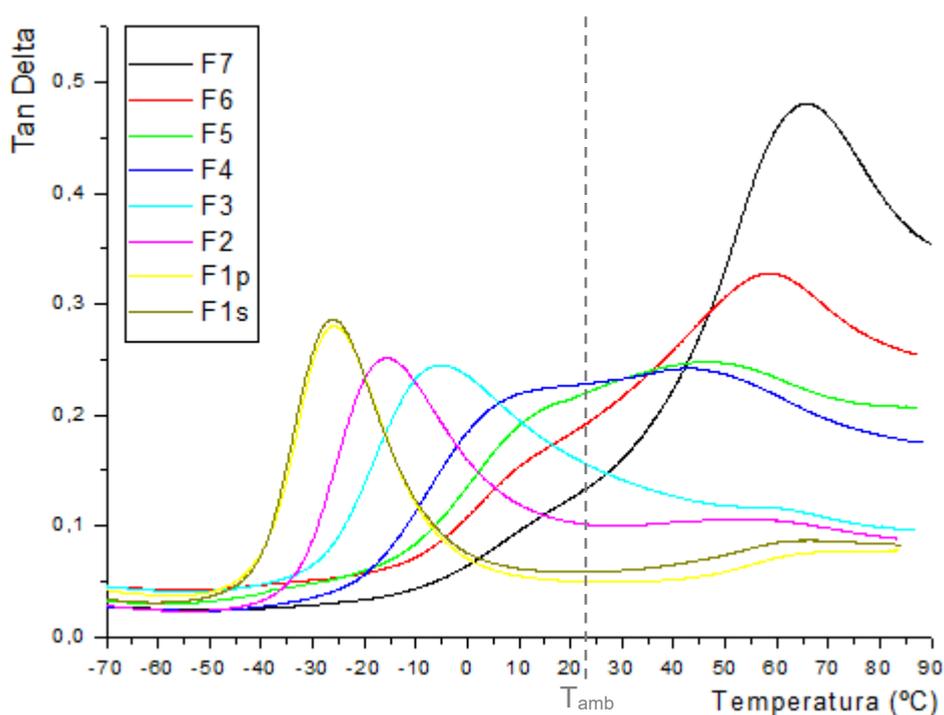


Figura 6.4 - Curvas de Tan Delta em função da Temperatura para as misturas PBAT/Lignina, comparativamente ao PBAT isolado, onde T_{amb} é a temperatura ambiente indicada em $23\text{ }^\circ\text{C}$.

Embora a curva relativa à lignina não esteja presente na Figura 6.4, uma vez que a mesma, quando isolada, não é compatível com a preparação de amostra necessária para esse ensaio, sabe-se que a média da faixa de T_g dela

está por volta de 133°C, conforme já evidenciado por análise de DSC (seção: Caracterização da Lignina).

Logo, tendo em mente os valores de Tg's dos constituintes dos sistemas, quando isolados, (PBAT = -30 °C e lignina = 133 °C), pode-se analisar o comportamento das combinações (F2 a F7) com o intuito de se compreender questões estruturais e se predizer os respectivos desempenhos em processo e produto.

Entretanto, antes de se avançar nessa avaliação, outro ponto complicador, apresentado pela técnica em questão, precisa ser destacado. A fusão do PBAT está por volta de 120 °C, o que impede a condução do ensaio a temperaturas próximas a esse limite, ou seja, que possam se aproximar da Tg da lignina quando isolada.

A fim de apoiar nessas análises, vale retomar as condições empregadas no processo das misturas dos componentes via extrusão (Tabela 5.2), junto às definições básicas de blendas e compósitos.

Agora sim, tendo consciência do que fora levantado, observa-se na Figura 6.4 que, conforme se adiciona até 20 % de lignina (F2 e F3), há deslocamentos dos picos em relação aos do PBAT puro (F1), indicando que existe uma tendência de interação entre os componentes.

Entretanto, como as concentrações de 10 e 20 % de lignina são baixas e não se pôde realizar o ensaio em temperaturas superiores a 90 °C, não é possível detectar com segurança o pico referente à lignina, embora se note o deslocamento do pico do PBAT. Logo, diante das análises comparativas da Figura 6.4 junto às Tabelas 5.2 e 6.3, bem como do conhecimento das temperaturas de processo terem sido superiores à Tg da lignina quando isolada, tem-se que duas são as possibilidades classificatórias (ao se adicionar até 20 % de lignina em PBAT):

1. Blendas miscíveis

Se considerado que existe apenas um pico e, conseqüentemente, uma única Tg, nas amostras F2 (-15 °C) e F3 (-5 °C), o qual está deslocado em relação ao do PBAT isolado (F1: -30 °C).

2. Blendas parcialmente miscíveis

Se ponderada a existência de dois picos com valores de Tg relativos aos seus componentes, estando estes situados entre os valores dos materiais individuais, porém não passíveis de detecção pela técnica devido à limitação de temperatura para a realização do ensaio no estado sólido.

Infelizmente, apenas mediante DMA, não é possível afirmar se o que de fato ocorre nas amostras em questão (F2 e F3) é o caso 1 ou o 2. No entanto, entende-se, pelo explicitado, tratar-se de um deles.

Já com introduções superiores de lignina, a partir de 30 % (F4 a F7), nota-se, claramente, a presença de dois picos. Um desses picos está associado ao PBAT (deslocado mais próximo a Tg deste, ou seja, mais à esquerda da curva), enquanto o outro está atrelado à lignina; indicando assim a existência de duas fases, de modo com que uma afeta a outra, em virtude dos deslocamentos desses picos em relação aos dos componentes isolados. Destaca-se ainda que os valores de Tg's dos picos presentes nessas amostras demonstram uma tendência a um valor único que se aproxime a um dos dois componentes, a depender da representatividade de cada um no sistema. Conforme já comentado, este comportamento é típico de blendas parcialmente miscíveis.

Todavia, ao se observar a Tabela 5.2, tem-se que, para as amostras com teores de lignina superiores a 40 % (F5 a F7), as temperaturas empregadas durante a extrusão não garantem o completo amolecimento das macromoléculas de lignina.

Aqui, vale lembrar que a lignina é constituída de macromoléculas de diferentes tamanhos, ou seja, existe uma distribuição de massa molar (seção: Caracterização da Lignina), de modo com que, conseqüentemente, 133°C é a média de uma faixa de temperaturas para a Tg de tal. Portanto, a hipótese que se está levantando é que, nas condições de processo empregadas nas amostras F5 a F7 (Tabela 5.2), pode-se ter um comportamento tanto de blenda como de compósito, visto que a lignina é composta por estruturas diversas em termos de massa molar, podendo parte delas ser miscível ou parcialmente miscível,

enquanto uma parcela pode se apresentar no estado sólido (partículas) sob as condições de processamento, não havendo, para este caso, misturas em níveis moleculares.

Diante disso, consegue-se afirmar a existência de blendas parcialmente miscíveis no caso de elevadas concentrações de lignina em PBAT. Entretanto, não se pode assegurar que não exista também uma parcela caracterizada por compósito nesses sistemas.

Estudos reológicos foram realizados a fim de se fortalecer os entendimentos em termos estruturais e se construir possíveis causas raízes para a mudança de comportamento (dependente da concentração) aqui observada. Também se fez uso de microscopia buscando demonstrar as morfologias, interações e separação ou não de fases, pontos esses que poderiam embasar as percepções levantadas com a avaliação por DMA.

6.3.3 Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina como blendas (e suas miscibilidades) e/ou compósitos por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)

Sabe-se que a microscopia é uma técnica de grande relevância para análise de morfologia de blendas e de compósitos, interações entre os componentes e as possíveis separações de fases. Sendo essas análises estruturais, apoiadoras em compreensões dos comportamentos e suas causas raízes para os desempenhos observados em termos de propriedades.

Desse modo, ao se verificar a Figura 6.5, pode-se perceber que os resultados obtidos nas análises dinâmico-mecânicas são confirmados pelas micrografias feitas em MEV para as amostras F4 a F7, as quais demonstram separações de fases bem evidentes. Ainda não sendo possível a validação do comportamento duplo (parte blenda, parte compósito).

De outra maneira, para as amostras com menores concentrações de lignina (F2 e F3), embora não se visualize claramente a presença de duas fases, pode-se pressupor que as ampliações não tenham sido suficientes para a afirmação de obtenção de blendas miscíveis ou parcialmente miscíveis.

Para tanto, caso ainda se optasse por seguir nessa técnica (MEV), seria necessária a separação dos componentes dos sistemas (por exemplo: por uso de solventes) e, conseqüente, análise do PBAT (que tivera a lignina extraída). Contudo, este seria um trabalho complexo, considerando que muitos dos solventes do PBAT também solubilizam (ao menos em partes) a lignina. Diante disso, acredita-se na condução de análises por MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) com tingimento de uma fase relativa a outra para maiores garantias de sucesso e sensibilidade nas determinações de miscibilidade.

Por fim, um ponto interessante ainda a ser levantado, a partir da Figura 6.5, é que as fases esféricas dispersas na matriz parecem ser mais representativas em termos de tamanho e agregação para as amostras com 30 % e 40 % de lignina, havendo uma diminuição dessas partículas e melhor dispersão das mesmas nos casos com 50 % e 60 % de lignina. Tal feito abre uma hipótese sobre em F4 e F5 a lignina ser a fase dispersa, enquanto em F6 e F7 ela se transformar na matriz, como se houvesse uma inversão de fases. Essa questão poderá ser melhor trabalhada pelas análises reológicas, as quais também permitirão entendimentos mais aprofundados para as observações até então trazidas.

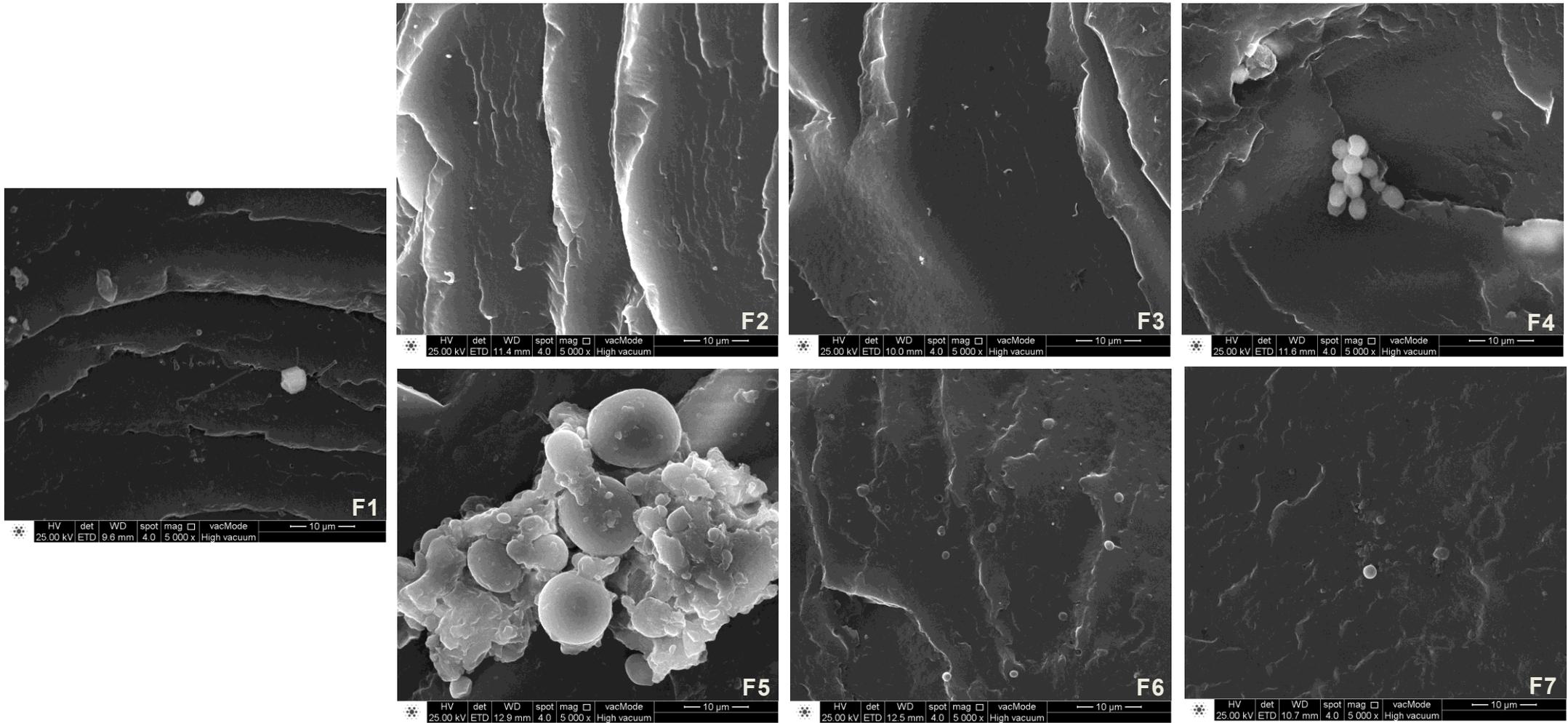


Figura 6.5 - Micrografias obtidas em MEV com aumento de 5.000x, proporcionando escala de 10 µm, para cada uma das formulações estudadas.

6.3.4 Avaliação dos comportamentos dos sistemas PBAT/Lignina quando sob fluxo e correlações estruturais por análises reológicas

O estudo da reologia das blendas é essencial para o entendimento das características estruturais e do comportamento das mesmas quando amolecidas/fundidas sob fluxo, levando à compreensão de processabilidade e à estruturação dos adequados parâmetros para tal.

Por essa razão, análises em regimes oscilatório e permanente foram executadas, sendo discutidas nos tópicos a seguir.

6.3.4.1 Avaliação reológica por reometria de placas paralelas em regime oscilatório

As propriedades viscoelásticas lineares, como são obtidas em regime oscilatório de baixa amplitude, são sensíveis a pequenas alterações na massa molar e em sua distribuição, bem como a demais diferenças em termos estruturais. No caso de blendas e compósitos poliméricos, o seu estudo permite analisar interações entre fases, como tensão interfacial, e mudanças na morfologia. Além de ser importante no processamento de polímeros porque permite obter informações sobre a estrutura molecular dos fundidos e, sobretudo, sobre sua viscoelasticidade. [68]

Dessa maneira, os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') para os diferentes sistemas PBAT/lignina e PBAT são apresentados na Figura 6.6, demonstrando que ambos aumentam com a frequência, como esperado.

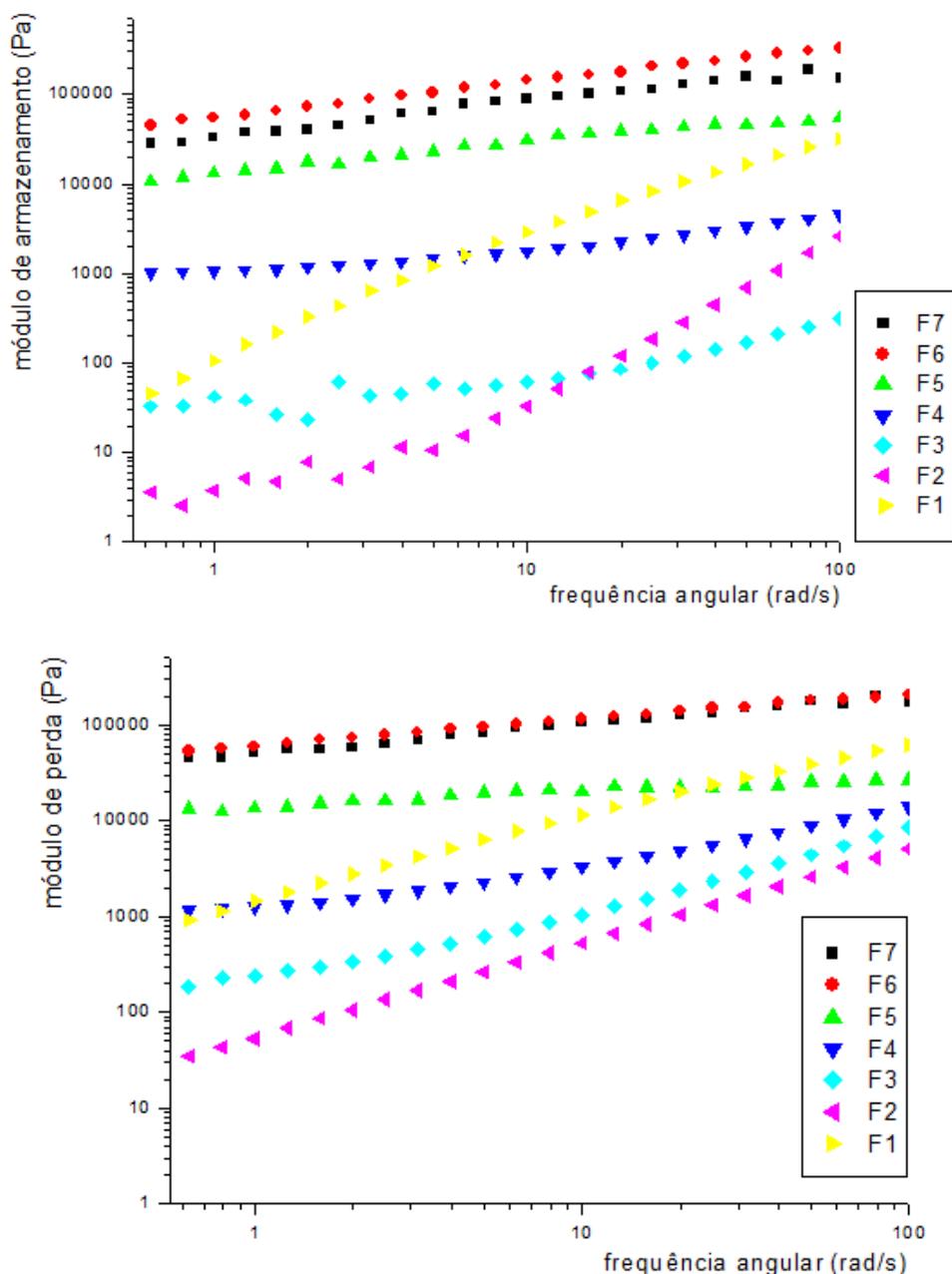


Figura 6.6 - Curvas de módulo de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular para as diferentes misturas em relação ao PBAT.

Com a adição de até 20 % de lignina (F3), tem-se G' reduzido em relação ao PBAT puro para toda a faixa de frequências estudada. Já para 30 % de lignina (F4), o G' é menor que a referência (F1) em frequências superiores a 7 rad/s. Conforme o teor de lignina aumenta nas misturas, isto é, para os casos de 40 %, 50 % e 60 % de lignina, os valores de G' são maiores que os apresentados pelo PBAT puro para todas as frequências analisadas.

Resultados similares são observados para G'' , onde para 10 % e 20 % de lignina os valores são inferiores aos do PBAT puro, enquanto que para 50 % e 60% de lignina são superiores. Os casos com 30 % e 40 % de lignina se mostram intermediários, de modo com que acima de 1 rad/s, o primeiro se comporta abaixo da referência; sendo a partir de 30 rad/s, esse perfil demonstrado para o segundo.

Perante o apresentado, conclui-se que mais uma técnica corrobora para a mudança de comportamento da lignina nos sistemas, dependendo da concentração desta, ao se comparar com o PBAT. Claramente, havendo uma situação até 20 % de lignina com predominância viscosa em baixas frequências, comportamento típico de polímeros em elevadas temperaturas (próximas ou acima daquelas em que aplicadas em processamento), a qual é invertida para teores de lignina acima de 40 %.

A fim de se analisar mais profundamente esse comportamento, apresenta-se a Figura 6.7, por meio da qual, confirma-se o já discutido anteriormente, isto é, que, para baixos teores de lignina (até 20 %), existe um comportamento típico de polímeros com G'' superior a G' para baixas frequências, enquanto que, para elevados conteúdos de lignina, há um comportamento com predominância elástica desde o início da curva (baixas frequências). Em maiores detalhes, tem-se que a frequência de *cross-over*, para F2, é observada em torno de 200 rad/s; em contrapartida, para F6, ela é verificada por volta de 6 rad/s.

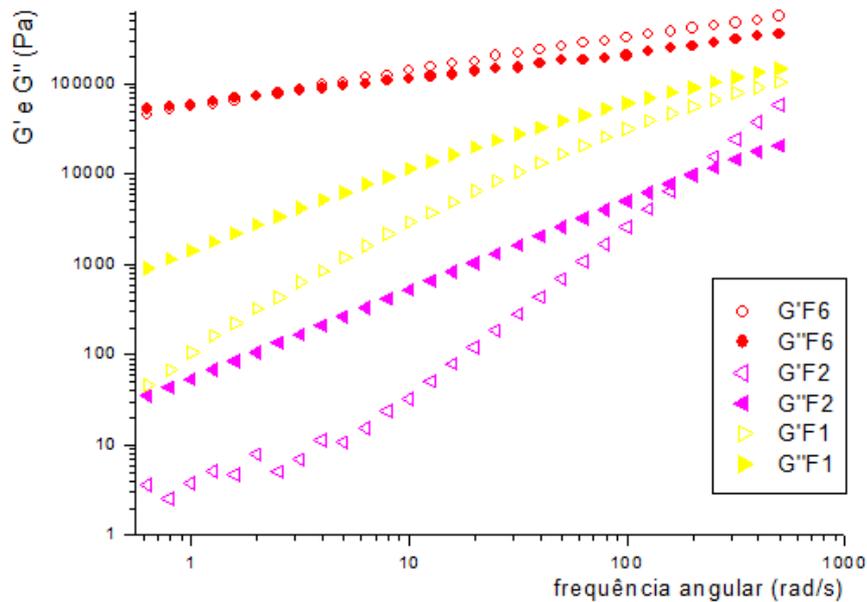


Figura 6.7 - Ponto de cruzamento entre G' e G'' para o PBAT puro e duas de suas misturas com lignina (F2 = 10% Lignina, representante de baixas concentrações, e, F6 = 50% Lignina, representante de altas).

Sumarizando, os estudos reológicos em regime oscilatório permitem apontar que a adição de lignina em até 20 % em massa no PBAT aumenta a predominância de dissipação viscosa do sistema em baixas frequências (possivelmente, reduzindo a viscosidade e proporcionando a relaxação do sistema).

Quando níveis de 30 % de lignina são atingidos, parece haver um efeito adicional competidor em que a elasticidade é superior a do PBAT em baixas frequências.

Seguindo na elevação do teor de lignina (40 % a 60 %), encontram-se sistemas com maiores componentes elásticas do que viscosas, sendo superiores ao PBAT para toda a faixa de frequências sob estudo; o que pode ser decorrência da interferência negativa da lignina no processo de relaxação do PBAT, limitando a mobilidade de suas cadeias ao construir até mesmo redes interconectadas: lignina-lignina e PBAT-lignina, que poderiam atuar como domínios que reduzem a capacidade de tais sistemas em dissipar energia de maneira viscosa, demonstrando um caráter mais próximo a um sólido elástico.

Ainda é importante reforçar que como a lignina é caracterizada por uma estrutura extremamente rígida, em virtude de seus anéis aromáticos e formato

em rede tridimensional, quando presente em elevadas quantidades, isso pode limitar não só a mobilidade de suas cadeias, mas também das de PBAT, reduzindo a componente viscosa.

As hipóteses acima traçadas estão em linha com os dados apresentados em termos de Tg, no estudo por DMA, e, de micrografias, feitas por MEV, uma vez que eles demonstram uma mudança crítica de comportamento dependente do conteúdo de lignina, em que, quando esta se apresenta em elevadas concentrações, devido à sua rigidez e possível construção de redes interconectadas, proporciona travamentos em mobilidade, conduzindo a respostas com predominância elástica; diferentemente dos sistemas com baixos teores, em que a componente viscosa se destaca.

Essa divergência de atuação da lignina em misturas com termoplásticos, a depender da composição, também fora observada por Mousavioun et al. em seus desenvolvimentos de blendas de lignina e poli(hidroxibutirato), PHB. Eles puderam notar que as propriedades reológicas de tais blendas eram atribuídas a se ter um sistema de fase única (miscível) ou duas fases (imiscível), estando também o ponto transitório em torno de 30 % de lignina. [69]

Em maiores detalhes, no estudo supracitado, até 10 % de lignina, a adição desta aumentava a dissipação viscosa do sistema e reduzia a viscosidade (melhorando a processabilidade). Acima dessa concentração, um efeito adicional competidor tomava forma, ocasionando aumentos em elasticidade e viscosidade. A esse comportamento, eles responsabilizaram a interação da lignina com o PHB como uma carga ou uma segunda fase que afetava o processo de relaxação do PHB, associando tais resultados e hipóteses aos dados de Tg, que mostravam mudanças críticas de uma para duas fases acima de 30 % de lignina. [69]

Eles ainda abordavam que os módulos de armazenamento e de perda das blendas eram inferiores aos do PHB (até 30 % de lignina) por causa de uma menor cristalinidade, sendo esta verificada por DSC. Enquanto que, para teores superiores de lignina, os valores de tais módulos estavam acima dos apresentados pelo PHB, provavelmente, por causa do aumento em rigidez oriundo da formação de uma rede elástica entre lignina e PHB, que reduzia a

habilidade de dissipar energia de maneira viscosa. [69]

Ou seja, embora não se possa afirmar que os sistemas aqui sob estudo (PBAT/Lignina) sejam blendas miscíveis (fase única) em baixas concentrações, como feito por Mousavioun et al.; pôde-se enxergar mudanças comportamentais em termos de predominância de respostas elásticas ou viscosas a depender do teor de lignina. Portanto, os desenvolvimentos desses pesquisadores focados em PHB/Lignina são compatíveis com os apresentados na presente dissertação, tanto em termos de alguns comportamentos observados, como para algumas das causas raízes traçadas em busca das devidas justificativas.

Seguindo no processo de mapeamento de referências para as hipóteses aqui construídas, chega-se também ao estudo de Barzegari et al. Nele, a lignina é identificada como uma partícula sólida e, então, o sistema enxergado como compósito e não blenda. Detalhadamente, eles avaliam o comportamento mecânico e reológico da combinação de lignina (em até 80 % em massa) e poliestireno, PS. [70]

Por meio do referido desenvolvimento, pode-se perceber que as propriedades reológicas em regime oscilatório (como os módulos de armazenamento e de perda, bem como a viscosidade complexa) aumentaram com a elevação no teor de lignina. Sendo a justificativa trazida por Barzegari et al. para tal, a formação de uma rede entre as partículas de lignina (e não entre a lignina e o polímero, como abordado por Mousavioun et al.) e ainda a possível reticulação da lignina no fundido, pontos esses que poderiam confinar a matriz de PS nos vazios interpartículas formados pela lignina, limitando a mobilidade das cadeias dos polímeros. [70]

Trata-se de uma interessante hipótese, a qual apoiara as suposições do presente trabalho. Conforme já comentado, além da rede estruturada entre lignina e PBAT, acredita-se haver interações e conexões entre lignina-lignina, assim como deve existir entre PBAT-PBAT, bem como se entende a possibilidade de reticulação da lignina (quando submetida a elevadas temperaturas) e a visualização de parte da lignina como partícula sólida durante os processamentos e análises reológicas (num sistema de compósito e não somente de blendas, para os casos em que a lignina está presente em altas

concentrações, ou seja, acima de 40 %).

Mediante as referências trazidas, notam-se semelhanças na maioria dos comportamentos apresentados em termos de reologia. Embora existam algumas pequenas divergências nas justificativas para tais, as causas raízes levantadas pelos autores em questão são enxergadas como complementares e não excludentes.

6.3.4.2 Avaliação reológica por reometria de placas paralelas em regime permanente

Com a intenção de complementar o estudo já apresentado em regime oscilatório, avaliou-se também os comportamentos de fluxos em regime estacionário ou permanente, isto é, quando não existe dependência do tempo. Fez-se isso pois as propriedades reológicas em regime estacionário de cisalhamento, além de serem relevantes para o processamento de polímeros, também estão correlacionadas com as estruturas desses.

Em maiores detalhes, quando um polímero é submetido a um campo de taxa de cisalhamento simples, ele irá apresentar uma resistência ao fluxo, denominada viscosidade, sendo esta a característica reológica de maior significância no processamento de polímeros fundidos, já que parâmetros importantes nessas operações (como: vazões, pressões e temperaturas) dependem diretamente dessa propriedade. [68]

Embora, no presente estudo, não se tenha focado em taxas de cisalhamento elevadas o suficiente (reometrias capilar e de torque) para prever comportamentos nos processamentos mais expressivos (extrusão e moldagem por injeção); como a viscosidade é influenciada pela estrutura molecular dos polímeros, pode-se traçar correlações entre esses pontos.

Todavia, antes de se analisar o comportamento apresentado em termos de viscosidade por taxa de cisalhamento, faz-se necessário lembrar que a geometria empregada na técnica em questão fora a de placas paralelas. Nela, a taxa de cisalhamento varia de acordo com o raio das placas, sendo que a medida é aquela apresentada na borda.

Diante disso, é preciso se verificar a validade dos dados, uma vez que pode haver escape de material pelas bordas durante o ensaio. Para tanto, analisa-se o comportamento da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, conforme apresentado na Figura 6.8. Mais especificamente, a tensão deve aumentar com a taxa. Quando a tensão passa a demonstrar decréscimo, tem-se, possivelmente, um escape de material das placas e, por consequência, a invalidação dos dados medidos em taxas subsequentes.

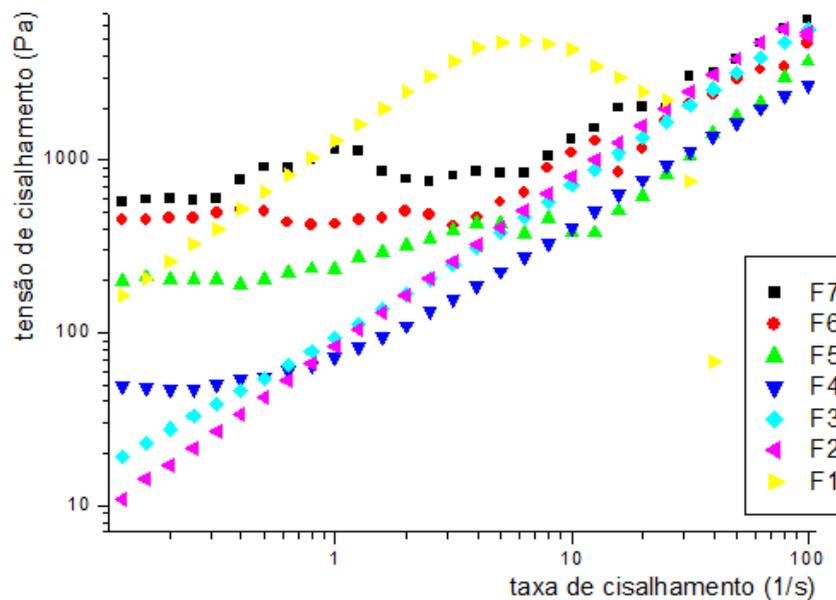


Figura 6.8 - Tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento para todas as formulações sob estudo.

Em virtude do comportamento apresentado na Figura 6.8, a Figura 6.9 está segregada em grupos (a) e (b), de modo com que os dados apresentados em (a) são aqueles relativos ao aumento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento, sendo esta a razão pela qual, para F1, só se apresentou até 5 s^{-1} , enquanto que, para F2 e F3, pode-se considerar como limite superior 100 s^{-1} . Ressalta-se que a Figura 6.8 indica ter havido escape de material no caso de F1 após 5 s^{-1} , em razão do decréscimo da tensão apresentado para valores de taxa superiores a esse.

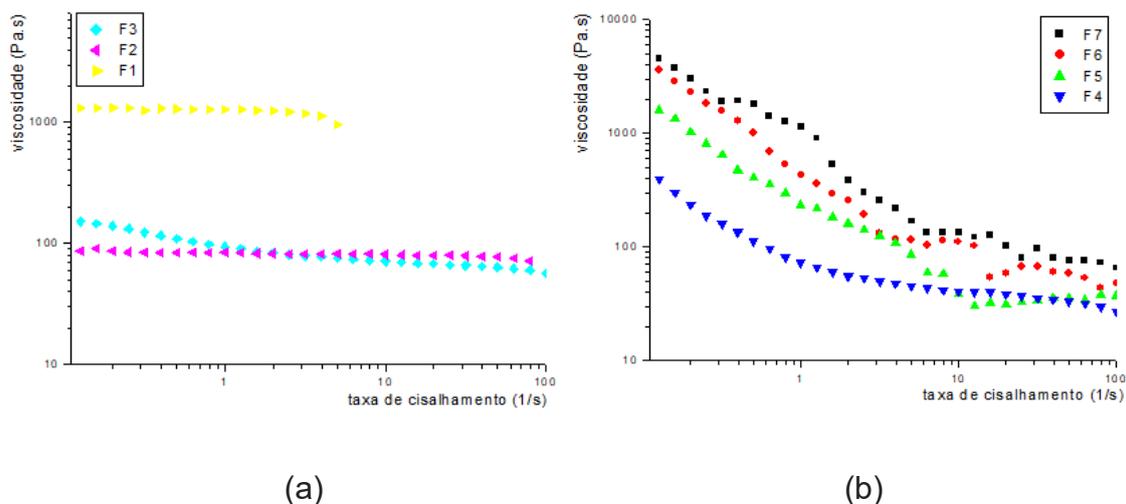


Figura 6.9 - Viscosidade (η) pela taxa de cisalhamento para o PBAT puro e suas blends com lignina, onde em (a), tem-se as amostras de F1 a F3, e, em (b) são apresentadas as demais (F4 a F7).

Analisando, então, a Figura 6.9, tem-se que a curva do PBAT está em concordância com a atuação típica de polímeros fundidos, onde o comportamento Newtoniano é apresentado para taxas de cisalhamento muito baixas e, conforme elas se elevam, chega-se ao comportamento pseudoplástico, o qual é regido pela Lei das Potências.

Tal desempenho é consequência da existência de um sistema dinâmico, no qual enrosocos e desenrosocos acontecem. Quando se observa o comportamento pseudoplástico, tem-se que a taxa de desenrosocos supera a de enrosocos e, como resultado, a viscosidade é reduzida com a taxa de cisalhamento.

Com a adição de 10 % de lignina, percebe-se que a região do platô Newtoniano apresenta viscosidade Newtoniana em torno de uma ordem de grandeza inferior a do polímero puro, denotando o efeito lubrificante da lignina. Ainda vale pontuar que o comprimento do platô é bastante estendido, não havendo variação da viscosidade com o aumento da taxa.

Já para 20 % de lignina, embora também exista uma queda na viscosidade Newtoniana na casa de uma ordem de grandeza, observa-se dois platôs. Provavelmente, um deva estar relacionado ao destravamento da lignina, o qual é seguido por uma pequena região pseudoplástica para então se atingir um outro

platô, possivelmente, atrelado ao PBAT.

Antes de se prosseguir na análise do comportamento de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para teores de lignina superiores a 20 %, retoma-se a Figura 6.8, onde, percebe-se que as amostras do grupo (b) da Figura 6.9, F4 a F7, demonstram constância na tensão em função da taxa para baixos valores desta. Estranho seria considerar escape de material, haja vista que as tensões começam a se elevar a partir de cerca de 1 s^{-1} para as amostras F4 e F5, 3 s^{-1} para F6, e, para F7, embora ocorra uma oscilação em baixas taxas, acima de, aproximadamente, 6 s^{-1} , um aumento pronunciado na tensão é observado.

Complementando tal observação com suposições de comportamentos embasadas na estrutura da lignina, acredita-se na necessidade de despendimento de maiores esforços para que ocorra o escoamento, conforme o teor de lignina se eleva. Em outras palavras, maior resistência ao fluxo, ou seja, aumento em viscosidade. Esta hipótese está fundamentada na rigidez da estrutura da lignina (rica em anéis aromáticos e formato em rede tridimensional), bem como na possibilidade de ocorrência de reações de condensação entre as macromoléculas de lignina (reticulação) e ainda na possível formação de redes interconectadas lignina-lignina e PBAT-lignina, eventos esses reforçados por interações π - π (entre os próprios anéis da lignina, e, entre eles e os presentes no PBAT). Logo, em virtude desses travamentos, imagina-se que haveria um aumento na viscosidade relativo ao PBAT, ou seja, uma dificuldade oferecida ao fluxo.

De fato, isso parece ocorrer para as amostras com teores de lignina superiores a 40 %, considerando que as curvas apresentadas na Figura 6.9 (b) sejam válidas. Entretanto, embora as viscosidades em baixíssimas taxas para tais amostras sejam superiores às apresentadas pelo PBAT puro, um comportamento pseudoplástico já é demonstrado por elas desde o início.

Materiais que necessitam de uma tensão crítica para começar a escoar (ou a se deformar), como se tem observado para concentrações de lignina acima de 40%, são caracterizados como fluidos de Bingham. [68]

No caso do presente estudo, acredita-se que essa resistência inicial ao

fluxo esteja atrelada aos travamentos ocasionados pela rigidez supracitada, em especial, em decorrência das possíveis redes elásticas estruturadas entre as próprias macromoléculas de lignina, e, entre elas e as de PBAT. Entretanto, à medida que se eleva a taxa de cisalhamento, consegue-se facilmente destravar tais estruturas, sendo o comportamento pseudoplástico demonstrado logo no início, o qual é seguido pela tendência de formação de um platô em maiores taxas, provavelmente, associado à parcela de PBAT.

Sintetizando, até o momento, todas as técnicas de caracterização empregadas levam a crer numa mudança de comportamento dependendo da concentração de lignina, quando ela é usada em misturas com o PBAT. Mais precisamente, até cerca de 20 % de lignina, tem-se o efeito desta como um lubrificante, no entanto, com elevações nesse teor, a ação passa a ser contrária ao promover dificuldades para o escoamento.

6.3.5 Avaliação dos sistemas PBAT/Lignina pelo ensaio de índice de fluidez

O índice de fluidez, convencionalmente denominado de MFI (*Melt Flow Index*), é uma medida indireta da viscosidade do fundido em baixa taxa de cisalhamento.

Embora ele seja apenas um ponto da curva de viscosidade por taxa de cisalhamento e não esteja alinhado às condições dos principais processos (extrusão e moldagem por injeção), é uma técnica prática e largamente empregada no controle de qualidade na indústria plástica.

Diante disso, as medidas de índice de fluidez foram conduzidas, sendo os resultados apresentados na Tabela 6.4, onde se observa que todos os sistemas de PBAT com lignina apresentaram índices de fluidez superiores ao obtido para PBAT. Portanto, nas condições do presente ensaio, a presença de lignina sempre confere ao PBAT menor viscosidade.

Entretanto, é válido analisar a presença de duas categorias: até 30 % de introdução de lignina, as variações em relação à referência (PBAT)

compreendem valores até 200 % de aumento no MFI; enquanto que para inclusões acima de 30 % de lignina, todas as elevações no índice de fluidez se aproximam do dobro apresentado pelo outro grupo, porém não variam com o seu teor (400% de aumento).

Tabela 6.4 - Resultados de MFI das misturas de PBAT/Lignina e do PBAT.

Amostras	MFI (g/10min)	Condições de Secagem
PBAT_S_Processado	5,07 ± 0,11	3 horas a 70°C
90_PBAT/10_LIG	11,06 ± 0,59	
80_PBAT/20_LIG*	15,34 ± 1,01	
70_PBAT/30_LIG*	22,27 ± 0,28	
70_PBAT/30_LIG	14,97 ± 0,55	
60_PBAT/40_LIG	24,74 ± 1,50	
50_PBAT/50_LIG	22,81 ± 0,08	
40_PBAT/60_LIG	24,69 ± 4,51	

*sem secagem prévia do PBAT;

Seria complexo comparar os resultados de MFI (Tabela 6.4) com as curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento (Figura 6.9), uma vez que não temos a mesma base. Em outras palavras, o primeiro fora realizado a 190 °C, enquanto o segundo conduzido a 150 °C, e, sabe-se que a temperatura é um dos fatores de grande interferência na viscosidade.

Outro ponto de destaque é que, apesar do PBAT ter sido seco previamente, pequenas quantidades de água, em presença de resíduos ácidos (oriundos da etapa de isolamento da lignina a partir do licor negro – lignina tem pH 3,46 – seção: Caracterização da Lignina), podem degradar o PBAT, que é um poliéster.

A fim de se avaliar a possível ocorrência de hidrólise do PBAT, em presença da lignina, por umidade residual catalisada por ácido, selecionou-se a formulação com 30 % de lignina para ser processada sem e com secagem prévia do PBAT. Observou-se que, na blenda advinda daquele que foi seco, encontrou-se menor MFI frente àquela em que ele não foi seco, indicando que a presença

de umidade no PBAT pode provocar hidrólise. Reações de hidrólise de poliésteres conduzem a cisões de cadeia com formação de grupos álcoois e ácidos carboxílicos, reduzindo massa molar e, por consequência, aumentando o MFI.

Portanto, a degradação do PBAT poderia justificar os maiores índices de fluidez para maiores teores de lignina, quando se compara amostras secas e úmidas.

6.3.6 Avaliação mecânica dos sistemas PBAT/Lignina por ensaios de tração

Até então, foram apresentados e discutidos resultados relacionados a caracterizações estruturais e reológicas dos sistemas sob estudo, fazendo-se necessária a avaliação de desempenho de tais em termos de aplicação do produto final. Para tanto, ensaios mecânicos foram conduzidos, sendo as respostas apresentadas na Tabela 6.5 e nas Figuras de 6.10 a 6.13.

Mais especificamente, na Figura 6.10, tem-se as curvas comparativas em termos de tensão x deformação, a partir das quais se nota que, para o PBAT puro e para as blendas com teores de lignina até 30 %, a tensão é continuamente aumentada à medida que a deformação prossegue, e, a resistência à tração é a tensão de ruptura. No entanto, o comportamento é alterado quando a concentração de lignina é igual ou superior 40 %. Nessas composições, o ponto de escoamento é claramente definido, representando a tensão máxima e, portanto, a resistência à tração.

Novamente, confirma-se uma mudança explícita no comportamento das misturas dependendo do teor de lignina, havendo a existência de dois grupos (um até 20 % e outro acima de 40 % de lignina, estando os 30 % em um estado transitório para a maior parte dos estudos levantados).

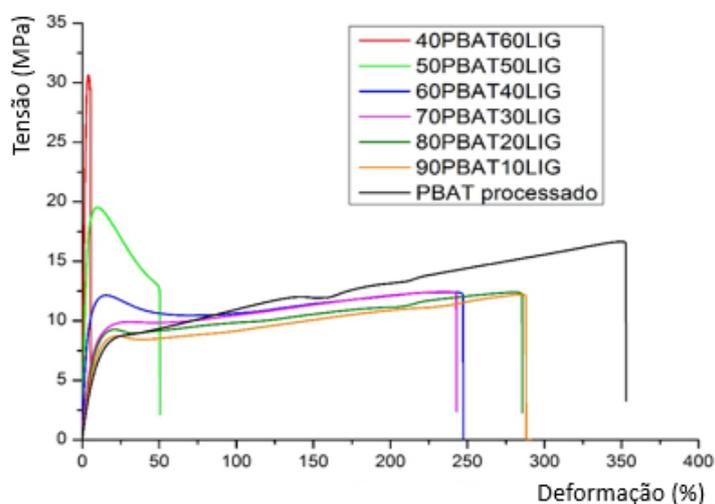


Figura 6.10 - Curvas comparativas tensão x deformação, em sollicitação sob tração, para as amostras de PBAT e misturas PBAT/Lignina.

Tabela 6.5 - Resultados de propriedades mecânicas sob tração das misturas de PBAT/Lignina e do PBAT.

Amostras	Módulo Elástico (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Alongamento no Escoamento (%)
PBAT_Processado	$0,107 \pm 0,011$	$12,82 \pm 1,63$	$182,58 \pm 79,76$
90_PBAT/10_LIG	$0,127 \pm 0,031$	$9,79 \pm 2,25$	$98,05 \pm 152,92$
80_PBAT/20_LIG	$0,129 \pm 0,034$	$11,91 \pm 2,51$	$205,95 \pm 171,99$
70_PBAT/30_LIG	$0,208 \pm 0,044$	$9,88 \pm 0,18$	$27,56 \pm 3,27$
60_PBAT/40_LIG	$0,398 \pm 0,099$	$11,98 \pm 0,33$	$15,65 \pm 1,04$
50_PBAT/50_LIG	$0,970 \pm 0,176$	$19,62 \pm 0,37$	$9,14 \pm 0,66$
40_PBAT/60_LIG	$1,372 \pm 0,126$	$30,71 \pm 1,03$	$3,87 \pm 0,07$

Aqui vale retomar os estudos por DMA (Figura 6.4), onde se percebeu aumento nas Tg's, em relação a do PBAT, com a elevação no conteúdo de lignina. Para teores de lignina acima de 30 %, tem-se ao menos uma das Tg's acima da temperatura ambiente, traduzindo um estado vítreo na condição do ensaio de tração. Por outro lado, para as menores concentrações, as Tg's apresentadas estão abaixo da temperatura ambiente, ou seja, tais amostras estão representadas por um estado borrachoso.

Assim, evidencia-se que os efeitos aqui notados em termos de propriedades mecânicas estão atrelados às questões reológicas e estruturais já discutidas.

Nas Figuras 6.11 e 6.12, foca-se na análise das tensões e deformações no escoamento apenas para ressaltar a discussão já levantada, onde, mais uma vez, verifica-se que o alongamento no escoamento sofre uma brusca queda para concentrações de lignina acima de 30 %. Em contrapartida, aumentos na tensão de escoamento, frente à apresentada pelo PBAT puro, são notados apenas para as misturas com teores de lignina superiores a 50 %.

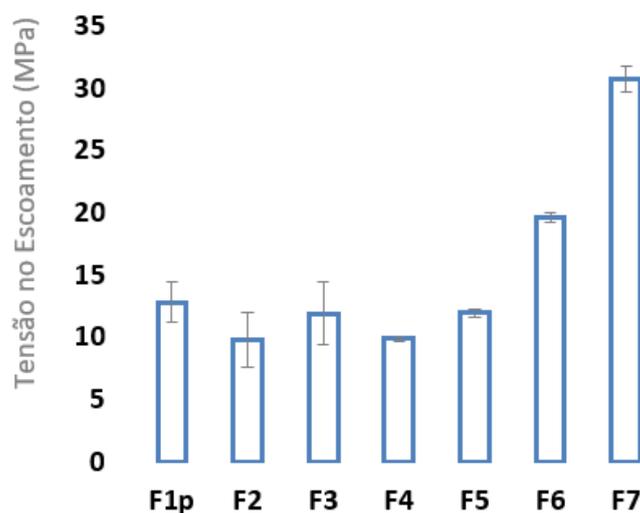


Figura 6.11 - Resultados de tensão no escoamento em função da composição das misturas PBAT/Lignina, comparativamente ao PBAT puro.

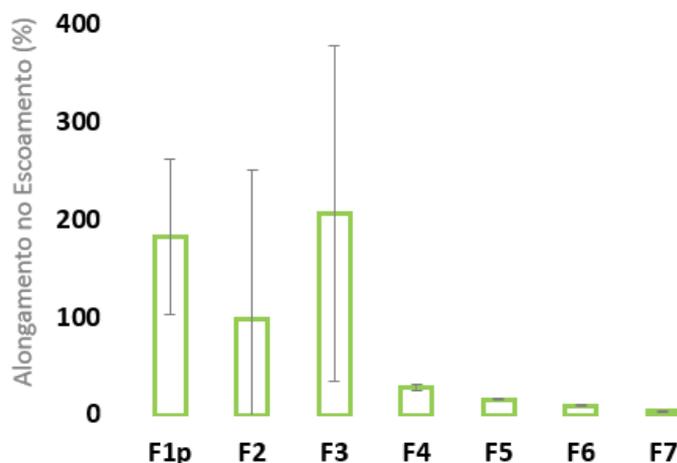


Figura 6.12 - Resultados de alongamento no escoamento em função da composição das misturas PBAT/lignina, comparativamente ao PBAT puro.

Por fim, aborda-se as variações em termos de módulo elástico, destacando-se que esta foi a propriedade mais afetada pela adição de lignina. Em maiores detalhes, aumentos expressivos são trazidos para teores de lignina acima de 40 %. Apenas para elucidar a significância, houve um aumento de até 11 vezes relativo ao módulo do PBAT puro para a amostra com o maior teor de lignina avaliado (60 %).

Ou seja, novamente, para esse cenário de concentração de lignina (acima de 40 %), enxerga-se aumentos de rigidez proporcionados pela inclusão dela, os quais devem estar relacionados, conforme já discutido, à rigidez da estrutura da lignina (rica em anéis aromáticos e formado em rede tridimensional), bem como à possibilidade de ocorrência de reações de condensação entre as macromoléculas de lignina (reticulação) e ainda à construção de redes interconectadas lignina-lignina e PBAT-lignina, eventos esses reforçados por interações π - π (entre os próprios anéis da lignina, e, entre eles e os presentes no PBAT).

Já para os teores inferiores (até 20 % de lignina), como não se nota significativas alterações no módulo elástico, pode-se entender que o efeito da lignina é de lubrificação (e não de plastificação). Estando, o teor de 30 % de lignina, em situação transitória entre os extremos acima abordados.

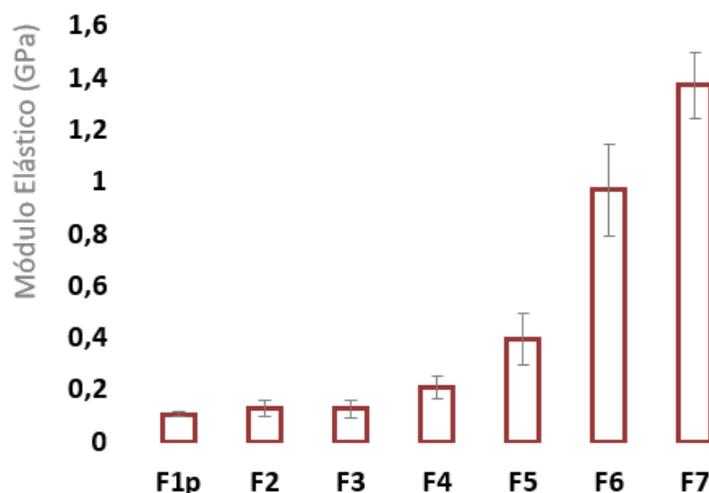


Figura 6.13 - Resultados de módulo elástico em função da composição das blendas PBAT/lignina, comparativamente ao PBAT puro.

Portanto, os resultados mecânicos se correlacionam muito bem com as hipóteses traçadas anteriormente por meio das análises reológicas e microscópicas, que buscavam decifrar as diferentes ações da lignina, decorrentes das distintas concentrações desta, na construção de sistemas com o PBAT.

6.4 Considerações e Conclusões

Por meio dos resultados apresentados, junto das discussões e correlações levantadas, foi possível construir hipóteses em que o comportamento da lignina, quando em combinação com o PBAT, varia dentro de dois grandes grupos representados pela concentração dela.

Nos tópicos a seguir, reforça-se e sumariza-se essas questões.

- **Até 20% de lignina**

Estruturação de blendas miscíveis ou parcialmente miscíveis (DMA e MEV), onde a lignina atua como um lubrificante (estudos reológicos e mecânicos).

Comportamento esse que poderia ser atribuído às interações entre um conjunto de lignina em meio ao PBAT, graças a possíveis ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da lignina e as ligações ésteres do PBAT, o que acarretaria em um número inferior de enovelamento e, conseqüente, menor elasticidade para o sistema, comparativamente ao caso de só se ter PBAT.

Assim, nesse cenário, a lignina atuaria como um facilitador no processo de relaxação do PBAT. Ponto este evidenciado pela redução na elasticidade e aumento na natureza viscosa. A lignina seria como um lubrificante, que, ao intermear o PBAT, acaba por reduzir a quantidade de emaranhamentos deste e por afastar suas cadeias, facilitando o fluxo, como demonstrado pelas diminuições nas viscosidades medidas em regime permanente.

Em termos de estabilidade térmica e de propriedades mecânicas, esse grupo se caracteriza por se aproximar mais do desempenho do PBAT.

- **Acima de 40% de lignina**

Por outro lado, com o aumento do teor de lignina, tem-se sistemas compostos por blendas parcialmente miscíveis (DMA e MEV), os quais ainda poderiam apresentar uma parcela de compósitos (condições de processamento).

Nesses casos, há um comportamento com predominância elástica desde baixíssimas frequências. Combinado a isso, espera-se elevações nas viscosidades quando em comparação ao polímero puro em virtude da rígida estrutura da lignina (anéis aromáticos e formato em rede tridimensional), bem como por causa das possibilidades de reações de condensação entre suas macromoléculas e das estruturações de redes interconectadas lignina-lignina e PBAT-lignina.

Logo, nesse caso, não se trataria apenas de interações entre os componentes, mas sim da geração de domínios que reduziriam a capacidade de dissipar energia de maneira viscosa, demonstrando um caráter mais próximo a um sólido elástico.

Por fim, como a representatividade da lignina nessas combinações é bastante significativa, tem-se que a estabilidade térmica de tais é prejudicada em relação ao PBAT puro. Também pela forte expressão de lignina, as propriedades mecânicas levam a uma atuação semelhante a comportamentos de reforço, o que, na verdade, pelo já explicitado anteriormente, deve-se tratar da ação de possíveis redes interconectadas e da rigidez da lignina, pontos esses que submetem tais sistemas a maiores Tg's, as quais passam a ser superiores à temperatura ambiente, demonstrando um estado vítreo em tal.

Destaca-se ainda que, dentre tais categorias, existe uma situação transitória, representada pela blenda de 30% de lignina e PBAT.

Portanto, o presente estudo permite algumas fortes conclusões acerca dos sistemas construídos pela combinação de lignina e PBAT, enquanto levanta algumas hipóteses que poderiam ser melhor trabalhadas em desenvolvimentos futuros.

7 CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou a viabilidade de desenvolvimento tecnológico de misturas de PBAT com elevados teores de lignina, possibilitando compreensões estruturais correlacionadas a relevantes propriedades, como reológicas, térmicas e mecânicas.

Mais especificamente, por meio de análises termogravimétricas, percebeu-se que a lignina diminui a estabilidade térmica do material, visto que, com a inclusão da mesma, tem-se redução na temperatura de início de degradação, sendo tanto maior esse decréscimo quanto maior for o teor de lignina.

Adicionalmente, pelas avaliações através de DMA e MEV, notou-se a existência de duas categorias de comportamento dependentes da concentração de lignina, onde adições de até 20 % conduzem a blendas (miscíveis ou parcialmente miscíveis), enquanto que, ao se aumentar este teor, obtém-se claramente um cenário de blendas parcialmente miscíveis, podendo ainda, devido às condições de processo empregadas e à distribuição de massa molar da lignina, haver uma parcela de partículas sólidas de lignina (quando sob o processamento), as quais caracterizariam um comportamento de compósito.

Ainda por meio dos estudos por DMA, percebeu-se aumento nas Tg's, em relação a do PBAT, com a elevação no conteúdo de lignina. Para teores acima de 30 %, tem-se ao menos uma das Tg's acima da temperatura ambiente, traduzindo um estado vítreo na condição do ensaio de tração. Por outro lado, para as menores concentrações, as Tg's apresentadas estão abaixo da temperatura ambiente, ou seja, tais amostras estão representadas por um estado borrachoso.

Assim, pelas curvas de tensão x deformação, notou-se que, para o PBAT puro e para as blendas com teores de lignina em até 30 %, a tensão foi continuamente aumentada à medida que a deformação prosseguiu, onde a resistência à tração é a tensão de ruptura. Em contrapartida, o comportamento foi alterado quando a concentração de lignina foi igual ou superior a 40 %. Nessas composições, o ponto de escoamento estava claramente definido, representando a tensão máxima e, portanto, a resistência à tração.

As análises reológicas também confirmaram essa segregação, em dois grandes grupos, na maneira de atuação da lignina a depender do conteúdo dela, uma vez que inclusões de até 20 % demonstraram comportamento típico de polímeros com G'' superior a G' para baixas frequências, enquanto que, para elevados teores de lignina (acima de 40 %), verificou-se um comportamento com predominância elástica mesmo para baixas frequências. Além disso, pôde-se perceber o efeito da lignina como lubrificante em até 20 % no PBAT, graças à redução na viscosidade Newtoniana. No entanto, com elevações desse teor, a ação passou a ser contrária ao promover dificuldades para o escoamento.

Para esse grupo de concentrações mais elevadas, possivelmente, ocorre a geração de domínios, redes interconectadas (lignina-lignina e PBAT-lignina), que reduzem a capacidade de dissipar energia de maneira viscosa, demonstrando um caráter mais próximo a um sólido elástico. Por outro lado, quando se tem até 20 % de lignina, o comportamento dela como um facilitador no processo de relaxação e de escoamento do PBAT poderia ser atribuído ao fato dela estar presente entre as cadeias do referido polímero, acarretando em redução da quantidade de emaranhamentos e em afastamento de cadeias, de modo a facilitar o fluxo e, assim, agir como um lubrificante.

Portanto, os resultados obtidos no presente estudo contribuem para a compreensão estrutural de tais misturas e constroem base para o alcance dos requisitos técnicos necessários para o desenvolvimento de diferentes soluções sustentáveis a serem aplicadas em peças rígidas no segmento agrícola, como em tubetes para mudas, onde se possibilitaria a vivência de infinitos ciclos de geração de lignina usando da própria para tal.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Segue uma lista de sugestões de técnicas que contribuiriam na extensão do presente trabalho, possibilitando o aprofundamento do entendimento das hipóteses aqui levantadas, bem como construindo novas descobertas para o desenvolvimento de soluções sustentáveis embasadas em PBAT com altos teores de lignina para aplicações rígidas no segmento agrícola:

- TGA (sob finalização em atmosfera de O₂),
- MET,
- Reometria, em regime permanente, usando de cone-placa.

As razões para as análises supracitadas já foram compartilhadas ao longo do texto. Além delas, acrescenta-se:

- DSC: para apoiar na determinação do comportamento dos sistemas PBAT/Lignina como blendas (e suas miscibilidades) e/ou compósitos,
- GPC: para avaliação da influência da lignina na degradação do PBAT.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] McDonald's to scrap plastic straws in UK and Ireland. Disponível em: <<https://money.cnn.com/2018/06/15/news/mcdonalds-plastic-straws/index.html>>. Acesso em: 26/11/2018.
- [2] Mundo está sendo 'inundado' por lixo plástico, diz secretário geral da ONU. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/mundo-esta-sendo-inundado-por-lixo-plastico-diz-secretario-geral-da-onu/>>. Acesso em: 09/12/2019.
- [3] New Plastics Economy. Disponível em: <<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/our-work/activities/new-plastics-economy>>. Acesso em: 09/12/2019.
- [4] Dia Mundial do Meio Ambiente. Declaração do Administrador do PNUD, Achim Steiner, sobre o Dia Mundial do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.br.undp.org/content/brazil/pt/home/presscenter/articles/2018/dia-mundial-do-meio-ambiente.html>>. Acesso em: 09/12/2019.
- [5] Resíduos de materiais plásticos: uma estratégia europeia para proteger o planeta, defender os nossos cidadãos e capacitar as nossas indústrias. Disponível em: <http://europa.eu/rapid/press-release_IP-18-5_pt.htm>. Acesso em: 26/11/2018.
- [6] Lego busca alternativas aos plásticos, apostando em materiais biodegradáveis. Disponível em: <<https://oglobo.globo.com/economia/2018/09/10/2270-lego-busca-alternativas-ao-plastico-apostando-em-materiais-biodegradaveis>>. Acesso em: 26/11/2018.
- [7] Pepsico, Danone e Nestlé se unem para fabricar garrafas ecológicas. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2018/09/pepsico-danone-e-nestle-se-unem-para-fabricar-garrafas-ecologicas.shtml>>. Acesso em: 26/11/2018.
- [8] What are bioplastics? Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>>. Acesso em: 26/11/2018.
- [9] Institute for Bioplastics and Biocomposites. (2016). *Biopolymers: facts and statistics*. Hochschule Hannover. University of Applied Sciences and Arts.
- [10] Glasser, W. G., Loos, R., Cox, B., & Cao, N. (2017). Melt-blown compostable polyester films with lignin. *TAPPI J*, 16(3), 111-121.

- [11] Cao, N., & Oden, K. (2014). *U.S. Patent Application No. 14/066,666*.
- [12] Cao, N., Oden, K., & Glasser, W. G. (2015). *U.S. Patent No. 9,156,952*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [13] Erdmann, J., Ganster, J. & Engelmann, G. (2014). *WO Patent Application No. 2014122089*.
- [14] Erdmann, J., Ganster, J. & Engelmann, G. (2014). *WO Patent Application No. 2014121967*.
- [15] Naegele, H., Pfitzer, J., Ziegler, L., Porter, B. & Ulmer, B. (2012). *WO Patent Application No. 2012110237*.
- [16] Naegele, H., Pfitzer, J., Ziegler, L., Porter, B. & Ulmer, B. (2011). *DE Patent No. 102011012869*.
- [17] Naegele, H., Pfitzer, J., Ziegler, L. & Porter, B. (2011). *DE Patent No. 102011011427*.
- [18] Naegele, H., Elsner, P., Pfitzer, J., Eckl, W., Eyerer, P. & Eisenreich, N. (1998). *DE Patent No. 19852033*.
- [19] Naegele, H., Eisenreich, N., Pfitzer, J., Elsner, P., Inone, E., Eckl, W. & Eyerer, P. (1998). *DE Patent No. 19852029*.
- [20] Faruk, O., & Sain, M. (2015). *Lignin in polymer composites*. William Andrew.
- [21] Wang, C., Kelley, S. S., & Venditti, R. A. (2016). Lignin-based thermoplastic materials. *ChemSusChem*, 9(8), 770-783.
- [22] Naseem, A., Tabasum, S., Zia, K. M., Zuber, M., Ali, M., & Noreen, A. (2016). Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. *International journal of biological macromolecules*, 93, 296-313.
- [23] Sen, S., Patil, S., & Argyropoulos, D. S. (2015). Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. *Green Chemistry*, 17(11), 4862-4887.
- [24] EGEE 439: Alternative Fuels from Biomass Sources. 6.2.4. Lignin. Disponível em: <<https://www.e-education.psu.edu/egEE439/node/665>>. Acesso em: 10/12/2017.
- [25] Kun, D., & Pukánszky, B. (2017). Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. *European Polymer Journal*, 93, 618-641.
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035.

- [26] Calvo-Flores, F. G., Dobado, J. A., Isac-García, J., & Martín-Martínez, F. J. (2015). *Lignin and lignans as renewable raw materials: chemistry, technology and applications*. John Wiley & Sons.
- [27] Notley, S. M., & Norgren, M. (2009). Lignin: Functional biomaterial with potential in surface chemistry and nanoscience. *The Nanoscience and Technology of Renewable Biomaterials*, 173-206.
- [28] Duval, A., & Lawoko, M. (2014). A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *Reactive and Functional Polymers*, 85, 78-96.
DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017.
- [29] Abdelaziz, O. Y., Brink, D. P., Prothmann, J., Ravi, K., Sun, M., Garcia-Hidalgo, J., ... & Gorwa-Grauslund, M. F. (2016). Biological valorization of low molecular weight lignin. *Biotechnology advances*, 34(8), 1318-1346.
DOI: 10.1016/j.biotechadv.2016.10.001.
- [30] Belgacem, M. N., & Gandini, A. (Eds.). (2011). *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier.
- [31] Wool, R. P. (2005). Lignin polymers and composites. *Bio-based polymers and composites*, 551-598.
DOI: 10.1016/B978-012763952-9/50017-4.
- [32] Zion Market Research. (2015). *Lignin Market (Lignosulfonates, Kraft Lignin and Others) for Concrete Additive, Animal Feed, Dye Stuff, and Other Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis and Forecast 2014–2020*.
- [33] Witt, U., Einig, T., Yamamoto, M., Kleeberg, I., Deckwer, W. D., & Müller, R. J. (2001). Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*, 44(2), 289-299.
- [34] European Bioplastics – Bioplastics Market. (2017). Disponível em: <https://docs.european-bioplastics.org/publications/market_data/2017/Report_Bioplastics_Market_Data_2017.pdf>. Acesso em: 26/11/2018.
- [35] Hage, E., & Pessan, L. A. (2001). Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 7: blendas poliméricas. *Apostila de curso, UFSCar*.

- [36] Bruns, R. E., Siqueira, D. F., & Nunes, S. P. (2013). Compatibilização e otimização de blendas poliméricas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 3(2), 15-19.
- [37] Agnelli, J. A. (1998). Tecnologia de polímeros. *Apostila de curso e Notas de aulas, UFSCar*.
- [38] Sperling, L. H. (1997). *Polymeric multicomponent materials: an introduction*. Wiley-Interscience.
- [39] Luna, C. B. B., Silva, D. F., Basílio, S. K. T., Araújo, E. M., Silva, A. L., & Bezerra, A. F. C. (2015). Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: uma revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 36(1), 67-80.
- [40] Grande, R. (2015). Estudo da dispersão, localização seletiva e efeito compatibilizante de argila montmorilonita em blendas poliméricas de policarbonato/SAN.
- [41] Paul, D. R. (2012). *Polymer blends* (Vol. 1). Elsevier.
- [42] Gan, P. P., & Paul, D. R. (1994). Phase behavior of blends of styrene/maleic anhydride copolymers. *Journal of applied polymer science*, 54(3), 317-331.
- [43] Silva, D. F. (2011). Desenvolvimento de Blendas de Poliamida 6/Composto de Borracha Reciclada. *Mestrado (Dissertação). Campina Grande*.
- [44] Quental, A. C., Carvalho, F. P. D., Tada, E. D. S., & Felisberti, M. I. (2010). Blends of PHB and its copolymers: miscibility and compatibility. *Quimica Nova*, 33(2), 438-446.
- [45] Hu, T. Q. (Ed.). (2002). *Chemical modification, properties, and usage of lignin* (p. 81). New York: Kluwer academic/Plenum publishers.
- [46] Tavares, L. B., Ito, N. M., Salvadori, M. C., dos Santos, D. J., & Rosa, D. S. (2018). PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. *Polymer Testing*, 67, 169-176.
- [47] Xing, Q., Ruch, D., Dubois, P., Wu, L., & Wang, W. J. (2017). Biodegradable and high-performance poly (butylene adipate-co-terephthalate)–lignin UV-blocking films. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 10342-10351.
- [48] Kouisni, L., & Paleologou, M. (2015). *U.S. Patent No. 9,091,023*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- [49] Kouisni, L., Gagné, A., Maki, K., Holt-Hindle, P., & Paleologou, M. (2016). LignoForce system for the recovery of lignin from black liquor: Feedstock options, odor profile, and product characterization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(10), 5152-5159.
- [50] Tomani, P., & Alvarado, F. (2017). *U.S. Patent No. 9,617,393*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [51] Koichi, Y. (2013). *JP Patent No. 2013035886A*.
- [52] Beyer, M., Kerns, G., Liebner, F., Pfriem, A., Unbehaun, H. & Wagenführ, A. (2016). *DE Patent No 102006057566B4*.
- [53] Kalliola, A. K., Savolainen, A., Ohra-aho, T., Faccio, G., & Tamminen, T. (2012). Reducing the content of VOCs of softwood kraft lignins for material applications. *BioResources*, 7(3), 2871-2882.
- [54] Eckl, W., Eisenreich, N., Elsner, P., Emilia, I., Eyerer, P., Nägele, H. & Pfitzer, J.(1998). *DE Patent No 19852055A1*.
- [55] Van Gelder, D., & Voss, S. (2005). *U.S. Patent No. 6,921,581*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [56] Tock, R., & A'hern, D. (2002). *U.S. Patent Application No. 09/849,181*.
- [57] Bioplastics – Industry Standards & Labels. Disponível em: <https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EUBP_FS_Standards.pdf>. Acesso em: 02/12/2018.
- [58] Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., & Mélo, T. J. A. (2011). Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista eletrônica de materiais e Processos*, 6(2), 127-139.
- [59] Muniyasamy, S., Anstey, A., Reddy, M. M., Misra, M., & Mohanty, A. (2013). Biodegradability and compostability of lignocellulosic based composite materials. *Journal of Renewable Materials*, 1(4), 253-272.
DOI: 10.7569/JRM.2013.634117.
- [60] Takada, S., Nakamura, M., Matsueda, T., Kondo, R., & Sakai, K. (1996). Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by the white rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62(12), 4323-4328.

[61] Crawford, R. L., Robinson, L. E., & Cheh, A. M. (2018). 14C-labeled lignins as substrates for the study of lignin biodegradation and transformation. In *Lignin biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications* (pp. 21-75). CRC Press.

[62] Reid, I. D. (1995). Biodegradation of lignin. *Canadian Journal of Botany*, 73(S1), 1011-1018.

[63] Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., & Itävaara, M. (2000). Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource technology*, 72(2), 169-183.

[64] Tuomela, M., Hatakka, A., Raiskila, S., Vikman, M., & Itävaara, M. (2001). Biodegradation of radiolabelled synthetic lignin (14 C-DHP) and mechanical pulp in a compost environment. *Applied microbiology and biotechnology*, 55(4), 492-499.

[65] Kluczek-Turpeinen, B., Tuomela, M., Hatakka, A., & Hofrichter, M. (2003). Lignin degradation in a compost environment by the deuteromycete *Paecilomyces inflatus*. *Applied microbiology and biotechnology*, 61(4), 374-379.

[66] Torrezan, T., & Finocchio, H. (2019). *U.S. Patent Application No. 16/324,372*.

[67] Lehnen, R., Heitmann, M., Abächerli, A., Ziegler, B. & Saake, B. (2006). The effect of sample preparation on the thermal analysis of technical lignins by differential scanning calorimetry. *BOKU*.

[68] Bretas, R. & Dávila, M. A. (2005). *Reologia de polímeros fundidos. 2ª Edição. São Carlos, Editora EdUFSCAR*.

[69] Mousavioun, P., Halley, P. J., & Doherty, W. O. (2013). Thermophysical properties and rheology of PHB/lignin blends. *Industrial crops and products*, 50, 270-275.

DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.07.026.

[70] Reza Barzegari, M., Alemdar, A., Zhang, Y., & Rodrigue, D. (2012). Mechanical and rheological behavior of highly filled polystyrene with lignin. *Polymer Composites*, 33(3), 353-361.

DOI: 10.1002/pc.22154.