

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

**DISPERSÃO DA LIGNINA KRAFT EM PBSA E SUAS INTERAÇÕES: EFEITO
DA CONCENTRAÇÃO E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO**

Laís Taguchi Possari

São Carlos-SP
2020

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

**DISPERSÃO DA LIGNINA KRAFT EM PBSA E SUAS INTERAÇÕES: EFEITO
DA CONCENTRAÇÃO E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO**

Laís Taguchi Possari

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.

Orientador: Prof^a. Dr.^a Sílvia Helena Prado Bettini

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 133630/2019-6

São Carlos-SP

2020

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Akemi e Sidnei, à minha avó, Kyoko, e a todos aqueles que se dedicam à defesa da educação e pesquisa no Brasil.

VITAE

Engenheira de Materiais e Manufatura pela Universidade de São Paulo (2017).



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

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Laís Taguchi Possari, realizada em 29/10/2020.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar)

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli (UFSCar)

Prof. Dr. Caio Gomide Otoni (UNICAMP)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

À amiga e orientadora, Prof.^a Dr.^a Sílvia Helena Prado Bettini, pela oportunidade, orientação, dedicação e vasto conhecimento cedido no desenvolvimento deste trabalho, assim como pelos diálogos que, sem sombra dúvida, ampliaram minha visão de mundo e enriqueceram esta experiência significativamente.

Aos meu pais, Akemi e Sidnei, pelo amor, apoio e tantos sacrifícios feitos em nome da educação de seus filhos. Obrigada por me ensinarem o valor do trabalho, a ética e a determinação. Agradeço, também, ao apoio de meu irmão Kevin.

Ao meu companheiro, Vitor, pelo carinho, compreensão e apoio nos momentos mais difíceis. Obrigada por me inspirar todos os dias com sua alegria, positividade e espírito de luta.

À Talita Rigolin, por tão gentilmente me auxiliar nos meus passos iniciais no laboratório e durante o desenvolvimento deste trabalho, assim como pela companhia e conversas tão agradáveis.

À empresa Suzano pelos materiais cedidos para realização desta pesquisa.

Aos técnicos do laboratório, Osvaldo José Correa, Fernando Passareli e Osvaldo Francisco de Souza Júnior por toda a ajuda que me concederam. Sem sua colaboração este trabalho não seria possível, assim como tantos outros de nossa área. Um agradecimento especial ao técnico Lourival Varanda, por me auxiliar em meio a pandemia da Covid-19 e por sua gentileza sem igual.

Ao João Paulo Cosas Fernandes pela realização das análises de AFM, auxílio com softwares e discussões que auxiliaram no progresso deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Rosário Elida Suman Bretas pelas contribuições na avaliação dos resultados de reologia.

Ao César A. G. Beatrice pelos treinamentos e dúvidas esclarecidas nas análises de MOLP e reologia.

Aos Prof. Dr. José Augusto M. Agnelli e à Prof.^a Dr.^a Lidiane Cristina Costa pelas valiosas contribuições dadas no exame de qualificação.

Ao Alojamento Estudantil da USP por ser o melhor lar que eu poderia ter tido em São Carlos e sem o qual eu jamais teria a possibilidade de realizar este trabalho.

Às mulheres incríveis, Poly e Lili, por tantas alegrias e vivências únicas que passamos juntas. Sem vocês, passar pelas mudanças dos últimos anos seria impossível.

Aos amigos, Fabrício, Thaís, Letícia, Victor e Rafa. Obrigada pelo apoio e amizade que permanecem apesar do passar do tempo e da distância.

Ao time de rugby feminino Garra São Carlos, suas atuais e antigas membras, pela leveza e alegria de poder praticar um esporte que amo e me desafia, que sem dúvida me ajudaram a encarar os desafios em meu caminho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) pela possibilidade e pela infraestrutura concedidas para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado (processo 133630/2019-6).

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

RESUMO

O consumo massivo de produtos plásticos tem gerado sérios impactos ambientais. Com isto, uma das estratégias para a mitigação destes problemas é o desenvolvimento de materiais poliméricos capazes de se degradar em menor tempo e oriundos de matérias primas renováveis. Os polímeros biodegradáveis, em geral, têm como limitação seu elevado custo devido à baixa capacidade de produção. A lignina, por sua vez, é abundante em tecidos vegetais e é obtida majoritariamente como subproduto da produção de papel, tendo alta disponibilidade, origem renovável e baixo custo. Sua incorporação no polímero biodegradável poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA) pode proporcionar um custo mais competitivo do material e propriedades, como a proteção à radiação UV, por exemplo. Neste trabalho, filmes planos à base de PBSA foram extrudados com teores de lignina de 0 até 15% em massa, sob diferentes condições de processamento. O impacto da composição e das condições de extrusão nas propriedades dos filmes foram avaliados por análises estruturais, térmicas, mecânicas, morfológicas e reológicas. Verificou-se que a dispersão de lignina é fortemente influenciada pelas condições de processamento (temperatura e rotação das roscas de extrusão). Índícios de boa compatibilidade e, potencialmente, miscibilidade parcial da lignina em PBSA foram observados. No entanto, a lignina utilizada apresenta caráter ácido, catalisando as reações de hidrólise do PBSA durante o processamento. Ademais, evidências experimentais elucidaram, em certa medida, o comportamento dual partícula-macromolécula da lignina, que pode variar em função das condições de processamento e de análise. A lignina restringiu a mobilidade molecular do PBSA no estado sólido e durante sua cristalização, mas promoveu a lubrificação do sistema sob deformação de cisalhamento no estado fundido. A extensão destes efeitos mostrou-se dependente dos níveis de dispersão da lignina e, conseqüentemente, das condições de processamento.

Palavras-chave: lignina; PBSA; extrusão; miscibilidade; compatibilidade.

ABSTRACT

KRAFT LIGNIN DISPERSION IN PBSA AND THEIR INTERACTIONS: EFFECT OF CONCENTRATION AND PROCESSING CONDITIONS

Serious environmental issues have been caused by the massive consumption of plastic products. One of many strategies to reduce the environmental impacts is the development of bio-based and biodegradable polymeric materials. In general, biodegradable polymers have limited production capacity and, consequently, higher costs. Lignin, on the other hand, is abundant in vegetable tissues and is obtained majorly as by-product of the paper industry. Consequently, it exhibits renewability, high availability and low cost. The incorporation of lignin in the biodegradable polymer poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) can provide more competitive costs and functional properties to it, like UV radiation protection. In this work, PBSA-based films were extruded with lignin nominal concentrations from 0 to 15 wt.%, with different processing parameters. The influence of composition and extrusion conditions (temperature and screw rotation) were assessed by structural, thermal, rheological, morphological and mechanical analysis. The results showed that lignin dispersion is strongly influenced by the processing conditions. Phase compatibility was observed and, also, evidences of possible partial miscibility between lignin and PBSA were found. However, the presence of lignin catalyzed the hydrolytic degradation of PBSA during the extrusion processes due to lignin's acid character. Additionally, experimental results clarified, to a certain extent, the dualistic particle-macromolecular behavior of lignin, which seem to vary with the conditions of extrusion and analysis. Lignin restricted the molecular mobility of PBSA when the samples were in the solid state and during their crystallization, but caused a lubricating effect when the system was submitted to shear strain in the melt state. The extent of these effects was shown to depend on lignin dispersion levels and, consequently, on the processing parameters.

Keywords: lignin; PBSA; extrusion; miscibility; compatibility.

PUBLICAÇÕES

POSSARI, L. T.; RIGOLIN, T. R.; BETTINI, S. H. P. Avaliação do comportamento reológico, térmico e degradativo do PBAT processado na presença de lignina. In: 15º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Bento Gonçalves – RS. Outubro, 2019

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	7
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	9
3.1 Polímeros biodegradáveis e biodegradação.....	9
3.2 Poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA)	16
3.2.1 Desenvolvimento, estrutura e propriedades do PBSA	16
3.2.2 Biodegradabilidade do PBSA.....	22
3.3 Lignina	25
3.4 Incorporação de lignina em polímeros termoplásticos – visão geral e divergências na literatura	29
3.5 Miscibilidade e compatibilidade	34
3.6 Incorporação de lignina em polímeros termoplásticos – interações, miscibilidade/compatibilidade e propriedades	38
3.6.1 Lignina em diversas classes de polímeros	38
3.6.2 Lignina em polímeros biodegradáveis flexíveis	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1 Materiais	59
4.2 Procedimento experimental	60
4.2.1 Preparação dos filmes de PBSA/lignina por extrusão	61
4.2.2 Caracterização das matérias-primas e dos filmes PBSA/lignina	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71

5.1	Caracterização térmica da lignina por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	71
5.2	Efeito dos parâmetros de processamento – concentração fixa de lignina a 5%.....	72
5.2.1	Aspecto visual dos filmes.....	72
5.2.2	Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	76
5.2.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	78
5.2.4	Propriedades mecânicas sob tração.....	80
5.3	Efeito da composição e das condições de processamento	84
5.3.1	Avaliação da degradação dos filmes PBSA/lignina durante o processamento por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	84
5.3.2	Avaliação das interações entre os componentes e da dispersão da lignina em PBSA.....	87
5.3.2.1	Aspecto visual dos filmes PBSA/lignina.....	87
5.3.3	Avaliação da dispersão da lignina em PBSA e sua influência no comportamento reológico dos filmes.....	89
5.3.3.1	Avaliação da dispersão, interfase e propriedades nanomecânicas dos filmes PBSA/lignina por microscopia de força atômica (AFM)	100
5.3.3.2	Análise da dispersão e compatibilidade dos filmes PBSA/lignina por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	109
5.3.4	Avaliação das interações no estado sólido e miscibilidade nos filmes PBSA/lignina por análises termodinâmico-mecânicas (DMTA).....	111
5.3.5	Avaliação das propriedades dos filmes PBSA/lignina.....	117
5.3.5.1	Avaliação do comportamento térmico dos filmes PBSA/lignina por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	117
5.3.5.2	Avaliação da estrutura cristalina e cristalinidade dos filmes PBSA/lignina por difração de raios-x (DRX).....	121
5.3.5.3	Avaliação da cristalização e morfologia por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) com estágio a quente	123
5.3.5.4	Avaliação das propriedades mecânicas sob tração dos filmes PBSA/lignina	127
6	CONCLUSÕES.....	133

7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	135
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	137
	APÊNDICE A.....	153

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1: Propriedades de diferentes polímeros comercializados, biodegradáveis e convencionais. Adaptado de [1].	22
Tabela 3.2: Parâmetros de solubilidade (δ) e interação de Flory-Huggins (χ) e deslocamento de T_g (ΔT_g) dos polímeros com 30% em massa de lignina. Adaptado de [59].	41
Tabela 4.1: Propriedades gerais do PBSA [49].	59
Tabela 4.2: Tabela com nomenclatura, temperatura e rotação de extrusão e teor nominal de lignina para cada amostra produzida.	63
Tabela 5.1: Valores de massas molares médias numéricas (M_n) e ponderais (M_w) e polidispersividade (PDI) obtidos por SEC dos filmes com concentração nominal de 5% de lignina, em massa, processados sob diferentes condições de extrusão.	78
Tabela 5.2: Propriedades térmicas médias calculadas por DSC e resultados da análise ANOVA de um fator para as amostras processadas em diferentes condições na presença de 5% de lignina.	80
Tabela 5.3: Propriedades mecânicas médias obtidas pelo ensaio de tração e resultados das análises ANOVA e teste de Tukey para os filmes com 5% de lignina e processados em diferentes temperaturas e rotações.	82
Tabela 5.4: Valores de massa molar ponderal média (M_w) e numérica média (M_n) e índice de polidispersividade (PDI) dos filmes PBSA/lignina com diferentes composições e processados em duas condições de extrusão.	86
Tabela 5.5: Inclinação de G' (ω) na região terminal.	99
Tabela 5.6: Dados da distribuição de tamanho de partículas calculadas a partir das imagens de AFM.	102
Tabela 5.7: Módulo elástico médio do PBSA e da lignina em cada amostra, calculados a partir das imagens de AFM.	103
Tabela 5.8: Valores de T_g do PBSA nos filmes determinadas por DMTA.	113
Tabela 5.9: Inclinação da curva de E' por temperaturas na faixa de 20 a 60°C.	116

Tabela 5.10: Valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade médios calculados para o primeiro aquecimento.	118
Tabela 5.11: Propriedades térmicas médias obtidas por DSC e resultados das análises ANOVA e teste de Tukey para os filmes PBSA/lignina.	120
Tabela 5.12: Grau de cristalinidade calculado pelos padrões DRX.....	123
Tabela 5.13: Propriedades mecânicas médias sob tração para cada um dos filmes PBSA e PBSA/lignina e resultados da análise ANOVA e teste de Tukey.	129

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1: Esquema do processo de biodegradação de polímeros. Adaptado de [35].	13
Figura 3.2: Estrutura química do poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA).	16
Figura 3.3: Estrutura química do poli(succinato de butileno) (PBS).	17
Figura 3.4: Variação da a) temperatura de cristalização, b) entalpia de cristalização, c) temperatura de fusão e d) entalpia de fusão, em função da composição. Reproduzido de [50].	19
Figura 3.5: Micrografias de MOLP publicadas por Pérez-Camargo <i>et al.</i> [50] para a) PBS, b) 80:20 PBSA, c) 60:40 PBSA, d) 50:50 PBSA, e) PBA, f) 20:80 PBSA, e g) 40:60 PBSA.	20
Figura 3.6: Mineralização do PHBV e do PBSA em condições de compostagem simulada. Adaptado de [28].	24
Figura 3.7: Estrutura química dos monolignóis mais comuns na lignina, o álcool p-cumaril (H), o álcool coniferílico (G) e o álcool sinapílico (S) [56].	26
Figura 3.8: Modelo da estrutura de uma lignina extraída de <i>Eucalyptus grandis</i> [57].	27
Figura 3.9: Resultados de simulações de dinâmica molecular de um modelo de lignina em a) água, b) acetona e c) mistura de água e acetona (30/70). As esferas azuis e vermelha representam os átomos de carbono e oxigênio, respectivamente. Adaptado de [93].	32
Figura 3.10: a) Diagrama de fases mostrando o comportamento de sistemas <i>ucst</i> e <i>lcst</i> , e b) variação da energia livre em função da composição para sistemas imiscíveis (A), miscíveis (B) e parcialmente miscíveis (C).	36
Figura 3.11: Imagens de MEV dos compostos poliméricos com 20% em massa de ligninosulfonato (removido com água). a) lignina pura, b) PP, c) PS, d) PETG e d) ionômero [59].	41
Figura 3.12: Micrografias dos compostos de lignina (1% em massa) a base de PEBD e PBSA. Reproduzido de [24].	44

Figura 3.13: Correlação entre tamanho de partículas de lignina e parâmetro de solubilidade da matriz polimérica. Traduzido de [24].....	44
Figura 3.14: Espectro de UV-visível para os filmes de PBS/lignina e PBS/lignina modificada (MAH-g-lignina). Traduzido de [15].	47
Figura 3.15: Imagens de MEV das amostras de a) PBS e PBS com concentrações de lignina de b) 5, c) 10, d) 20 e e) 30%. Reproduzidas de [77].	49
Figura 3.16: Imagens de AFM para o a) PBSA puro e com b) 1, c) 3, d) 5 e e) 10% de lignina. Reproduzidas de [13].	50
Figura 3.17: Micrografias de MEV para o a) PVOH puro, b) ligninosulfonato, e compostos de PVOH com c) 15%, d) 25%, e) 35% e f) 50% de lignosulfonato. Reproduzidas de [88].	53
Figura 3.18: Imagens de MEV para os compostos polímero/lignina a 30%. a) PEBD e EVOH com concentrações de álcool vinílico de b) 52, c) 62, d) 68 e e) 76 mol%. Reproduzidas de [27].	54
Figura 3.19: Curvas de tan para as amostras de PEBD e EVOH com 75 mol% de álcool vinílico na ausência e presença de lignina em diferentes teores. Gráficos publicados por Podolyak <i>et al.</i> [27].	55
Figura 3.20: Modelo da estrutura química do húmus proposto por Scott [19]. .	57
Figura 4.1: Lignina como recebida.	59
Figura 4.2: Fluxograma dos procedimentos e técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho.	60
Figura 4.3: Perfil das roscas da extrusora rosca dupla corrotacional Process Equipment and Systems MP-2019 e seus elementos (i) Transporte e fusão, (ii) e (iv) Malaxagem, (iii) e (v) Transporte, (iv) Malaxagem e (vi) Compactação.	62
Figura 4.4: Foto das misturas de PBSA pulverizado e lignina após homogeneização por tamboreamento manual.	62
Figura 4.5: Esquema das regiões dos filmes extrudados de onde foram retiradas as amostras usadas nas análises, delimitadas pelas linhas azuis. O corte de corpos de prova de tração é exemplificado pelas linhas brancas.	64
Figura 5.1: Curvas de DSC da lignina pura.	72

Figura 5.2: Imagens fotográficas dos filmes de PBSA/lignina 95/5, fração mássica nominal, processados em diferentes condições.....	74
Figura 5.3: Curvas de índice de refração versus volume de eluição obtidas por SEC dos filmes com concentração nominal de 5% de lignina, em massa, processados sob diferentes condições de extrusão.....	77
Figura 5.4: Curvas DSC dos filmes com concentração nominal fixa de lignina a 5% e processados em diferentes condições obtidas no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento e c) segundo aquecimento.	79
Figura 5.5: Curvas médias de tensão por deformação obtidas em ensaios de tração dos filmes com 5% de lignina processados em diferentes temperaturas e rotações.....	81
Figura 5.6: Curvas de RI por volume de eluição do PBSA e lignina puros e dos filmes PBSA/lignina processados nas condições a) 130/100 e b) 150/150.....	85
Figura 5.7: Imagens fotográficas dos filmes PBSA/lignina em diferentes composições e processados nas duas condições distintas de extrusão.....	88
Figura 5.8: Curvas de viscosidade aparente por taxa de cisalhamento dos filmes PBSA/lignina em cada composição e condição de processamento.	90
Figura 5.9: Curvas de N_1 por taxa de cisalhamento dos filmes PBSA/lignina processados a a) 130/100 e b) 150/150.....	92
Figura 5.10: Modelo esquemático da influência da lignina e sua dispersão no PBSA.....	94
Figura 5.11: Avaliação da estabilidade de G' e G'' por tempo das amostras selecionadas.	95
Figura 5.12: Espectro de relaxação dos filmes PBSA/lignina processados em a) 130/100 e b) 150/150.	96
Figura 5.13: Módulo de armazenamento (G') por frequência (ω) dos filmes PBSA/lignina processados a a) 130/100 e b) 150/150.	97
Figura 5.14: Módulo de perda (G'') por frequência (ω) dos filmes PBSA/lignina processados a a) 130/100 e b) 150/150.....	98
Figura 5.15: Imagens de AFM obtidas pela distribuição de módulo (esquerda e centro) e topologia (direita) dos filmes com teores nominais de lignina de 0% (a,	

b, c), 2,5% (d, e, f), 5% (g, h, i) e 10% (j, k, l) processados na condição 150/150.	101
Figura 5.16: Distribuição de tamanho de partículas calculadas a partir das imagens de AFM.	102
Figura 5.17: Distribuições de espessura de lamela, medidas a partir das imagens de AFM, para cada uma das amostras.	104
Figura 5.18: Distribuição de módulo elástico calculada a partir das análises AFM para cada uma das amostras.	105
Figura 5.19: Imagens AFM dos filmes PBSA/lignina processados na condição 150/150 nas composições 2,5% (a, b, c), 5% (d, e, f) e 10% (g, h, i). As imagens obtidas pela medida de módulo elástico são apresentadas com duas escalas de cores (colunas da esquerda e centro) e suas respectivas topologias (direita).	106
Figura 5.20: Exemplo de determinação da espessura da interfase, seus limites são indicados pelos pontos vermelhos na imagem e linhas tracejadas no perfil de módulo elástico.	107
Figura 5.21: Distribuições de espessura da interfase nos filmes PBSA/lignina.	108
Figura 5.22: Exemplos de casos em que a determinação da espessura da interfase foi impossibilitada. Os limites da partícula são indicados pelos pontos vermelhos na imagem, correspondentes às linhas tracejadas no perfil de módulo elástico.	109
Figura 5.23: Imagens de MEV das amostras a)150/150/0, b)150/150/2,5, c) 150/150/10 e d) da lignina pura.	110
Figura 5.24: Curvas de $\tan(\delta)$ por temperatura dos filmes PBSA e PBSA/lignina processados nas condições a)130/100 e b)150/150.	112
Figura 5.25: Curvas de E' por temperatura dos filmes PBSA/lignina processados na condição a) 130/100 e b) 150/150.	115
Figura 5.26: Curvas DSC obtidas para as amostras no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento, c) segundo aquecimento e d) aproximação da curva de segundo aquecimento na região dos picos I e II.	117

Figura 5.27: Padrões DRX de amostras de filmes PBSA e PBSA/lignina selecionadas.	122
Figura 5.28: Micrografias ópticas de luz polarizada das amostras a 40°C.	125
Figura 5.29: Imagens de MOLP aproximadas das amostras a) 150/150/0, b) 150/150/5 e c) 150/150/15.....	126
Figura 5.30: Curvas de tensão versus deformação obtidas pelos ensaios de tração dos filmes PBSA/lignina para cada composição e condição de processo.	128
Figura A.1: Imagens de MEV das amostras 150/150/2,5 (esquerda) e 150/150/10 (direita) sem extração da lignina (a, b), extração com acetona (c, d) e extração com solução 0,1 M de NaOH (e, f).	153

1 INTRODUÇÃO

Para que os polímeros biodegradáveis possam adquirir maior competitividade em termos de desempenho e custo em relação aos polímeros convencionais, sem que sua biodegradação seja inviabilizada, blendas e compósitos poliméricos vêm sendo desenvolvidos com a adição de matérias primas naturais e de fontes renováveis, muitas vezes obtidas como subprodutos de processos industriais. As fibras lignocelulósicas, a lignina e o amido podem ser citados como exemplos [1].

A lignina é uma biomacromolécula presente em praticamente todos os tecidos vegetais, sendo a segunda substância orgânica encontrada em maior quantidade na natureza, precedida somente pela celulose. Sua estrutura química *in natura* é aromática, reticulada e tridimensional, composta por diferentes unidades repetitivas fenil-propanoídicas (denominadas *monolignóis*), que são ligadas covalente e aleatoriamente entre si por ligações éter (C-O-C) ou carbono-carbono (C-C). Os tipos e a proporção destas unidades de repetição que constituem a lignina, variam em função de sua origem botânica [2].

A obtenção da lignina isolada, estado em que é utilizada no desenvolvimento tecnológico e científico de novos materiais, ocorre através de processos industriais de separação da mesma dos demais componentes da madeira ou biomassa (predominantemente, celulose e hemicelulose). Estes processos, normalmente, empregam tratamentos mecânicos e químicos. Devido à sua estrutura molecular originalmente reticulada, a lignina deve sofrer significativa degradação de suas ligações covalentes para sua extração e recuperação. Como consequência disto, torna-se uma substância de baixa massa molar e de estrutura aromática altamente ramificada. Existem diversos métodos de extração da lignina e, portanto, diferentes tipos de lignina, cada uma com características e propriedades particulares [2,3].

A lignina isolada é obtida, principalmente, como subproduto da indústria de papel e de biorefinarias. Aproximadamente 50 milhões de toneladas de lignina são produzidas anualmente em escala mundial, porém, 98% deste montante é queimado para a geração de energia. Devido à sua abundância, baixo custo e limitado reaproveitamento em aplicações de maior valor agregado, o uso da

lignina tem se tornado tema frequente de pesquisas científicas voltadas para o desenvolvimento de materiais poliméricos mais ambientalmente sustentáveis. Uma das vertentes desta área trata da sua incorporação em polímeros termoplásticos de diversas classes (poliolefinas, polímeros convencionais, polímeros biodegradáveis, entre outros) no entanto, ainda existem controvérsias na literatura em relação ao comportamento da lignina no meio polimérico e como estas misturas físicas devem ser classificadas e referenciadas. Os autores, por vezes, as denominam compósitos, em outras como blendas. Existem, ainda, estudos que tratam a lignina como um aditivo [3–5].

Tais divergências decorrem da complexidade da arquitetura molecular da lignina e seu comportamento, sendo um composto macromolecular de morfologia amorfa, com valores de temperatura de transição vítrea (T_g) variáveis (entre 90 e 170° C) e estrutura rígida e altamente ramificada [6]. Podendo, com isto, se comportar como uma partícula rígida (dependendo da relação entre T_g e temperatura de processamento), ou como substância macromolecular capaz de obter mobilidade de segmentos moleculares e interagir com o meio poliméricos em nível molecular, através da interdifusão. No caso primeiro caso, poderia ser adequado o uso do termo *compósito*. No entanto, dependendo do nível de mistura e interação entre as cadeias poliméricas e de lignina, o termo *blenda* tem sido empregado [3]. É possível, ainda, que a lignina apresente as duas características simultaneamente, pois conta com uma região interna altamente imobilizada e regiões periféricas em que as cadeias podem adquirir maior mobilidade e interagir com a matriz polimérica em nível molecular [3,7].

Muitos trabalhos relatam que a lignina é capaz de interagir com polímeros que possuam grupos polares em sua estrutura primária, permitindo boa compatibilidade ou, até mesmo, miscibilidade com o polímero em questão, enquanto, de modo geral, o oposto é observado em poliolefinas. Devido à presença de grupos hidroxila presentes na estrutura da lignina, é possível a formação de ligações de hidrogênio em polímeros que contém ligações éter, éster e átomos polares, como o nitrogênio [8–11].

A funcionalidade que a lignina pode assumir em diferentes contextos de misturas físicas com polímeros varia amplamente, podendo ser utilizada como

um substituinte e visando a redução de custo, como reforço mecânico, compatibilizante ou para modificação de propriedades dos polímeros (antioxidante, estabilizante térmico, entre outras) [5]. Uma propriedade da lignina que desperta grande interesse da comunidade científica é sua alta capacidade de absorção de radiação ultravioleta (UV) por grupos químicos específicos, chamados *cromóforos*, presentes em grande quantidade em sua estrutura [12]. Em função disto, a lignina pode ser utilizada como agente de proteção à radiação UV em aplicações que requeiram esta função [13,14].

Uma possível utilização da lignina, neste sentido, seria como componente em filmes de cobertura de solo, também conhecidos como *mulching films*, utilizados no cultivo de mudas [5,14,15]. Estes filmes têm sido utilizados em produções agrícolas desde meados de 1950 e traz como benefícios a proteção contra ervas daninhas e radiação solar, controle da temperatura e manutenção da umidade do solo. Com isto, seu uso otimiza o crescimento e vigor das mudas, proporcionando maior produção de frutos e antecipação das colheitas. Com isto, tem-se também uma redução do uso de água e produtos químicos na agricultura. Filmes *mulching* são normalmente feitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PBBDL), principalmente em safras de longo prazo (podendo chegar a várias décadas, como o cultivo de uvas, por exemplo), mas também naquelas de curta duração. O impacto ambiental do uso de filmes de cobertura de polietileno, advém de sua progressiva deterioração e fragilização durante a aplicação no campo, culminando em sua fragmentação e acumulação no solo. A reciclagem não é uma alternativa viável, pois a recuperação do material é dificultada. Com isto, tem-se dedicado pesquisas para a avaliação do uso de polímeros biodegradáveis nesta aplicação. Dentre as propriedades importantes para o desempenho de filmes de cobertura, temos a permeabilidade ao vapor d'água, transmitância da radiação solar, durabilidade, resistência à tração, ao impacto e ao rasgo [16,17]. A norma brasileira NBR 15560-2 [18], regulamenta os requisitos e ensaios para filmes de cobertura de polietileno (PE) ou copolímeros de etileno, podendo ser pigmentados ou não, monocamada ou coextrudados. A norma determina que a durabilidade dos filmes deve ser classificada em mais que 6, 8 ou 12 meses e que os mesmos devem

possuir ao menos 16 MPa de resistência à tração e 250% de alongamento para espessura acima de 50 μm .

Em aplicações dentro do ramo da agricultura, como é o caso dos filmes de cobertura, os filmes já se encontrariam em contato com fatores que tornam propícia a biodegradação do material, como elevada umidade e contato com o solo e sua microbiota. A presença da lignina poderia ser benéfica no contexto de biodegradação em solo e compostagem, uma vez que estudos indicam que ela se decompõe em substâncias constituintes do húmus quando degradada [19,20]. No entanto, ainda não existe consenso sobre a influência da lignina na biodegradação (degradação com contribuição de agentes bióticos, os microrganismos) de polímeros biodegradáveis [20–23].

É importante frisar que a degradabilidade destes compostos deve ser controlada para que os filmes de recobrimento tenham o desempenho satisfatório durante sua vida útil, cumprindo suas funções e, após este prazo, seja capaz de degradar-se rapidamente no ambiente e seus elementos retornem aos seus ciclos biogeoquímicos por meio da biodegradação. As taxas de biodegradação são condicionadas pelas condições ambientais e, na presença de lignina, será determinada também pelas características e concentração da mesma. A depender do tipo de lignina utilizada, que pode ter maior ou menor acidez, a degradação hidrolítica do polímero pode ser intensificada com a alteração da acidez. Em contrapartida, a lignina pode proteger o polímero da degradação fotolítica, devido a sua capacidade de absorver radiação solar pela presença de grupos cromóforos em sua estrutura.

Diversos estudos encontrados na literatura avaliam a incorporação da lignina em polímeros biodegradáveis como o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), poli(hidroxicanoatos) (PHAs), poli(succinato de butileno) (PBS), entre outros. Entretanto, sua incorporação em poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA) ainda é pouco estudada, contando apenas com a publicação de Pouteau *et al.* [24] até o momento. No entanto, este polímero apresenta processabilidade e propriedades mecânicas adequadas à fabricação de filmes, sendo comparáveis às de polímeros convencionais, como

o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polipropileno (PP), além de elevada taxa de biodegradação em solo [25,26].

Adicionalmente, o PBSA é um copoliéster e, portanto, dotado de grupos carbonila em sua estrutura que podem interagir com a lignina através de ligações de hidrogênio, proporcionando compatibilidade ou até mesmo miscibilidade entre as fases, ao menos parcialmente. Sabe-se, também, que além do aspecto termodinâmico (interações), fatores cinéticos, como os parâmetros de processamento, influenciam na dispersão e compatibilidade de sistemas multicomponentes, inclusive, de misturas de polímeros e lignina [8,27]. Porém, a influência dos métodos e parâmetros de processamento de tais misturas ainda é escassa na literatura. Diante disto, este trabalho se propõe a avaliar a incorporação de lignina em diferentes teores em PBSA sob diferentes condições de processamento.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da incorporação e da concentração de lignina de eucalipto, obtida pelo processo Kraft, em PBSA nas concentrações mássicas nominais de 0, 2,5, 5, 10 e 15%, visando a obtenção de filmes à base de PBSA com preços mais competitivos e dotados de proteção à radiação UV, o que poderia conferir proteção e durabilidade ajustáveis para aplicações em filmes de cobertura de solo.

O impacto do teor de lignina foi avaliado em termos da processabilidade dos compostos e sua conformação em filmes planos, bem como na dispersão da mesma e nas propriedades reológicas, mecânicas e térmicas dos filmes PBSA/lignina. Diferentes condições de processamento foram investigadas, assim como seu impacto na dispersão da lignina e propriedades supracitadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Polímeros biodegradáveis e biodegradação

Os polímeros sintéticos de origem petroquímica são amplamente utilizados em diversas aplicações, especialmente em artigos de uso diário e ciclo de vida curto. Devido à sua estabilidade química e consequente degradação muito lenta, grande parte de todo plástico produzido desde 1950 (cerca de 79%) continua acumulado no meio ambiente e em aterros sanitários, causando sérios impactos ambientais [28]. Neste cenário, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais, métodos de produção e destinos alternativos para artigos poliméricos, com o objetivo de reduzir o acúmulo de materiais poliméricos em aterros e no meio ambiente. Diversas soluções vêm sendo exploradas neste sentido, tais como a reciclagem de materiais poliméricos convencionais, uso de embalagens reaproveitáveis, aditivação de polímeros convencionais com agentes pró-degradantes, desenvolvimento de compósitos com fibras naturais e de polímeros biodegradáveis [28].

No entanto, parece haver certo desalinhamento conceitual em torno de termos como biopolímeros, bioplásticos, polímeros verdes e biodegradáveis, entre agentes da mídia, jornalistas, políticos e na comercialização destes materiais e produtos. Até mesmo entre acadêmicos, a terminologia acaba se tornando um obstáculo, devido à grande variedade de áreas do conhecimento envolvidas na pesquisa de materiais poliméricos, sua degradação e seu impacto em sistemas bióticos. Por conta disto, faz-se necessária a normalização e esclarecimento destas expressões [29].

Vert e colaboradores [29] fizeram um levantamento da terminologia recomendada por pesquisadores da ciência de polímeros em diversas publicações e pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Entidades de normalização, como a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) por exemplo, também estabelecem definições a serem adotadas neste ramo de pesquisa. Seguem alguns termos definidos no trabalho de Vert *et al.* que são relevantes para a compreensão e desenvolvimento deste estudo.

- Material de fonte renovável: o material ou produto é derivado total ou parcialmente de biomassa;

- Biomassa: substâncias orgânicas produzidas por organismos vivos e com potencial uso como materiais;

- Polímero biodegradável: polímero suscetível à degradação enzimática promovida pela ação de microrganismos (fungos e bactérias);

- Biopolímero: também referidos como polímeros naturais ou biomacromoléculas, são macromoléculas sintetizadas por organismos vivos; o termo também é frequentemente utilizado para referenciar polímeros empregados na área médica e entram em contato com tecidos vivos;

A *European Bioplastics* faz uma categorização dos materiais poliméricos em relação à origem da matéria-prima utilizada em sua produção e biodegradabilidade. Neste caso, são considerados *bioplásticos* polímeros que sejam provenientes de fonte renovável ou biodegradáveis ou ambos [30].

Uma classificação utilizada com frequência, inclusive para além dos trabalhos acadêmicos, é a de *polímero verde*. Este termo comumente se refere a polímeros convencionais sintetizados a partir de matérias primas provenientes de fontes renováveis (PE verde e PVC verde produzidos a partir do etileno via etanol da cana-de-açúcar, por exemplo). Estes materiais proporcionam uma possível redução da emissão de dióxido de carbono (CO₂) e do consumo de derivados fósseis, no entanto não são passíveis de biodegradação [31].

Mais especificamente, polímeros biodegradáveis são aqueles intrinsecamente suscetíveis ao ataque biológico por microrganismos, como fungos e bactérias, ou aditivados com substâncias não tóxicas que lhes confirmam sensibilidade à degradação biótica, processo no qual o material sofrerá perda progressiva de propriedades e de massa molar pela ação predominante de microrganismos e, por fim, será assimilado pelos mesmos. Com assimilação pelos microrganismos, ocorre a conversão das cadeias poliméricas em moléculas orgânicas simples presentes no meio ambiente, como água, gás carbônico e biomassa. Com isto, seus elementos retornam ao ambiente por meios dos ciclos biogeoquímicos [32,33].

O uso do termo *biodegradação* normalmente conota a predominância da ação de microrganismos na degradação de um substrato, porém, os fatores bióticos e abióticos atuam em conjunto e, quase sempre, a biodegradação é iniciada pela degradação abiótica ou alterada pela exposição do polímero a agentes abióticos ao longo de seu ciclo de vida [33].

Por degradação abiótica, pode-se tomar a definição de De Paoli [12]: “degradação abiótica é qualquer reação química, promovida por agentes físicos ou químicos, que alterem as propriedades de interesse de um polímero”. Como fatores ou agentes abióticos, tem-se a energia térmica (degradação térmica), energia mecânica (degradação mecânica), a incidência de radiação (fotólise ou foto-degradação), presença de umidade (hidrólise), contato com oxigênio (oxidação), entre outros [12,32,33].

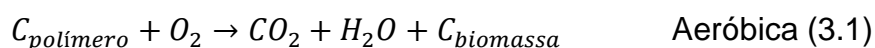
A biodegradação é considerada um processo complexo, pode ser dividida em três diferentes estágios – a biodeterioração, a biofragmentação e a assimilação – sendo que eles podem ocorrer concomitantemente e o processo pode ser interrompido em qualquer uma das etapas. A seguir, cada uma destas é descrita em maiores detalhes.

A biodeterioração (pode também ser chamada de bioerosão) ocorre devido à adesão e crescimento de colônias de microrganismos na superfície do material, formando o que se chama de *biofilme*, e pode ser intensificada ou restringida por fatores abióticos, como pH, temperatura e umidade. O material passa a sofrer fragmentação e alterações físicas, como erosão, fragilização e surgimento de trincas, resultando na perda significativa das propriedades físicas e mecânicas. Com a formação do biofilme, os microrganismos secretam um tipo de cola composta por proteínas e carboidratos que possui função de proteger os microrganismos, esta substância penetra nos poros do polímero em processo de degradação (chamado também de *substrato*) alterando tamanho e distribuição dos mesmos e provocando trincas e, além disso, altera a umidade e as trocas térmicas do sistema. Alguns microrganismos secretam ácidos orgânicos que alteram o pH dos poros e podem ser difundidos para o interior da massa polimérica, catalisando as reações de degradação. São produzidas, também, enzimas que catalisam a cisão de ligações específicas presentes nas cadeias

poliméricas, como as lipases e esterases. As enzimas são proteínas, moléculas grandes demais para serem difundidas na massa polimérica, causando erosão superficial, sem significativa alteração na massa molar [33].

Devido à sua natureza macromolecular, as cadeias poliméricas são impossibilitadas de penetrar no interior das células e serem metabolizadas pelos microrganismos. Para que isso aconteça, é necessária a redução progressiva de massa molar através da quebra de ligações químicas. Quando a ação biótica provoca a quebra das cadeias poliméricas em segmentos de menor massa molar através da catálise enzimática das reações de hidrólise e oxidação, tem-se a biofragmentação. As etapas de biodeterioração e biofragmentação são frequentemente assistidas pela degradação abiótica [33].

A assimilação é o estágio final da biodegradação, em que as moléculas de massa molar suficientemente baixa são difundidas através da membrana plasmática para o interior das células e metabolizadas para a produção de energia ou utilizadas na composição de estruturas celulares. Neste processo haverá a eliminação de metabólitos, tais como água, dióxido de carbono ou metano, nitrato ou amônio e biomassa. A composição dos metabólitos dependerá da composição do polímero e da presença ou ausência de oxigênio no meio de degradação [33]. As Equações 3.1 e 3.2 representam a conversão química envolvida na biodegradação aeróbica e anaeróbica, respectivamente, de um polímero composto somente por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Diferentes substâncias serão formadas caso existam outros átomos na cadeia polimérica [32]. A esta conversão se dá o nome de *mineralização*. Estima-se que para o polietileno (PE), por exemplo, a massa molar mínima para que a assimilação ocorra é em torno de 5.000 g/mol [34]. O processo de biodegradação é esquematizado na Figura 3.1 e ilustra a dinâmica entre suas três etapas.



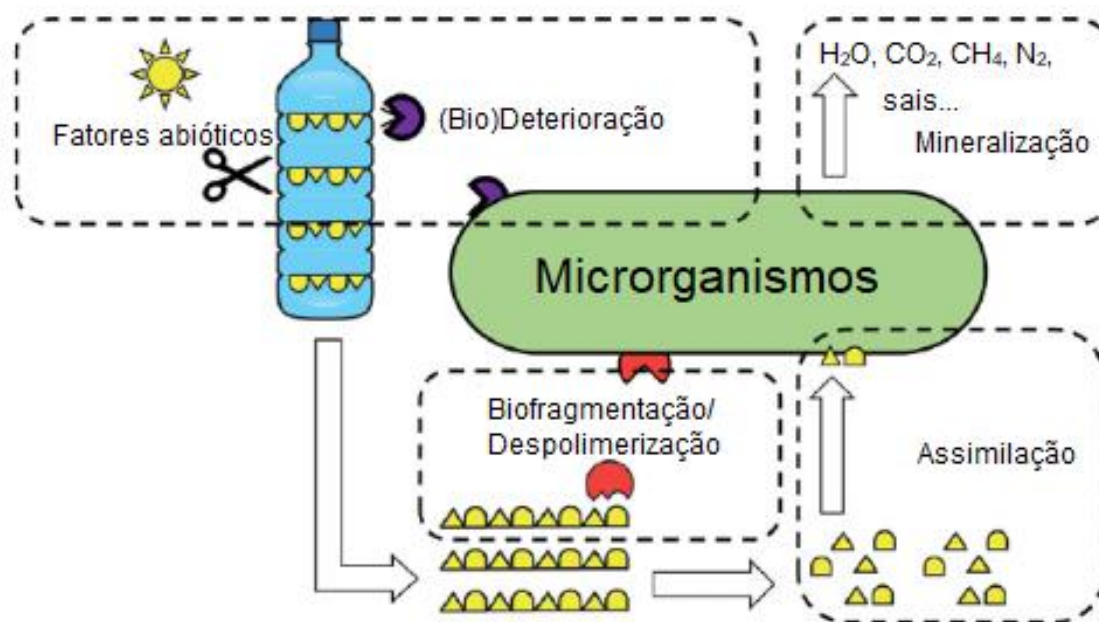


Figura 3.1: Esquema do processo de biodegradação de polímeros. Adaptado de [35].

A degradação abiótica e o estágio de biodeterioração são normalmente averiguados através de alterações físicas, como cor, rugosidade, aparecimento de trincas, propriedades mecânicas e ópticas. A mensuração da perda de massa percentual do material em diferentes ambientes (como composto, solo, água, entre outros) é muito utilizada para a interpretação da biodegradação. No entanto, este ensaio fornece informações sobre a etapa de biodeterioração somente, mas não do processo de biodegradação como um todo. Além disso, a técnica é passível de erros devido à formação de compostos voláteis ou solúveis e à desintegração física da amostra, dificultando a recuperação da mesma e afetando a precisão da medida.

A biofragmentação é revelada pela identificação de fragmentos de baixa massa molar, normalmente feita por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). As técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) também podem ser empregadas para detectar as mudanças na estrutura química em decorrência da biofragmentação. É recorrente, também, a utilização de testes de degradação enzimática para avaliar o potencial de despolimerização de determinadas

enzimas, que consistem na imersão do substrato em um meio líquido que contenha a enzima.

A ocorrência da assimilação e do processo completo de degradação pela ação biótica, verifica-se somente pelo monitoramento da produção de gás carbônico (CO₂) ou do consumo de oxigênio (O₂), decorrentes do processo de mineralização. Estes métodos são conhecidos como *respirometria* e são regulamentados em normas técnicas (ASTM, ABNT, entre outras) na certificação de polímeros capazes de sofrer biodegradação em diferentes meios (composto, aquoso, solo) e condições (temperatura, atmosfera, umidade, espécie química monitorada) [33,36].

A biodegradabilidade de um polímero dependerá em grande parte de sua estrutura química, mas não exclusivamente dela. Os aspectos físicos e estruturais do material submetido à biodegradação (substrato) e as condições ambientais, também são de extrema importância, podendo condicionar a biodegradabilidade ou não de um mesmo polímero.

Entre os aspectos físicos do substrato, aquela que se mostra mais influente na degradação biótica é a área superficial [37,38]. Ensaio de respirometria com amostras de PLA, em filme e em pó, em composto orgânico (a 58°C), revelam que o substrato na forma de filme possui um período de indução antes que a evolução de CO₂ tenha início e é inexistente no caso do material em pó. Isto demonstra que a biodegradação é limitada em pequenas áreas superficiais e somente após certo grau de biodeterioração, que gradualmente provoca erosão superficial e o aumento da área de contato entre substrato e biofilme, a assimilação tem início e observa-se o aumento da taxa de mineralização [38].

Em relação às características dos polímeros, o grau de cristalinidade é considerado um fator limitante da biodegradação. Enquanto as regiões amorfas são mais facilmente degradadas, as porções cristalinas agem como barreira, protegendo o interior da massa polimérica contra o ataque enzimático e a difusão de moléculas de água e oxigênio [36]. A hidrofobicidade do material também é determinante, pois a absorção de água pelo substrato e a adesão dos microrganismos em sua superfície são favorecidas em superfícies polares [28].

O tipo e quantidade de ligações hidrolisáveis na estrutura química da cadeia alteram a taxa de hidrólise e a vizinhança destas ligações altera a sua reatividade devido a efeitos estéricos ou eletrônicos. A biodegradação do PLA, por exemplo, é mais lenta devido à restrição estérica que os grupos metila impõem ao ataque hidrolítico da ligação éster [32,39]. A acessibilidade das enzimas depende também da flexibilidade da cadeia, cadeias rígidas e com grupos laterais volumosos dificultam o encaixe dos segmentos poliméricos no sítio ativo das enzimas [32,38,40].

As condições ambientais, tais como temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio, influenciam fortemente o processo de biodegradação [41]. O PLA, por exemplo, exibe mineralização significativa somente quando submetido a condições termofílicas (altas temperaturas, tipicamente em torno de 58° C) de compostagem e degradação lenta quando em solo comum ou compostagem doméstica, indicando que o PLA é estável em condições nestas circunstâncias (condição mesofílica, ou seja, em temperaturas de até 30° C) e biodegradável quando em condições propícias, como em plantas de compostagem industrial [36,42].

O pH do meio pode alterar o grau de biodegradação para um mesmo material. Estudos mostram que a diminuição do pH suprime a atividade microbiana e, como já mencionado, altera a cinética de reações de hidrólise [36,41]. A presença de umidade é um fator decisivo nos processos de degradação, pois é necessária para a proliferação microbiológica, formação do biofilme e para a degradação hidrolítica, seja abiótica ou enzimática. Sendo que a hidrólise é a principal rota de degradação dos polímeros biodegradáveis, que são, em grande parte, poliésteres alifáticos [33,39].

Percebe-se, então, que a biodegradabilidade dos polímeros, além de ser uma característica intrínseca aos mesmos, também está subordinada a diversos fatores, desde as características superficiais do substrato e morfologia do material, até as condições ambientais de uso e de descarte do mesmo.

Atualmente, os bioplásticos representam somente 1% dos 335 milhões de toneladas de plástico produzidos anualmente em escala mundial e a previsão de crescimento em sua produção até 2023 é de 24% [43]. Os principais polímeros

biodegradáveis produzidos hoje são: o poli(ácido lático) (PLA) e os poli(hidroxicanoatos) (PHAs), que são rígidos; o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), o poli(succinato de butileno) (PBS) e o amido termoplástico, que possuem maior flexibilidade, sendo mais adequados para a produção de filmes plásticos [43].

O poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA) é um copolímero do PBS, desenvolvido com o objetivo de otimizar sua ductilidade e biodegradabilidade [25]. Além disso, estudos anteriores já verificaram sua biodeterioração e biodegradação por meio de diferentes métodos e em diferentes condições [28,44–46]. Suas propriedades, características e biodegradabilidade serão detalhadas na seguinte seção.

3.2 Poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA)

3.2.1 Desenvolvimento, estrutura e propriedades do PBSA

O poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA) é um copoliéster estatístico, alifático e biodegradável e foi desenvolvido com o objetivo de ajustar as propriedades físicas e biodegradabilidade do homopolímero PBS através da copolimerização. A estrutura química do PBSA e do PBS são mostradas nas Figuras 3.2 e 3.3, respectivamente. A síntese do PBS foi descoberta por Carothers em 1931, porém, sua obtenção era possível somente com massas molares baixas – em torno de 5.000 g/mol – sendo, portanto, inadequado para ser aplicado em produtos, devido a suas propriedades mecânicas insatisfatórias [25].

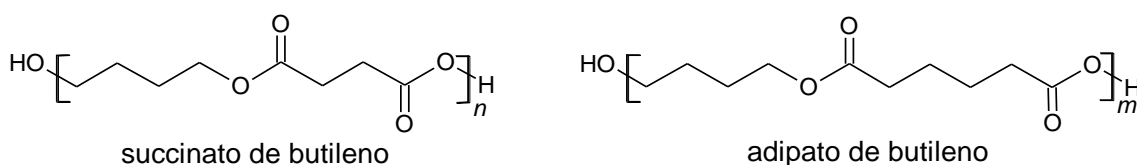


Figura 3.2: Estrutura química do poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA).

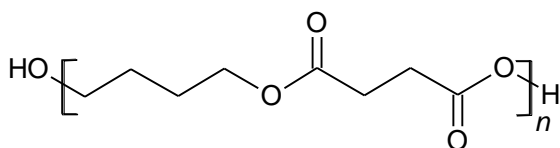


Figura 3.3: Estrutura química do poli(succinato de butileno) (PBS).

Somente em 1990, o PBS de alta massa molar foi sintetizado por meio da policondensação seguida de uma etapa de extensão de cadeia. Neste ano, seu copolímero aleatório, PBSA, também começou a ser produzido através da policondensação do 1,4-butanodiol e diácidos carboxílicos, ácido succínico e adípico. Estes materiais foram patenteados pela empresa japonesa Showa Denko e comercializados sob o nome comercial de Bionolle, que, no entanto, deixaram de serem produzidos no final de 2016 [25,47].

Apesar de biodegradáveis, o PBS e PBSA disponíveis no mercado são majoritariamente produzidos a partir de insumos de origem petroquímica. Atualmente, o ácido succínico comercial é produzido através da hidrogenação do derivado fóssil anidrido maleico e é utilizado na indústria química como precursor de diversos compostos, dentre os quais se encontram os próprios monômeros ácido adípico e 1,4-butanodiol. Com o desenvolvimento das biorefinarias, a obtenção destes monômeros a partir de origens renováveis tornou-se possível por meio da produção bacteriana ou pela fermentação de subprodutos como dextrose, sacarose, glicose, glicerol de origem renovável e óleos vegetais [25,26,28,48]. O PBSA utilizado neste trabalho é parcialmente obtido de matérias-primas renováveis [49].

Os copolímeros PBSA apresentam uma única T_g , que diminui com o aumento de unidades adipato de butileno em toda faixa de composições, tendo valores intermediários entre as transições vítreas dos homopolímeros PBS e PBA. Esta redução ocorre devido aos segmentos alifáticos adicionais presentes na estrutura do ácido adípico, que conferem maior flexibilidade à cadeia e, portanto, maior mobilidade da fase amorfa [47,50].

Alguns estudos [46,47,51] mostram que as propriedades caloríficas – temperaturas de cristalização (T_c) e fusão (T_m) e as entalpias de cristalização

(ΔH_c) e de fusão (ΔH_m) – são gradativamente reduzidas com a adição de adipato de butileno até composições próximas à equimolaridade e, então, passam a aumentar até convergir para os valores encontrados para o homopolímero poli(adipato de butileno) (PBA). Pérez-Camargo e colaboradores [50] fazem uma análise mais aprofundada sobre este comportamento. Os pesquisadores sintetizaram os homopolímeros (PBS e PBA) e copolímeros (PBSA) em toda a faixa de composição e avaliaram a morfologia através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), difração de raios-x de alto e baixo ângulos (WAXS e SAXS) após resfriamento a 5 e 50°C/min e o comportamento térmico, por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foi demonstrado pelas análises DSC, WAXS e SAXS, que a similaridade química entre comonômeros proporciona uma capacidade limitada de miscibilidade e cocristalização, que provoca a distorção das células unitárias. Porém, estes segmentos agem como defeitos e tendem a serem excluídos da região cristalina com o aumento de sua concentração, provocando a redução do tamanho e perfeição dos esferulitos. Este comportamento é conhecido como isodimorfismo e a faixa de composições onde a cristalinidade, as temperaturas e entalpias de fusão e de cristalização tendem a valores mínimos é chamada de região *quase-eutética* [52]. Para o PBSA, esta região foi localizada entre as composições 50/50 e 40/60 (succinato de butileno/adipato de butileno). A Figura 3.4 ilustra este comportamento dos copolímeros PBSA, na qual as regiões sombreadas correspondem à região quase-eutética [50].

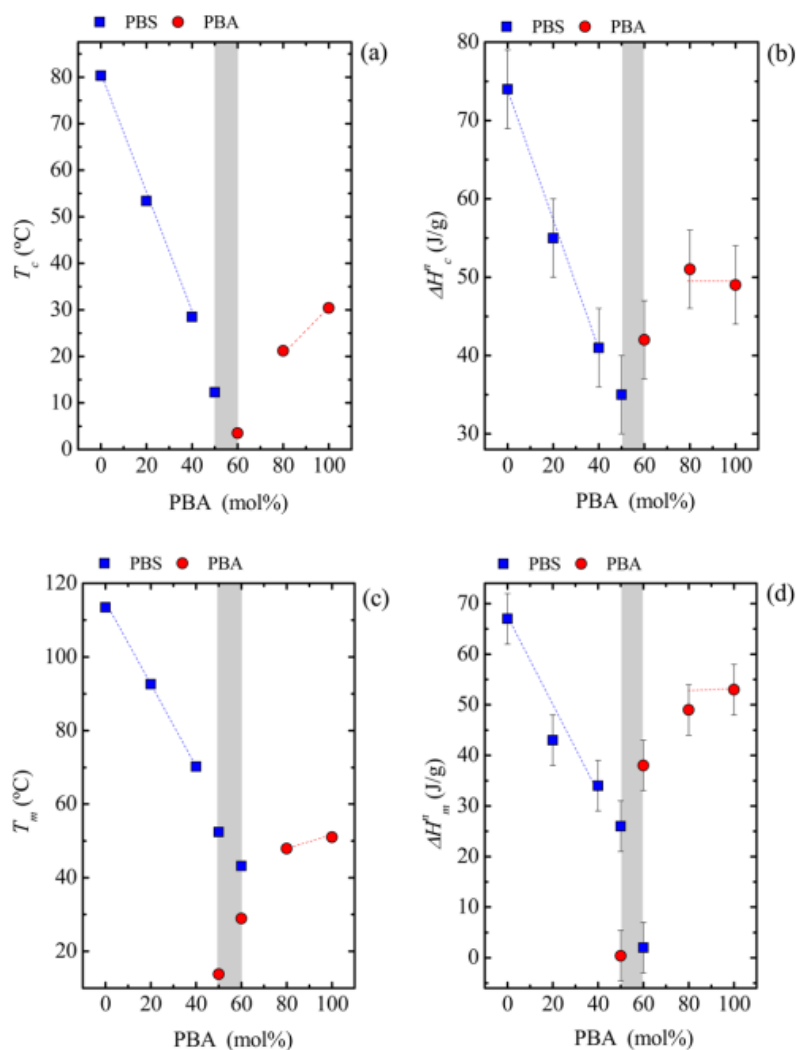


Figura 3.4: Variação da a) temperatura de cristalização, b) entalpia de cristalização, c) temperatura de fusão e d) entalpia de fusão, em função da composição. Reproduzido de [50].

O isodimorfismo do PBSA pôde ser observado, também, nas micrografias obtidas por MOLP por Pérez-Camargo e colaboradores [50]. A Figura 3.5 apresenta as imagens de MOLP obtidas das amostras na temperatura de -40°C , após resfriamento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ a partir do fundido, e a temperatura de aparecimento dos primeiros núcleos é indicada à direita da composição. A adição de comonômero, claramente, provocou a redução do tamanho dos esferulitos e da temperatura de cristalização. O PBA e o PBS apresentam morfologia esferulítica marcadamente distintas entre si e, também, em comparação aos copolímeros. Para estes, nota-se o surgimento de esferulitos com textura de

anéis bem definidos e o espaçamento entre eles diminui com a redução da temperatura de cristalização. A mesma morfologia e comportamento foram relatados no estudo de Ren *et al.* [53], no qual o PBSA comercial Bionolle 1003 foi cristalizado isotermicamente em temperaturas entre 79 e 55°C.

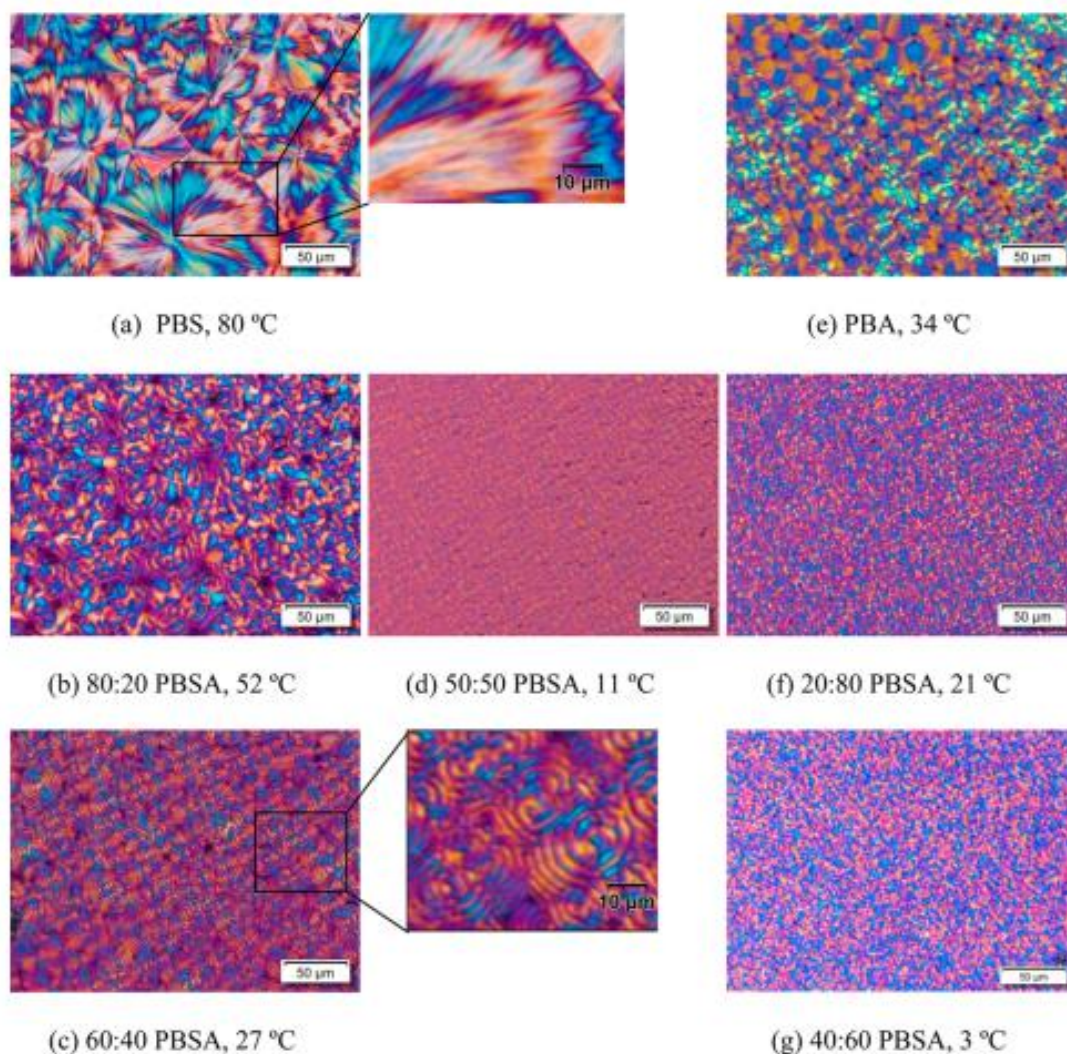


Figura 3.5: Micrografias de MOLP publicadas por Pérez-Camargo *et al.* [50] para a) PBS, b) 80:20 PBSA, c) 60:40 PBSA, d) 50:50 PBSA, e) PBA, f) 20:80 PBSA, e g) 40:60 PBSA.

O comportamento isodimórfico e a influência da composição na cristalinidade do copolímero afetam diretamente as propriedades mecânicas, como se pôde verificar no trabalho de Tserki *et al.* [47]. Os autores avaliaram o comportamento térmico e mecânico do PBSA sintetizado em toda faixa de

composições, assim como os homopolímeros PBS e PBA. Quando ensaiados sob tração, o PBS e o PBA exibiram maior tensão na ruptura e de escoamento quando comparados aos copolímeros, sem diferir expressivamente na deformabilidade. Tais propriedades decrescem com a aproximação da equimolaridade, do mesmo modo que a cristalinidade. Análises DSC mostraram que o PBS apresentou grau de cristalinidade em torno de 60%, enquanto o PBSA 50/50, 20%. Outros estudos relatam diferenças de cristalinidade semelhantes [25,44,48].

Apesar da redução da cristalinidade e resistência à tração, a copolimerização do succinato de butileno com adipato de butileno incrementa a biodegradabilidade do PBSA [25,44,45]. A composição do PBSA mais comumente comercializada é a 80/20 (succinato de butileno/adipato de butileno), por ser considerada aquela em que se encontra o melhor balanço entre propriedades mecânicas e biodegradabilidade [50]. Dos registros da literatura, temos que o PBSA, nesta composição, apresenta uma T_g de aproximadamente -44°C [44,48], valores de T_m entre 88 a 97°C e grau de cristalinidade na faixa de 20 a 40% [44,46–48] (propriedades determinadas por DSC). Os ensaios de tração mecânica realizados por Tserki e colaboradores [47] fornecem valores de tensão de ruptura sob tração de 17 MPa e deformação de 430% para o PBSA sintetizado na composição 80/20 (succinato de butileno/adipato de butileno).

O PBSA é conhecido por possuir processabilidade e propriedades mecânicas similares às dos polímeros convencionais, tais como PP e PEBD [26]. A Tabela 3.1 apresenta algumas propriedades do PBSA comercial Bionolle 3000 (descontinuado em 2016) e BioPBS FD92PM (que foi utilizado neste trabalho), em comparação a outros polímeros – o homopolímero PBS (Bionolle 1000, descontinuado) e polímeros convencionais, PP e PEBD.

A biodegradabilidade do PBSA foi avaliada por diversos estudos. Alguns deles utilizaram copolímeros sintetizados para avaliação de toda a faixa de composição [44–47,51], outros trabalharam com *grades* comerciais [26,28,37]. Na seção seguinte, os principais resultados destes trabalhos são apresentados.

Tabela 3.1: Propriedades de diferentes polímeros comercializados, biodegradáveis e convencionais. Adaptado de [1].

Propriedades	PBSA (BioPBS FD92PM)	PBSA (Bionolle 3000)	PBS (Bionolle 1000)	PP (MA210)	PEBD (F082)
T _g (°C)	-46*	-45	-32	-5	-120
T _m (°C)	84**	96	114	163	110
HDT (°C)	-	69	97	110	49
Resistência à tração (MPa)	32**	19	34	33	10
Deformação na ruptura (%)	600**	807	560	415	300
Resistência ao impacto Izod (J/m)	-	> 400	300	20	> 400
Grau de cristalinidade (%)	22*	20-30	35-45	56	49

*Informações obtidas na literatura [54]

** Informações fornecidas pelo fabricante [49]

3.2.2 Biodegradabilidade do PBSA

A biodegradação do PBSA já foi avaliada em diferentes condições: em solo [26,45,47], em composto [28], lodo ativado [44], água marinha [37] e por hidrólise enzimática [46,47,51]. Nos referidos estudos, é consenso que o PBSA é degradado essencialmente por hidrólise, pois pertence à classe dos poliésteres. Os trabalhos que avaliam a hidrólise enzimática [46,47,51] do PBSA verificaram que o ataque das enzimas é fortemente influenciado pela estrutura química da cadeia (e, portanto, composição do copolímero PBSA) e o grau de cristalinidade. A maior quantidade de fase amorfa e a flexibilidade dos segmentos adipato de butileno facilitam o acesso da ligação éster das cadeias poliméricas ao sítio ativo das enzimas secretadas pelos microrganismos. Adicionalmente, os estudos de Tserki e colaboradores [47] indicaram que a massa molar não aparenta ter influência significativa na biodeterioração do PBSA, na faixa de massa molar usual para os polímeros comerciais, pois o efeito da estrutura molecular e da cristalinidade são preponderantes. Ainda no estudo de Tserki *et al.*, os

copolímeros sintetizados nas composições 60/40 e 40/60 (succinato de butileno/adipato de butileno) foram completamente fragmentados dentro de 5 meses de enterramento em solo (ensaio do acordo com a ISO 846).

Puchalski e colaboradores [26] avaliaram a perda de massa e massa molar com a biodegradação, em solo e composto, do PBS e do PBSA comerciais (Bionolle 1020 e 3020) a 30 e 58°C, respectivamente, durante 24 semanas. Os ensaios foram conduzidos de acordo com a norma internacional ISO 20200 e com as normas europeias PN-EN 14806 e PN-EN 14045. O PBSA atingiu 70% de redução de massa após as 24 semanas e, quando em solo, 20%. A mesma tendência foi observada nas massas molares verificadas por SEC.

Salomez e co-autores [28] avaliaram a biodegradação da composição 80/20 (succinato de butileno/adipato de butileno) comercial, produzida pela Natureplast (PBE001). Foram realizados ensaios respirométricos (de acordo com a norma ISO 14855) e medidas de perda de massa em composto (a 58°C e por 120 dias), com avaliação das alterações superficiais, morfológicas e da distribuição de massa molar. O PBSA utilizado demonstrou mineralização completa nas condições supracitadas. Durante o processo, exibiu cinética lenta de mineralização nos primeiros 20 dias com erosão reduzida e maior redução de massa molar. Em seguida, a mineralização se acentua, assim como a perda de massa, provocando a fragmentação em lascas das amostras de PBSA. Zhu e coautores [45] também observaram estes dois estágios distintos na degradação do PBSA em solo e hidrólise enzimática pela monitoração da perda de massa e da massa molar. Neste trabalho, o PBSA (50/50 succinato de butileno/adipato de butileno) atingiu massa molar de 2.000 g/mol e 2,5% de perda de massa após 50 dias de degradação em solo.

A Figura 3.6 apresenta os resultados de Salomez e colaboradores [28]. A biodegradação do poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), pertencente a uma outra família de poliésteres alifáticos biodegradáveis, também foi avaliado, sendo que este exibiu o comportamento oposto ao PBSA.

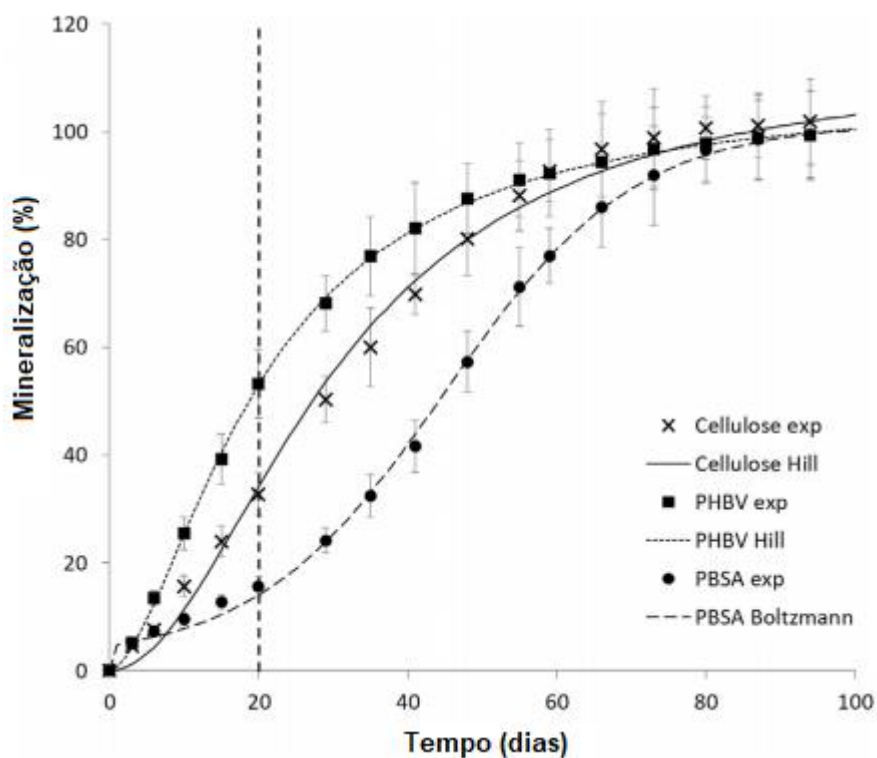


Figura 3.6: Mineralização do PHBV e do PBSA em condições de compostagem simulada. Adaptado de [28].

Os estudos de Nakayama e colaboradores [37] avaliaram a biodegradação de filmes de PBSA comercial (Bionolle 3001 MD) em água marinha através de ensaios respirométricos laboratoriais (a 27°C) e em testes de campo, com a imersão dos filmes no mar em diferentes localidades e acompanhamento da perda de massa e da massa molar. A perda de massa mostrou-se dependente do local, variando de 20 a 80% após 6 semanas de imersão. A mineralização do PBSA também foi inconstante, dependendo do local de onde a água marinha foi retirada e em qual estação do ano, o índice máximo de biodegradação foi de 29% após 4 semanas.

Pode-se perceber que muitos estudos da literatura já investigaram a biodegradação do PBSA, tanto sintetizados em laboratório como comerciais, em diversos meios e condições de degradação. Tais estudos mostram resultados promissores em relação à biodegradação do PBSA, mesmo em baixas temperaturas (até 30°C) [44,47] e em diferentes ambientes (solo, composto e água marinha) [26,28,37,47]. Como comentado na seção anterior, o PBSA

também exibe propriedades mecânicas comparáveis, ou até superiores, àquelas dos polímeros convencionais, como o PP e o PEBD. No entanto, como muitos polímeros sintéticos biodegradáveis, sua maior limitação é a produção ainda em pequena escala, ocasionando uma baixa disponibilidade e custo elevado. Neste trabalho, a inclusão de lignina em PBSA visa a obtenção de filmes à base de PBSA com preços mais competitivos e dotados de proteção à radiação UV, o que poderia conferir proteção ajustável para aplicações em filmes de cobertura de solo, sendo projetada para atender as necessidades específicas de cada do tipo e duração de plantio. A seção seguinte apresenta uma revisão dos conhecimentos estabelecidos até então em relação à lignina.

3.3 Lignina

A lignina é uma biomacromolécula presente em praticamente todos os tecidos vegetais, com exceção dos vegetais primitivos, como fungos, algas e líquens não lignificados. Precedida apenas pela celulose, a lignina é a segunda matéria prima natural mais abundante no mundo. Sua principal função é garantir a resistência mecânica dos tecidos vegetais, sendo o principal componente da lamela média, age como um ligante que une as células vegetais entre si [2].

A palavra lignina deriva do latim *lignum*, que significa madeira [55]. De fato, a lignina é encontrada em abundância, especialmente em madeiras, nas quais seu teor varia entre 18 e 25% em madeiras de coníferas (madeira mole, de gimnospermas) e entre 27 e 33% em folhosas (madeira dura, de angiospermas) [3]. Na estrutura de madeiras e fibras, a lignina, juntamente com a hemicelulose, envolve e aglutina as microfibrilas de celulose, de modo a agir como matriz para as fibras de celulose na composição de um resistente compósito natural. Além de sua função estrutural, a lignina protege a celulose da degradação microbiana e torna a parede celular mais hidrofóbica, auxiliando no transporte de água e nutrientes e, por isso, foi essencial na evolução das plantas vasculares [2].

A lignina *in natura* possui uma estrutura aromática e tridimensional, formada pela polimerização de diferentes unidades de repetição propil-fenólicas,

também chamadas de *monolignóis*, que são ligadas aleatoriamente entre si por de ligações éter (C-O-C) ou ligações carbono-carbono (C-C) [2,6].

Existem três monolignóis que são mais frequentes na formação da estrutura da lignina: o álcool p-cumaril (H), o álcool coniferílico (G) e o álcool sinapílico (S), que diferem entre si pelo número e localização de grupos metoxila ligados ao anel aromático. A Figura 3.7 mostra a estrutura química dos monolignóis H, G e S. Quando polimerizados na estrutura da lignina, os monolignóis são convertidos nas unidades de repetição p-hidroxifenil (H), guaiacila (G) e siringila (S).

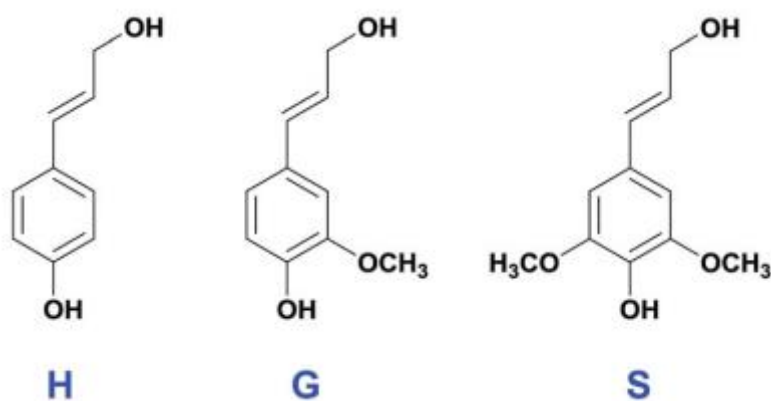


Figura 3.7: Estrutura química dos monolignóis mais comuns na lignina, o álcool p-cumaril (H), o álcool coniferílico (G) e o álcool sinapílico (S) [56].

A proporção entre os três principais monolignóis varia de acordo com a origem botânica da lignina. Por exemplo, ligninas de madeiras moles são constituídas quase exclusivamente a partir do álcool coniferílico e pequenas quantidades de álcool p-cumarílico e, por isso, são chamadas G ligninas; enquanto as ligninas de madeiras duras são formadas fundamentalmente a partir dos monolignóis álcool coniferílico e sinapílico e, por vezes, de álcool p-cumarílico em pequenas quantidades, sendo denominadas SG ligninas [2,56]. A Figura 3.8 mostra um modelo esquemático da lignina de madeira de eucalipto (*Eucalyptus grandis*) isolada proposto por Wang e colaboradores [57], com as unidades advindas dos monolignóis S e G identificadas.

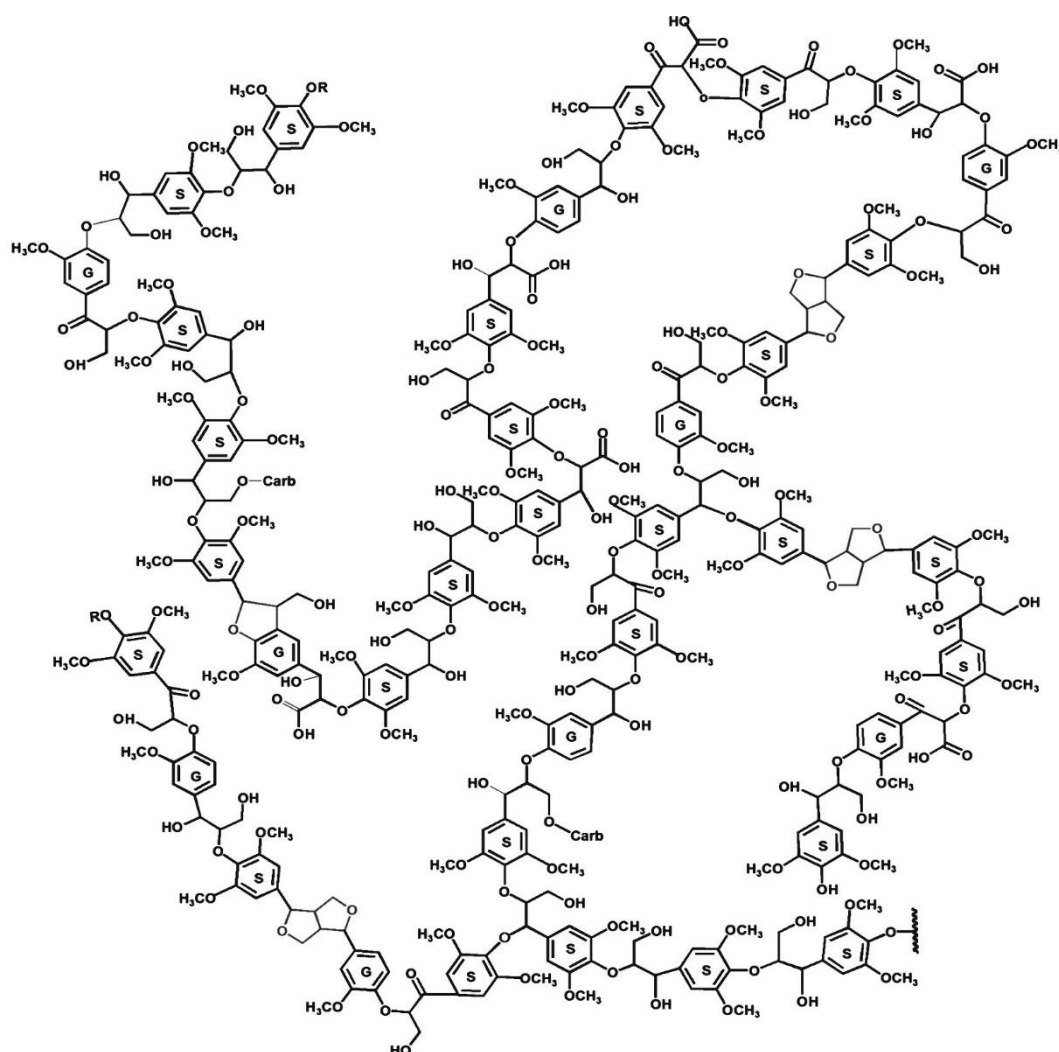


Figura 3.8: Modelo da estrutura de uma lignina extraída de *Eucalyptus grandis* [57].

A lignina é obtida em sua forma isolada, principalmente, como subproduto dos processos de produção de papel, nos quais é necessária a separação da celulose dos demais componentes (lignina e hemicelulose). Este processo de separação é chamado de *polpação* e emprega, na maioria das vezes, métodos mecânico e químicos de extração. Devido à sua estrutura tridimensional, a extração da lignina é possível somente com significativa degradação de suas ligações químicas, originando uma substância com estrutura altamente ramificada, de baixa da massa molar e diversos grupos funcionais, tais como hidroxilas (alifáticas e aromáticas), carbonilas e carboxilas. Diferentes métodos

de extração produzem ligninas com características estruturais diferentes, variando em massa molar, pureza e grupos funcionais [3,58,59].

A maioria dos métodos se baseia na degradação das ligações químicas da lignina e sua solubilização, para que possa ser separada da celulose, que permanece insolúvel. O primeiro método de extração a ser desenvolvido foi o processo Soda (chamado também de polpação alcalina), em 1854, que utiliza uma solução de hidróxido de sódio no cozimento dos fragmentos de madeira para promover a hidrólise alcalina das ligações éter e solubilizar a lignina. O processo Kraft foi derivado do Soda e é um dos mais utilizados na indústria de papel e biorefinarias. Ele consiste no cozimento das lascas de madeira em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), sendo mais agressivo que o processo Soda. O método Sulfito emprega um meio de extração que contém ácido sulfuroso e/ou seus sais (de cálcio, sódio, magnésio e/ou amônio) e é amplamente utilizado na indústria. Neste processo, a lignina recuperada contém grupos lignosulfonato e, em decorrência disto, é solúvel em água. Solventes orgânicos são utilizados no processo Organosolv, que tem sido aplicado em escala laboratorial. O método de explosão a vapor, por sua vez, solubiliza as fibrilas de celulose, e não a lignina, em soluções aquosas de enzimas após um tratamento com vapor d'água seguido de uma descompressão explosiva para a desfibrilação da celulose [3,5,56,58].

O processo de polpação tradicionalmente empregado hoje é o Kraft, representando 85% da produção mundial de lignina até 2015 [5,56]. A lignina Kraft possui altas concentrações de grupos hidroxila e grupos tióis (-SH), que contém enxofre. A lignina é recuperada desta solução através de precipitação em meio ácido ou ultrafiltração. O método Kraft produz uma lignina com baixa contaminação por carboidratos, alta concentração de grupos hidroxila (tanto alifáticos ou aromáticos), massa molar em torno de 3.700-3.900 g/mol e T_g entre 124 e 174° C [5,6,13,56,60,61].

Estima-se que aproximadamente 50 milhões de toneladas de lignina são produzidas por ano em escala mundial, no entanto, 98% desta produção é reaproveitada através da queima para a geração de energia e recuperação de reagentes [5,14]. Devido à sua grande disponibilidade e baixo custo, o interesse

comercial e tecnológico na aplicação da lignina em produtos de maior valor agregado tem crescido nos últimos anos. Seu potencial é refletido pelo contínuo aumento de artigos científicos publicados desde o início dos anos 2000 [3].

É crescente o debate acerca da emergência climática causada pela utilização de matérias primas de origem petroquímica e da poluição ambiental devido ao uso de produtos e embalagens plásticas. Com isto, torna-se de grande importância o desenvolvimento de materiais a partir de matérias primas oriundas de fontes renováveis. Tais materiais necessitam dispor de propriedade satisfatórias dentro de seu tempo de vida útil e, idealmente, serem recicláveis e/ou biodegradáveis.

Como já mencionado, os polímeros biodegradáveis sintéticos ainda encontram resistência em sua inserção no mercado devido ao seu custo elevado em relação aos polímeros convencionais, que já são bem estabelecidos tecnologicamente e possuem escala de produção em massa. A incorporação de lignina proporciona uma redução do custo destes materiais e pode promover a melhoria das propriedades físico-químicas dos polímeros. Apesar de décadas de pesquisa sobre a lignina e seu uso em compostos a base de polímeros termoplásticos, ainda existem divergências conceituais na literatura em relação a este tema, como será discutido adiante.

3.4 Incorporação de lignina em polímeros termoplásticos – visão geral e divergências na literatura

A lignina é uma matéria prima de baixo custo, alta disponibilidade e origem renovável, tornando-se um potencial componente no desenvolvimento de materiais mais ambientalmente sustentáveis. Além disso, pesquisas realizadas ao longo dos anos verificaram que a adição da lignina confere aos polímeros uma série de funcionalidades, agindo como agente antioxidante em poliolefinas [60,62] e como estabilizante térmico [11,62–64], agente antimicrobiano [65–68] e de proteção à radiação UV [14,15,69,70] para diferentes classes de polímeros, incluindo poliolefinas, polímeros naturais e polímeros sintéticos biodegradáveis (de origem fóssil ou renovável).

Existem numerosas publicações que investigam a incorporação da lignina em diferentes matrizes poliméricas, como poliolefinas [60,71] e outros polímeros convencionais (não biodegradáveis) [8,72–75], ionômeros [59,76], polímeros sintéticos biodegradáveis (de origem renovável ou não) [14,15,21,22,68,77–79], proteínas [80,81], amido [24,82] e outros carboidratos [69,83]. No entanto, ainda não há consenso na literatura em relação à classificação de misturas físicas polímero/lignina. Alguns autores se referem à incorporação da lignina em termoplásticos como compósitos e outros como blendas, podendo ser miscíveis ou imiscíveis [3,5]. Por vezes, ainda, a lignina é considerada um aditivo [4].

Kun e Pukánszky [3] expõem resumidamente a diferença entre os termos *blendas* e *compósitos* e como estes termos poderiam se aplicar à misturas de polímeros termoplásticos e lignina. Pela definição dos autores, o termo *blenda* caracteriza misturas físicas de dois ou mais polímeros que interagem entre si através de interdifusão quando existe miscibilidade entre os componentes. Enquanto o termo *compósitos* refere-se à inclusão de partículas (ou fibras) sólidas à massa polimérica fundida, com o objetivo de promover o reforço mecânico dos polímeros e a interação entre os componentes se dá em uma interface bem definida, através de forças de adesão. Até mesmo polímeros podem agir como reforço em compósitos, desde que estejam abaixo de sua temperatura de transição vítrea durante o processamento do compósito e, portanto, apresentarão comportamento rígido. A mesma relação poderia se aplicar à lignina, que, apesar de não possuir temperatura de fusão devido à sua natureza completamente amorfa, pode ser amolecida quando aquecida a temperaturas acima de sua T_g . Quando processada nesta condição, a lignina pode adquirir maior maleabilidade e mobilidade molecular, atuando como componente de uma blenda. Com isto, sua incorporação em termoplásticos pode ser entendida como blenda (podendo exibir miscibilidade ou não) ou compósito, dependendo da relação entre sua T_g e da temperatura de processamento.

Em um contexto mais geral, tem-se que compósitos poliméricos são definidos como materiais multifásicos compostos por dois ou mais componentes cujas propriedades mecânicas sejam significativamente distintas. Consiste, normalmente de uma matriz polimérica (fase contínua) com algum tipo de reforço

mecânico incorporado (fase descontínua), como partículas ou fibras, por exemplo [84,85]. Enquanto blendas poliméricas podem ser definidas como sistemas obtidos pela mistura física de polímeros ou copolímeros sem que aconteçam reações químicas em nível significativo e cuja concentração do componente em menor quantidade seja maior que 2% [86].

Mesmo à luz destas definições, a classificação de misturas de lignina e termoplásticos ainda é um tópico que possui margem para discussões. Primeiramente, devido ao fato de sua T_g não ser facilmente detectada com precisão, pois suas cadeias são curtas e altamente rígidas, de modo, que sua mobilidade não se altera significativamente após a transição [3]. Além disso, a transição vítrea da lignina pode ocorrer dentro de uma ampla faixa de valores e variar em função da absorção de umidade, pois a água age como plastificante para a lignina [6,20,87]. O uso do termo *blenda* pode ser questionado, uma vez que a lignina é uma substância de baixa massa molar e não possui unidades repetitivas definidas, de modo que pode não ser considerada essencialmente um polímero. No entanto, o termo é utilizado amplamente no campo de misturas polímero/lignina [8,9,13,24,74,77,88–90].

Aditivos normalmente são utilizados em pequenas quantidades com o objetivo de modificar as propriedades físico-químicas dos polímeros, no entanto, a lignina tem sido adicionada em concentrações que variam de 1 a 95% [9,22,23,60]. A função da lignina ao ser adicionada em diversos polímeros também varia, nem sempre sendo utilizada como modificadora de propriedades físico-químicas [5].

Uma descrição que poderia contemplar a dualidade do comportamento da lignina, seria a definição de objetos de natureza partícula-macromolécula feita por Ilyin e coautores [7]. Tais objetos seriam capazes de se comportar ao mesmo tempo como partículas e como substâncias macromoleculares na modificação de polímeros, possuindo uma estrutura molecular densa, formato aproximadamente esférico e grupos funcionais e/ou segmentos periféricos com mobilidade e capacidade de interagir e, por vezes, serem miscíveis com o meio polimérico. Dendrímeros, polímeros hiper ramificados e polímeros com ramificações, polímeros em estrela, polímeros hiper reticulados, nanopartículas

modificadas e nanogéis poliméricos são exemplos de materiais que podem exibir tais propriedades.

Esta definição pode ser suportada em sua aplicação à lignina por estudos acerca do comportamento coloidal da lignina em solução, que sugerem que as partículas de lignina são constituídas por um núcleo de moléculas imobilizadas circundado por regiões de menor obstrução e passíveis de mobilidade molecular localizada [91,92].

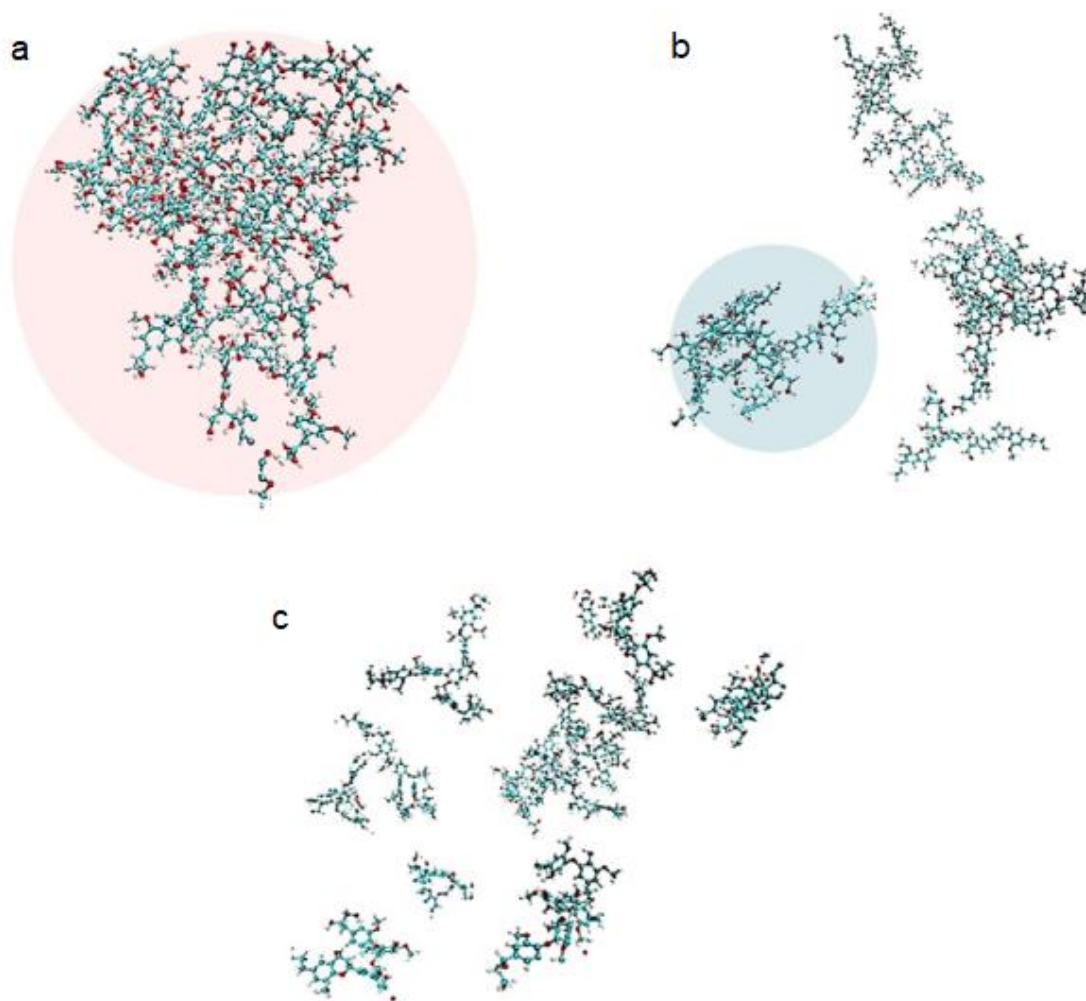


Figura 3.9: Resultados de simulações de dinâmica molecular de um modelo de lignina em a) água, b) acetona e c) mistura de água e acetona (30/70). As esferas azuis e vermelha representam os átomos de carbono e oxigênio, respectivamente. Adaptado de [93].

A estrutura da lignina e características supracitadas podem ser mais facilmente compreendidas com o auxílio da Figura 3.9, que apresenta os resultados de simulações de dinâmica molecular de um modelo de lignina desenhado por Wang e colaboradores [93]. A dissolução e aglomeração da lignina foi simulada na presença de água, acetona e uma mistura de ambos na proporção 30/70 em massa. Este estudo verificou que a lignina é mais eficientemente solvatada na presença da mistura de água e acetona, devido à presença de porções hidrofóbicas (anéis aromáticos e cadeias alifáticas) e hidrofílicas (grupos metoxila, hidroxila e carbonila) em sua estrutura. Portanto, o tamanho das partículas é fortemente condicionado às interações das moléculas de lignina com o solvente utilizado.

Apesar das contradições apresentadas em relação ao comportamento da lignina, percebe-se que as interações da mesma com o meio em que se encontra, assim como a ocorrência ou não de miscibilidade, são fatores de crucial importância na avaliação das propriedades de sistemas termoplásticos-lignina, sejam estes tratados como blenda ou polímero aditivado [5,94]. A miscibilidade, no entanto, nem sempre é um requisito para alcançar as propriedades desejadas do composto [95], mas é tema frequente em estudos sobre a incorporação de lignina em certos polímeros termoplásticos. Além disso, as interações entre os componentes e boa compatibilidade são essenciais para obtenção de um material com desempenho satisfatório, este aspecto tem grande relevância também na área de compósitos e avaliação do desempenho dos mesmos.

Os compostos poliméricos com lignina podem não ser completamente contemplados por estas categorias (blenda, compósito, polímero aditivado), mas um entendimento mais claro das mesmas pode auxiliar a compreensão do comportamento dualístico da lignina. Devido às contradições e complexidades apresentadas, os conceitos de miscibilidade e compatibilidade são empregados alternadamente na literatura e necessitam, portanto, de maiores explicações. A próxima seção é dedicada à definição de tais termos em maiores detalhes.

3.5 Miscibilidade e compatibilidade

Sistemas multicomponentes como blendas poliméricas ou polímeros aditivados podem ser miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis, podendo exibir níveis intermediários de interação entre as cadeias de cada componente. A miscibilidade implica que as moléculas dos componentes se encontram aleatoriamente ligadas entre si por interações secundárias, de modo que não há segregação de fases e o sistema é homogêneo em nível molecular. No caso de misturas imiscíveis, tem-se que as moléculas dos componentes não são capazes de desenvolverem fortes interações intermoleculares entre si e são segregadas, promovendo a separação de fases. Existe, ainda, a possibilidade de um estado intermediário, descrito com frequência como miscibilidade parcial, em que há interação intermolecular entre os componentes, mas a miscibilidade é limitada, levando à coexistência de regiões de miscibilidade e imiscibilidade [86,95,96].

A teoria de blendas poliméricas determina que, termodinamicamente, a miscibilidade é governada pela variação de energia livre de mistura (ΔG_m), expressa pela Equação 3.3, onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura e T, a temperatura absoluta [95,97]. No caso dos aditivos, a termodinâmica também é utilizada no embasamento teórico de sua miscibilidade com o polímero no qual será utilizado [94].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m < 0 \quad (3.3)$$

Para que haja miscibilidade no sistema, é necessário que ΔG_m seja negativa. A magnitude de ΔS_m é fortemente influenciada pela massa molar dos componentes. A maior parte dos sistemas polímero-polímero são imiscíveis, pois possuem entropia de mistura desprezível. Em função de suas elevadas massas molares, as possibilidades de arranjos conformacionais e a aleatoriedade da mistura são drasticamente reduzidos. ΔH_m , por sua vez, depende primariamente da variação de energia associada ao contato de segmentos moleculares vizinhos durante a mistura e, portanto, das interações intermoleculares possíveis entre os componentes. Para polímeros apolares, que interagem somente por meio de

forças de dispersão, que são interações fracas, tem-se que a entalpia de mistura normalmente é positiva. Entretanto, na presença de interações específicas entre os componentes (como ligações de hidrogênio, ligações iônicas e interações π - π), ΔH_m pode ser negativa ou suficientemente pequena para proporcionar ΔG_m negativa mesmo com pequenos valores de ΔS_m [8,95].

Possuir ΔG_m negativa, no entanto, não é suficiente para garantir a miscibilidade do sistema. A energia livre é dependente da temperatura e da composição do sistema. Sendo necessário satisfazer, também, a condição expressa pela equação 3.4 (onde ϕ é a fração volumétrica do componente utilizado na variável definida), que determina que a variação da energia livre (ΔG_m) em função da composição deve apresentar concavidade para cima em toda a faixa de composição. Do contrário, haverá separação de fases mesmo com ΔG_m negativa. A relação expressa em 3.4 garante a estabilidade do sistema e previne a separação de fases [86,95].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2}\right)_{T,P} > 0 \quad (3.4)$$

Além disso, a miscibilidade também é função da temperatura. Misturas líquido-líquido e polímero solvente normalmente exibem temperaturas críticas superiores de solubilização (*ucst – upper critical solution temperatures*), enquanto blendas poliméricas possuem temperaturas críticas inferiores de solubilização (*lcst – lower critical solution temperatures*) [86,97].

Um diagrama de fase típico para sistemas *ucst* e *lcst* é mostrado na Figura 3.10a e ao lado, na Figura 3.10b, são apresentados os gráficos de ΔG_m , em função da composição esperados para sistemas miscíveis (A), imiscíveis (B) e parcialmente miscíveis (C), no qual a Equação 3.4 não é satisfeita na região marcada pela linha tracejada.

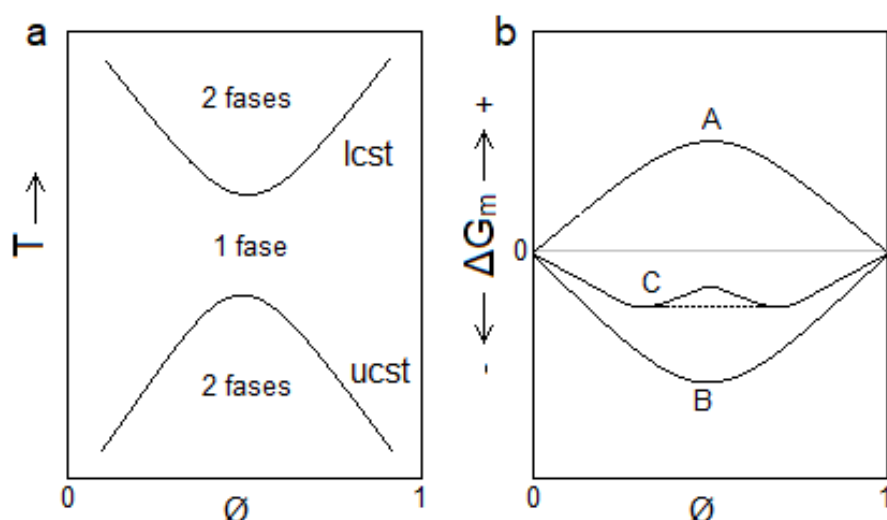


Figura 3.10: a) Diagrama de fases mostrando o comportamento de sistemas *ucst* e *lcst*, e b) variação da energia livre em função da composição para sistemas imiscíveis (A), miscíveis (B) e parcialmente miscíveis (C).

Diferentes técnicas experimentais podem ser utilizadas para avaliar a miscibilidade. A detecção de uma única T_g para a blenda, que seja intermediária entre os valores dos componentes isolados, indica miscibilidade completa em uma escala de 5 a 15 nm [95]. A determinação da T_g por DSC, porém, não é eficaz na avaliação de blendas em que um dos componentes se encontra em pequenas quantidades devido à limitação de sensibilidade da técnica [24]. Frequentemente, análises termodinâmico-mecânicas (DMTA) são empregadas para a determinação da T_g com maior confiabilidade. Técnicas de microscopia também são utilizadas para avaliar a separação de fases e obter indícios de miscibilidade. Em alguns casos, porém, a resolução do equipamento pode ser um fator limitante, uma vez que as partículas podem ser muito pequenas e difíceis de serem observadas. As interações intermoleculares podem ser avaliadas por FTIR, mas é importante ressaltar que a existência destas interações não é suficiente para comprovar miscibilidade [3].

A miscibilidade, no entanto, não é um requisito. Mesmo sistemas imiscíveis podem exibir as propriedades desejadas e, neste caso, os componentes são denominados *compatíveis*. No caso dos aditivos, sua função química ou física no polímero pode ser condicionada tanto a sua miscibilidade

como imiscibilidade na matriz. Um plastificante, por exemplo deve ser miscível para que cumpra sua finalidade, enquanto que para um nucleante, é necessário que o mesmo seja imiscível no polímero [94]. A discussão sobre miscibilidade não se aplica aos compósitos, mas a compatibilidade e grau de interação entre matriz e fase dispersa são amplamente investigados devido ao seu impacto nas propriedades mecânicas e desempenho do produto final pela transferência de tensão da matriz para a fase dispersa [85]. Neste contexto, considera-se que o termo *compatibilidade* sugere boa interação ou aderência entre os componentes de um material heterogêneo e este conceito é aplicado, também, às blendas e aditivos. A compatibilidade, neste sentido, pode ser obtida através do uso de agentes compatibilizantes, do controle da morfologia e da dispersão em sistemas multifásicos [94,95,98].

Com a compatibilização, tem-se a modificação da atividade interfacial de sistemas poliméricos heterogêneos. A compatibilização tem como objetivo a otimização das propriedades finais do material por meio do aumento da interação e adesão entre as fases, redução das tensões interfaciais e estabilização da morfologia. Existem diferentes estratégias de compatibilização, sendo possível utilizar agentes compatibilizantes reativos ou não reativos durante o processamento dos materiais, por exemplo [85]. Os compatibilizantes reativos e não reativos (físicos) também são utilizados no contexto de compósitos poliméricos. Além disso, utiliza-se com frequência a modificação (química ou física) da superfície das fibras ou partículas empregadas como reforço nos compósitos [85].

Em relação à morfologia do sistema, tem-se que uma dispersão mais fina das fases poliméricas (em blendas), dos reforços (no caso de compósitos) e dos aditivos também pode promover a compatibilidade e é influenciada positivamente pelas interações interfaciais e estratégias de compatibilização [85]. Mas, considera-se, também, que o tamanho de fase e a aglomeração/dispersão das partículas são determinados tanto pelos fatores termodinâmicos (tensão interfacial, interação entre os componentes) quanto por fatores cinéticos (viscosidade da matriz, taxa de cisalhamento), além da própria composição [27,90,99]. No processamento de blendas, por exemplo, haverá a

competição entre a quebra e coalescência das partículas da fase dispersa [90]. Já no caso de compósitos, os reforços são dispersos através das forças extensionais e cisalhantes impostas no processamento, que devem superar as forças de adesão entre as partículas para que se evite a formação de agregados [99]. A má dispersão de fases, assim como interações interfaciais fracas, provocam a perda de propriedades mecânicas e desempenho insatisfatório do material [85].

No desenvolvimento de compostos poliméricos produzidos a partir da mistura física de polímeros e lignina, a sua modificação química é um método investigado com frequência [14,15,79,100,101] para melhoria das interações interfaciais e propriedades finais dos materiais e, por vezes, é feito o uso de agentes compatibilizantes [77,102,103] e da modificação das propriedades físicas da lignina [70,71,104]. Existem, ainda, trabalhos que utilizam a própria lignina como agente compatibilizante em compósitos de fibras naturais [105]. No entanto, estes assuntos de pesquisa estão fora do escopo deste trabalho. Diversos estudos que relatam a obtenção de compatibilidade e, até mesmo, possível miscibilidade da lignina em determinados polímeros mesmo sem a sua modificação química ou uso de compatibilizantes. Agora que estes conceitos – de compatibilidade e miscibilidade – foram definidos, tais estudos serão apresentados a seguir.

3.6 Incorporação de lignina em polímeros termoplásticos – interações, miscibilidade/compatibilidade e propriedades

3.6.1 Lignina em diversas classes de polímeros

Apesar das divergências na literatura em relação à terminologia e classificação mencionadas anteriormente, a importância das características da interface ou interfase é reconhecida no campo dos materiais multifásicos, como bem colocado por Pukánszky [106]. Segundo o autor, as propriedades destes materiais são determinadas basicamente por quatro fatores: as características dos componentes, a composição do sistema, sua estrutura (morfologia) e interações na interfase/interface. É importante, portanto, compreender o nível de

mistura e dispersão de uma fase em outra, se há compatibilidade ou análise da miscibilidade/imiscibilidade no desenvolvimento de materiais poliméricos com a adição de lignina.

Os numerosos grupos funcionais da lignina produzem fortes interações internas (ligações de hidrogênio e interações π - π) e tendência de segregação, de modo que sua dispersão ainda é um desafio na produção de compostos poliméricos com lignina [15]. De modo geral, tem-se que polímeros alifáticos e apolares (como o PP, por exemplo) são, em geral, imiscíveis e incompatíveis com a lignina, resultando em interações fracas entre as fases e dispersão mais grosseira [24,59]. No entanto a miscibilidade e compatibilidade da lignina depende também e de sua estrutura e concentração.

No trabalho de Pouteau e co-autores [60], por exemplo, a lignina Kraft foi incorporada em polipropileno (PP) por extrusão. Resultados de microscopia óptica foram relacionados à solubilidade da lignina em hexano e foi possível obter indícios de que frações de baixa massa molar da lignina Kraft ($M_w < 480$ g/mol) poderiam ter um pequeno grau de miscibilidade com o PP na concentração de 1%.

O estudo de Alexy, Kosiková, e Podstranská [107] avaliou a incorporação de lignina em até 30% em massa em PP e PE por meio de extrusão monorosca, seu efeito. O índice de fluidez (MFI) foi monitorado para ambas as matrizes após múltiplas extrusões (1 a 5 extrusões) na presença de 10% de lignina e ensaios mecânicos de tração foram realizados antes e após a exposição dos materiais à radiação UV-A (320 a 400 nm, por 200 horas) e a alta temperatura (130°C por 500 horas). A lignina demonstrou proteção adicional ao UV somente até 10% no caso do PE e em todas as composições para o PP. Além disso, agiu como estabilizante térmico para o PP na concentração de 10%, mas como iniciador de degradação em teores superiores. As propriedades mecânicas dos compostos, porém foram reduzidas com o aumento da concentração de lignina, especialmente para o PE.

No caso de polímeros com grupos polares e anéis aromáticos em sua estrutura química, estudos indicam que pode existir compatibilidade [59,108] ou até mesmo miscibilidade (total ou parcial) [9,24] em função das interações

intermoleculares mais fortes (ligações de hidrogênio e interações π - π , por exemplo). Contudo, outros fatores devem ser levados em consideração, como por exemplo, concentração de lignina, tipo de lignina e condições de processamento.

Romhányi, Kun e Pukánszky [59] avaliaram a incorporação de lignosulfonato de cálcio em diversos polímeros, relacionando a dispersão e compatibilidade da lignina nos polímeros com as possíveis interações entre ambos (forças de dispersão, interações π - π , ligações de hidrogênio e forças iônicas). Os polímeros utilizados foram: PP, PS, policarbonato (PC), poli(tereftalato de etilenoglicol) (PETG), polimetilmetacrilato (PMMA), PLA e um ionômero, o copolímero de ácido etileno-metracrílico. O lignosulfonato foi incorporado aos polímeros em reômetro de torque, em teores de 0 a 70% em massa. As amostras foram avaliadas pelas técnicas de DMTA, DSC, MEV e ensaios mecânicos de tração. Além disso, foram feitos cálculos teóricos dos parâmetros de solubilidade dos polímeros, do parâmetro de interação de Flory-Huggins e do coeficiente de transferência de tensão (B) por meio de um modelo desenvolvido por Pukánszky [109] e é calculado a partir da resistência à tração e fração volumétrica dos componentes e está relacionado também à área, resistência e espessura da interfase. Os resultados mostraram que o refinamento da dispersão do lignosulfonato (observado por MEV), o deslocamento da T_g (determinada por DMTA) e reforço mecânico (ensaios de tração) dos polímeros com a adição de lignina estão diretamente associados aos parâmetros de interação e de transferência de tensão. A presença de interações fracas de dispersão entre PP e lignosulfonato resultou em aglomerados maiores e nenhum deslocamento na T_g do PP (não foi possível detectar a T_g da lignina). Já no caso do ionômero, capaz de formar ligações iônicas e de hidrogênio com o lignosulfonato, foi verificado o maior deslocamento de T_g e as menores partículas de lignosulfonato observadas nas imagens obtidas por MEV, dentre os polímeros analisados. Os demais polímeros são capazes de interagirem com a lignina através de forças de dispersão e ligações de hidrogênio e/ou π - π , resultando em compatibilidade entre as fases, com deslocamento de T_g e tamanho de partículas intermediários entre aqueles observados para o PP e para

o ionômero. As micrografias de MEV para alguns dos polímeros avaliados são mostradas na Figura 3.11 e a Tabela 3.2 apresenta os valores de parâmetro de solubilidade dos polímeros (δ) e de interação de Flory-Huggins (χ) e a variação da T_g dos polímeros (ΔT_g).

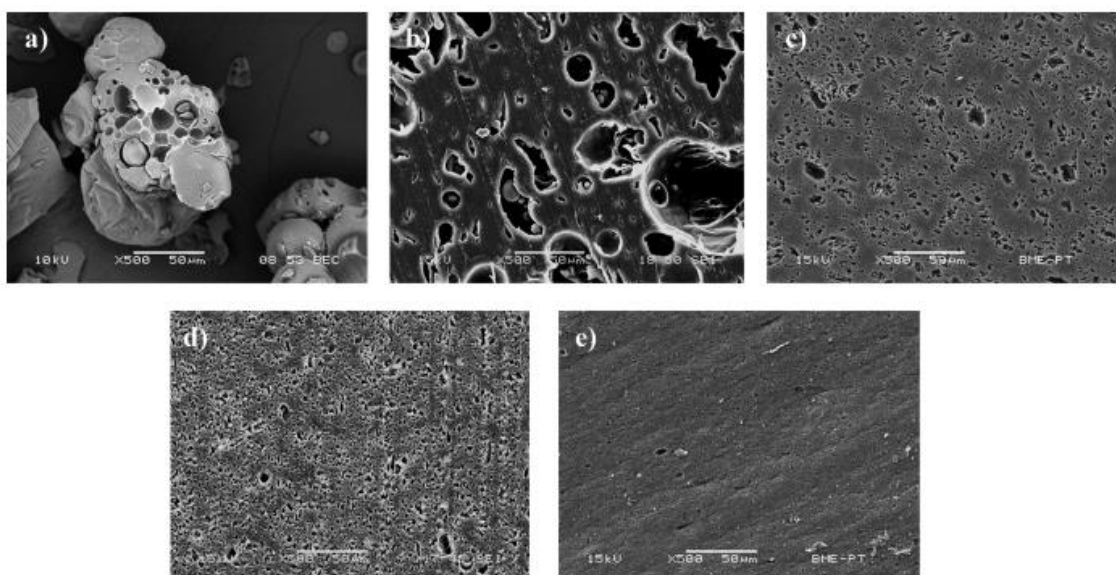


Figura 3.11: Imagens de MEV dos compostos poliméricos com 20% em massa de ligninosulfonato (removido com água). a) lignina pura, b) PP, c) PS, d) PETG e d) ionômero [59].

Tabela 3.2: Parâmetros de solubilidade (δ) e interação de Flory-Huggins (χ) e deslocamento de T_g (ΔT_g) dos polímeros com 30% em massa de lignina. Adaptado de [59].

Polímero	δ (MPa ^{1/2})	χ	ΔT_g (°C)
PP	16,0	11,8	0
PLA	19,7	7,2	+2,5
PMMA	18,8	8,3	-5,0
PC	21,0	5,9	-7,0
PS	18,6	8,5	-1,5
PETG	21,9	5,1	-6,5
ionômero	27,6	1,2	+8,0

As análises apresentadas no trabalho de Rohmány e coautores [59], porém, não forneceram evidências experimentais acerca da miscibilidade da

lignina nos polímeros estudados. No entanto, alguns estudos argumentam que a presença de ligações de hidrogênio entre polímero e lignina pode promover a miscibilidade do sistema, completa ou parcialmente, como será exposto a seguir.

É importante frisar que tais estudos fazem uso de análises DSC, FTIR e MEV para investigar a miscibilidade dos sistemas. Estas técnicas experimentais podem fornecer indícios sobre a miscibilidade, no entanto, outras medidas poderiam ratificar esta hipótese. Deve-se ressaltar que a sensibilidade da técnica de DSC pode falhar em detectar a T_g da lignina a depender da concentração do componente, e a presença de interações entre os componentes não é suficiente para afirmar a miscibilidade do sistema. Além disso, a resolução de micrografias de MEV pode limitar a visualização de partículas nanométricas de lignina possivelmente presentes [3].

Kadla e Kubo [9], através de análises DSC e FTIR, relacionaram a aparente miscibilidade de blendas extrudadas em monorosca de diversos polímeros (PVOH, PEO, PP e PET) com lignina Kraft (em até 95% em massa) com a detecção de uma única T_g (determinada por DSC) e com a formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas presentes na estrutura da lignina e grupos éter e éster do PEO e do PET. A presença de ligações de hidrogênio entre lignina e PEO foi verificada por FTIR, mas não para o PET. Neste caso, os autores argumentam que as interações eram fracas e, por conta disto, sua manifestação no espectro de FTIR não pôde ser observado.

Resultados de FTIR obtidos por Mousavion *et al.* [22] também indicam a presença de ligações de hidrogênio em blendas PHB/lignina Soda processadas em reômetro de torque. A lignina foi incorporada em concentrações de 10 a 90% em massa. Uma T_g única foi determinada por DSC, para composições com até 40% de lignina e para concentrações superiores, duas T_g 's foram visualizadas. Seguindo a mesma lógica, indícios de miscibilidade foram obtidos no trabalho de Liu e colaboradores [110] em filmes de poli(4-vinil piridina) e lignina alcalina (em até 20% em massa) produzidos por *casting* por meio de análises DSC, FTIR e MEV, na qual não foi possível observar separação de fases na seção transversal dos filmes.

O trabalho de Rodrigues e colaboradores [111] relata que filmes obtidos por *casting* de polianilina (Pani) e lignina Kraft, com concentração máxima de 36% em massa de lignina, exibiram morfologia homogênea em imagens obtidas por MEV, indicando possível miscibilidade, segundo os autores. Análises de FTIR evidenciaram a formação de ligações de hidrogênio entre hidroxilas da lignina e átomos de nitrogênio presentes na polianilina.

Foi demonstrado por Pouteau e colaboradores [24] que a miscibilidade e compatibilidade da lignina com materiais poliméricos depende da concentração da mesma e é altamente sensível ao coeficiente de solubilidade do polímero utilizado como matriz e, por consequência, da sua estrutura química. Em seus estudos, a lignina Kraft foi adicionada no teor de 1% em massa em diferentes polímeros: polipropileno (PP), polietileno de baixa densidade (PEBD), poli(óxido de etileno) (PEO), poliestireno (PS), poli(acrilonitrile) (PAN), poli(cloreto de vinila) (PVC) plastificado e não plastificado, poli(álcool vinílico) PVOH, poli(adipato de etileno) (PEA), poli(hidroxitirato-co-hidroxitirato) (PHBV) e PBSA. Através da análise das imagens obtidas por microscopia óptica, a dispersão e o tamanho das partículas de lignina foram relacionados aos valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand. Com isto, verificou-se que a incorporação de lignina Kraft em PEA, PS, PBSA e PVC não plastificado apresentaram os melhores resultados de dispersão na concentração de 1% de lignina. A Figura 3.12 mostra a comparação entre as morfologias obtidas com a adição de lignina em PEBD e PBSA e a Figura 3.13, o gráfico produzido pelos autores da área média de agregados por parâmetro de solubilidade dos polímeros.

Os autores concluíram que, devido à presença de diferentes grupos funcionais na estrutura química da lignina, é possível obter compatibilidade nos compostos de lignina desde que polímeros adequados sejam selecionados. Adicionalmente, ensaios de microespectroscopia UV permitiram a quantificação da absorvância de radiação de comprimento de 280 nm em regiões homogêneas (sem partículas visíveis) das micrografias ópticas dos compostos de lignina de alguns polímeros somente, o PP, PS, PHBV e PEA. Com isto, os autores verificaram um aumento da absorvância nestas regiões com o teor de

lignina, indicando uma possível miscibilidade limitada entre os polímeros PS, PHBV e PEA e a lignina, enquanto para o PP a absorção foi constante, indicando completa imiscibilidade. É importante ressaltar que este resultado pode advir da existência de partículas submicrométricas também.

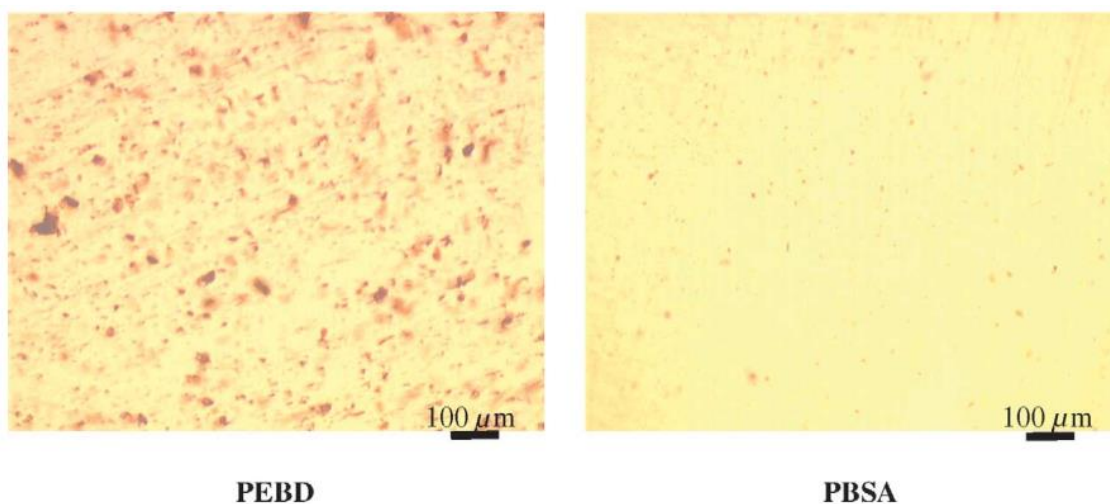


Figura 3.12: Micrografias dos compostos de lignina (1% em massa) a base de PEBD e PBSA. Reproduzido de [24].

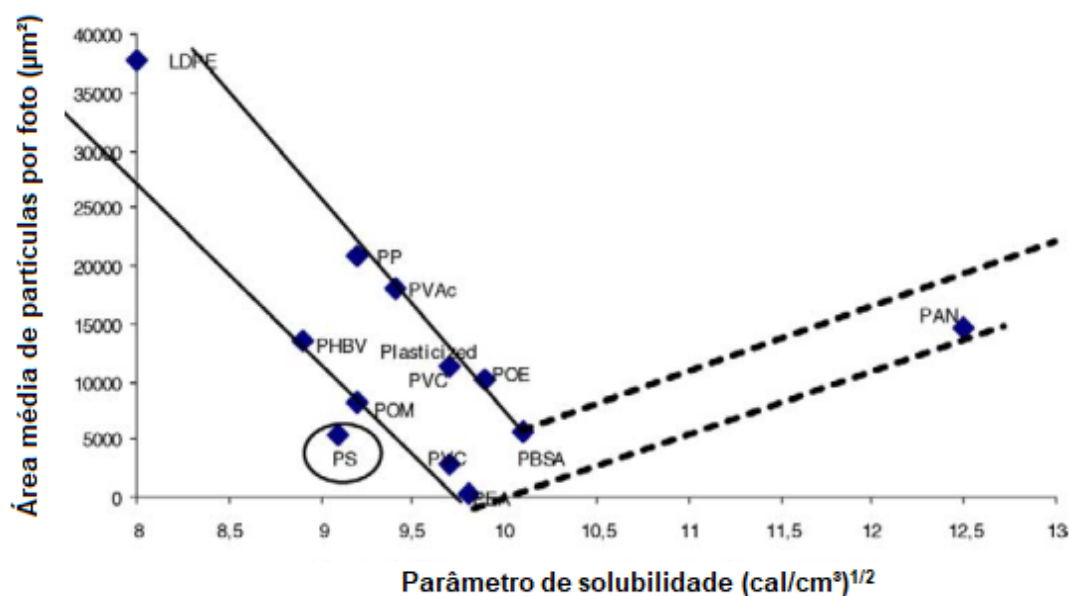


Figura 3.13: Correlação entre tamanho de partículas de lignina e parâmetro de solubilidade da matriz polimérica. Traduzido de [24].

As características estruturais da lignina também influenciam a estrutura e propriedades das misturas. Por exemplo, no estudo já mencionado de Pouteau e coautores [60] foi verificada a influência da massa molar da lignina em sua dispersão em polipropileno (PP) por meio de microscopia óptica. Os compostos foram processados por extrusão e a concentração de lignina avaliada foi de 1% em massa. As partículas de menor dimensão foram observadas para amostras com as frações de baixa massa molar da lignina Kraft. As amostras a porção fracionada de menor massa molar ($M_w < 480$ g/mol) se mostraram homogêneas nas imagens obtidas por microscopia óptica. Além disso, os autores verificaram que o potencial antioxidante da lignina em PP está intimamente relacionado à compatibilidade e dispersão da mesma na matriz.

Baumberger e colaboradores [82,112] verificaram que frações de baixa massa molar de lignina ($M_w < 800$ g/mol, correspondente a 48,7% da lignina Kraft original) promoveu a plastificação do amido, enquanto a incorporação das frações de maior massa molar provocou seu enrijecimento e fragilização.

Considerando a produção de filmes biodegradáveis a base de PBSA como parte do escopo do projeto, a próxima seção será dedicada especificamente à revisão dos estudos sobre a incorporação de lignina em polímeros sintéticos biodegradáveis flexíveis.

3.6.2 Lignina em polímeros biodegradáveis flexíveis

Nas últimas duas décadas, foram realizados diversos trabalhos sobre a adição de lignina em polímeros termoplásticos flexíveis e biodegradáveis, visando à produção de filmes plásticos funcionais (com propriedades de barreira ao UV, antibacteriana, entre outras) e menos nocivos ao meio ambiente. Os principais polímeros utilizados nestes estudos foram o poli(tereftalato-co-adipado de butileno) (PBAT) [13,14,64,79], o PBS [15,68,77,113,114], a policaprolactona (PCL) [102,115] e o poli(álcool vinílico) (PVOH) [10,21,88,101,104,116,117].

A partir dos artigos analisados, pode-se concluir que, em geral, a inclusão de lignina em polímeros biodegradáveis e flexíveis dificulta a cristalização, pois a estrutura molecular aromática da lignina e possíveis interações intermoleculares entre polímero e lignina reduzem a mobilidade das cadeias

poliméricas, ocasionando a diminuição da cristalinidade, da T_m e T_c , assim como o aumento da T_g [14,15,77]. Sua influência deve ser, porém, dependente das características da lignina utilizada (como massa molar, tipo e quantidade de grupos funcionais) e das interações com o polímero em questão, assim como a concentração de lignina adicionada e métodos de fabricação das materiais [6].

A abundância de grupos cromóforos na estrutura química da lignina, como fenóis, carbonilas e duplas ligações conjugadas, lhe confere alta capacidade de absorção de radiação UV [14]. Seu potencial de proteção à radiação UV em polímeros biodegradáveis flexíveis já foi verificada por alguns autores para a produção de filmes com propriedade de barreira ao UV (normalmente avaliado na faixa de comprimento de onda de 200 a 700 nm) [14,15,69,102]. Como já mencionado, esta característica da lignina atrai o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de materiais para aplicações com este requisito.

De modo geral, é relatado que a lignina provoca um aumento do módulo elástico e redução da deformação e resistência mecânica à tração dos materiais poliméricos, devido à sua estrutura química aromática, portanto, rígida [14,15,59,77]. No entanto, alguns estudos apresentam resultados que divergem desta tendência em certos aspectos. O estudo de Zhang *et al.* [15], por exemplo, relata que a incorporação de 20% em massa de lignina alcalina (Soda) em filmes PBS, produzidos por *casting*, promoveu um aumento da resistência mecânica e do módulo elástico sob tração, com simultânea redução da deformação. Aglomerados de lignina foram observados em micrografia obtidas por MEV e isto foi relacionada às interações intramoleculares π - π e ligações de hidrogênio entre as cadeias de lignina, que lhe conferem forte tendência de aglomeração da mesma e dificultam sua dispersão no polímero. Além disso, foi avaliada a transmitância de radiação UV na região de comprimento de onda de 200 a 800 nm para o PBS e seus compostos com 10, 20 e 30% de lignina. O PBS puro exibiu elevada transmitância ao UV em praticamente toda a região analisada do espectro e a adição de lignina diminui drasticamente a passagem de luz UV, e este efeito é intensificado com o aumento de sua concentração, como pode ser observado no gráfico publicado pelos autores (Figura 3.14). Adicionalmente, foi verificado que a graftização da lignina com anidrido maleico (MA) aumenta

absorção de UV devido a dispersão mais homogênea da lignina. Análises de ângulo de contato e permeabilidade ao vapor d'água indicam que os filmes de PBS se tornaram mais hidrofóbicos na presença de 20% de lignina não modificada. O ângulo de contato sofreu um aumento, enquanto a permeabilidade de vapor d'água foi reduzida em relação ao PBS puro.

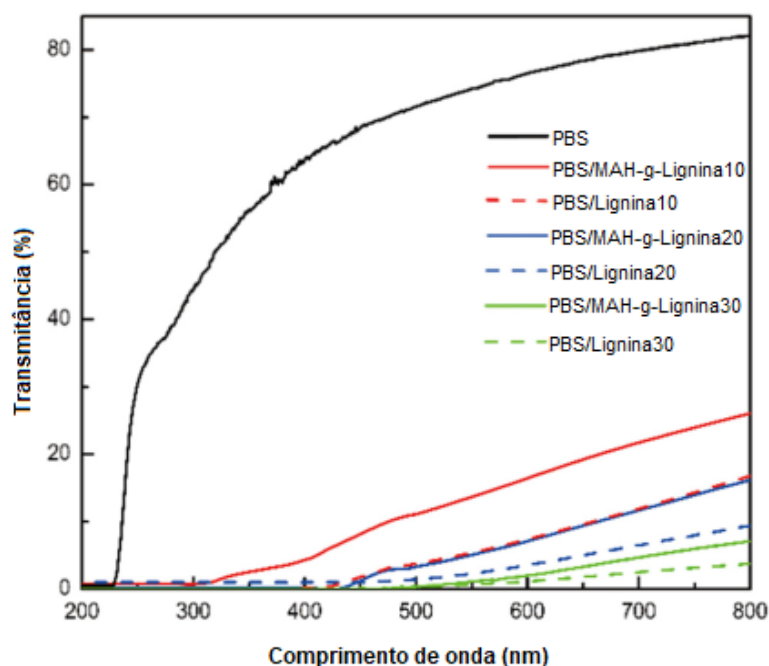


Figura 3.14: Espectro de UV-visível para os filmes de PBS/lignina e PBS/lignina modificada (MAH-g-lignina). Traduzido de [15].

Outros autores também trabalharam com a incorporação de lignina em PBS, como será descrito a seguir. Domínguez-Robles e colaboradores [68] avaliaram compostos de PBS com até 15% de lignina Kraft em massa, processados em reômetro de torque a 150°C. Foi observado que o módulo de elasticidade e deformação sob tração, não foram significativamente alterados, mas houve uma redução da resistência mecânica. A resistência ao impacto foi reduzida com o aumento de lignina quando corpos de prova entalhados foram utilizados (Charpy e Izod), mas na ausência de entalhe (Charpy), nenhuma das formulações sofreu fratura. Medidas de ângulo de contato foram realizadas para as amostras com diferentes concentrações de lignina, no entanto, não houve diferença estatisticamente significativa entre amostras. Os autores verificaram

que o índice de fluidez (MFI) dos compostos aumentou quase linearmente com a adição de lignina, indicando um aumento na fluidez do PBS com a concentração de lignina. Isto é interpretado pelos autores como a possibilidade de ter ocorrido a plastificação da lignina durante o processo de extrusão, pois, quando em altas temperaturas, a lignina pode amolecer a ponto de estar apta a fluir e se comportar como um material termoplástico de alta fluidez. A presença de interações intermoleculares entre PBS e lignina foram verificadas por meio de análises de FTIR, na qual verificou-se deslocamentos nas bandas correspondentes aos grupos metoxila presentes na lignina e às ligações éster do PBS. Por fim, a ação antibacteriana da lignina foi investigada. Para isto, os filmes foram cobertos com uma suspensão bacteriana e a adesão das bactérias aos filmes foi quantificada após 24 horas de incubação. A presença de lignina reduziu significativamente a quantidade de bactérias aderidas em comparação ao PBS puro, contudo, não houve influência significativa do teor de lignina.

No trabalho de Fan e coautores [77], teores de 5 a 30% em massa de lignina alcalina foram incorporados ao PBS em reômetro de torque a 120°C. Análises de DSC mostraram que houve uma redução da cristalinidade e um aumento da T_g do PBS com o aumento do teor de lignina, pois a lignina obstrui a movimentação das moléculas de PBS. O módulo de elasticidade dos compostos com lignina aumentou em relação ao PBS puro, enquanto a resistência mecânica sob tração e a deformabilidade foram reduzidas, segundo os autores, devido à fracas interações interfaciais. Micrografias de MEV mostram que a superfície fraturada do PBS se torna mais rugosa com a adição de lignina, porém, aglomerados de lignina são visualizados com clareza somente nas concentrações de 20 e 30% (micrografias mostradas na Figura 3.15), o que pode indicar adesão e compatibilidade entre as fases nos compostos com menores concentrações. Os autores também verificaram que a absorção de água aumentou com o teor de lignina por meio de testes de absorção de água pelos filmes PBS/lignina, sugerindo um aumento de hidrofiliidade como consequência dos grupos polares presentes na estrutura da lignina. Este resultado diverge daqueles encontrados por Zhang *et al.* em relação à influência da lignina na hidrofiliidade do PBS [15].

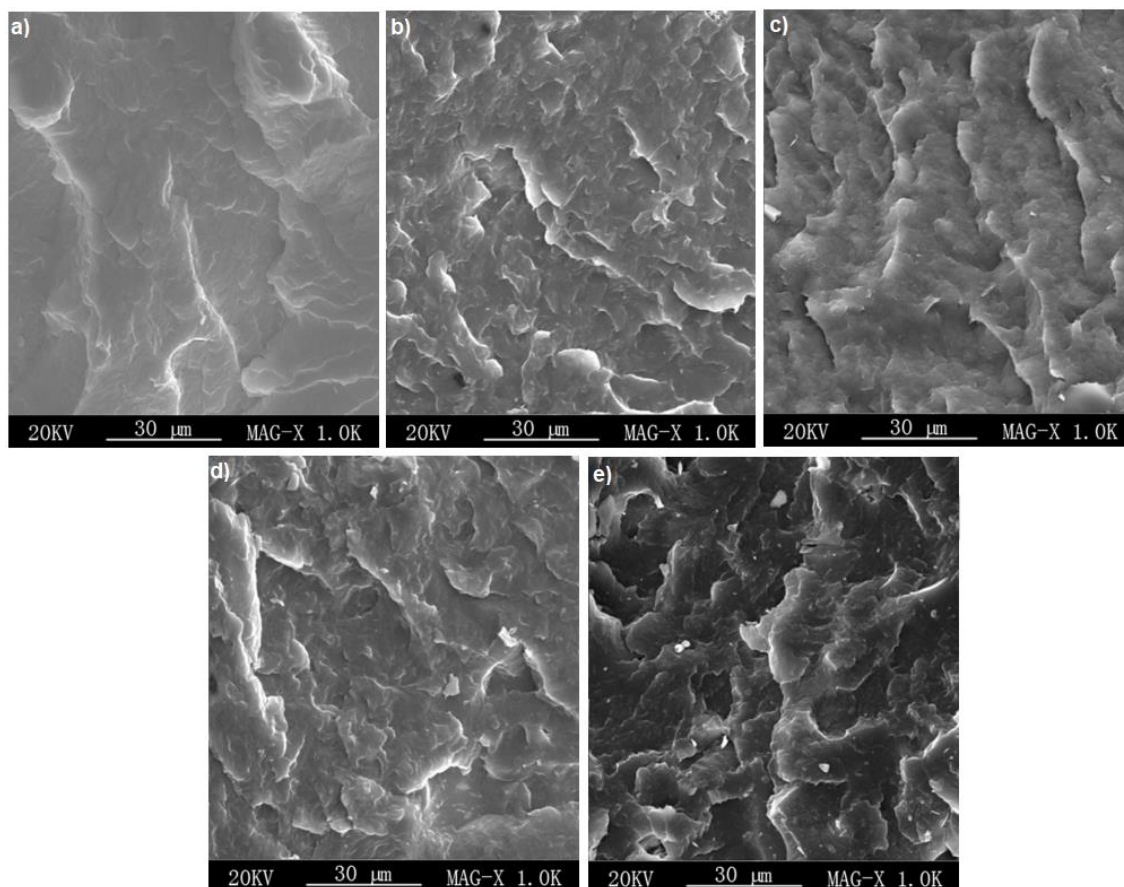


Figura 3.15: Imagens de MEV das amostras de a) PBS e PBS com concentrações de lignina de b) 5, c) 10, d) 20 e e) 30%. Reproduzidas de [77].

Considerando, agora, os trabalhos publicados sobre a incorporação de lignina em PBAT, Tavares e colaboradores [13] produziram compostos de PBAT com lignina Kraft de eucalipto, adicionada em teores de 0, 1, 3, 5 e 10% em massa, que foram preparados por processamento em extrusora de rosca dupla com temperatura máxima de 140°C e posterior prensagem à mesma temperatura. Análises termodinâmico mecânicas (DMTA) possibilitaram a detecção de apenas uma T_g a partir das curvas de módulo de perda (E'') dos compostos PBAT/lignina, que foi deslocada para maiores temperaturas com o aumento da concentração de lignina. Este resultado foi interpretado como indício de miscibilidade no sistema, ao menos parcialmente. É importante frisar que, no entanto, que a T_g da lignina pode não ser detectada por tal análise, que foi conduzida até a temperatura de 110°C e sabe-se que a lignina Kraft extraída de

madeiras duras (como a do eucalipto) tem T_g normalmente entre 110 e 130°C [6], podendo estar acima da faixa de temperatura analisada. Foi verificada separação de fase em imagens microscopia de força atômica (AFM), nas quais observou-se que a lignina foi finamente dispersa em concentrações até 5%, mas aglomerados maiores foram observados nas amostras com 10% (Figura 3.16). Medidas de ângulos de contato com água sugerem que a adição de lignina em PBAT ocasiona um aumento do mesmo, indicando maior hidrofobicidade, justificada pela estrutura predominantemente aromática da lignina e sua insolubilidade em água.

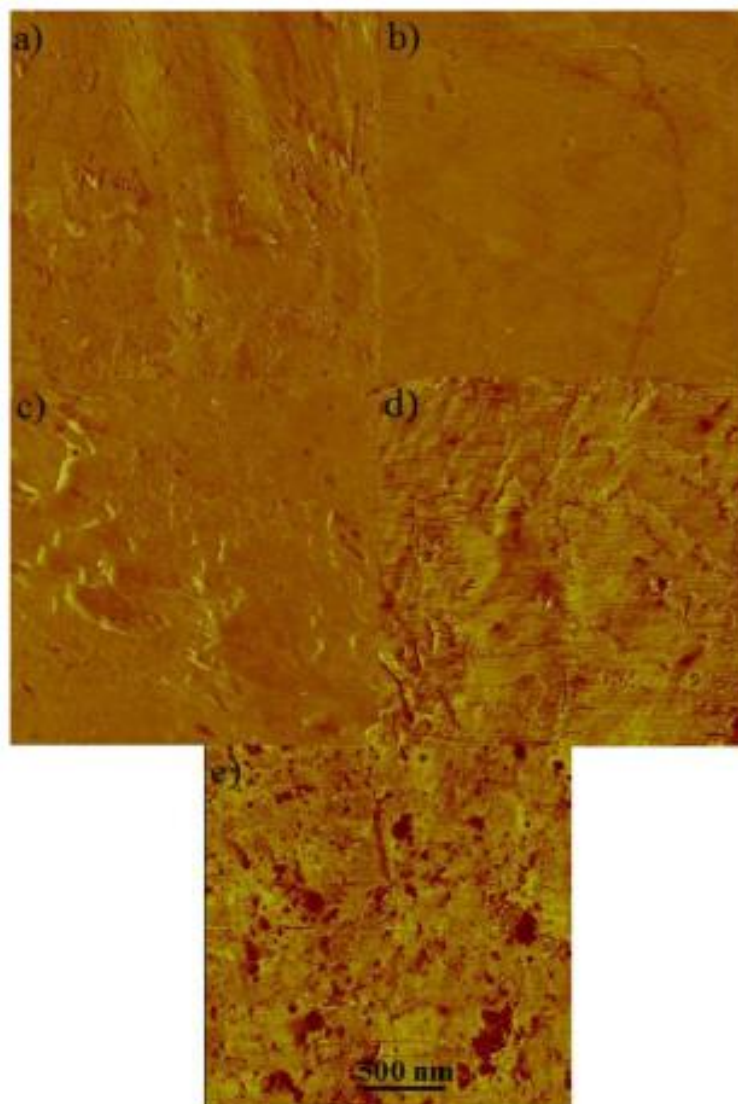


Figura 3.16: Imagens de AFM para o a) PBAT puro e com b) 1, c) 3, d) 5 e e) 10% de lignina. Reproduzidas de [13].

Pode-se perceber que ainda existem divergências na literatura em relação a influência da lignina na polaridade e hidrofiliçidade dos polímeros analisados. Sua estrutura química possui grande quantidade de anéis aromáticos apolares e, ao mesmo tempo, grupos funcionais polares como carbonilas e hidroxilas, cujo tipo e concentração depende do tipo de extração utilizado e origem botânica, o que torna complexa a avaliação deste tópico. No processo de biodegradação a absorção de água pelo substrato e a adesão dos microrganismos em sua superfície são favorecidas por superfícies polares [28]. Portanto, o entendimento da hidrofiliçidade dos compostos à base de poliésteres biodegradáveis é de crucial importância, uma vez que o principal mecanismo de degradação de poliésteres é a hidrólise, seja ela abiótica ou enzimática.

No estudo de Xing *et al.* [14], compósitos de PBAT puro e com a adição de 10 e 20% de lignina Soda foram processados em extrusora de rosca dupla a 130°C e prensadas posteriormente para a produção de filmes. O trabalho incluiu a produção de compostos de PBAT com ligninas modificadas com a graftização de ácidos graxos (2 tipos de ácidos) nas mesmas condições e concentrações supracitadas. Imagens de MEV da superfície fraturada dos filmes com 10% de lignina foram apresentadas, nas quais foi possível observar a presença de partículas de lignina Soda de 30 a 40 µm de diâmetro. As ligninas modificadas apresentaram menor diâmetro nas imagens de MEV, variando de 10 a 20 µm, indicando que a modificação promoveu maior eficiência na dispersão da lignina. Com resultados de ensaios de tração, foi verificado que a adição de lignina não modificada promoveu o enrijecimento do PBAT, com aumento de módulo e redução na resistência e deformação. Com a incorporação da lignina modificada, o comportamento oposto foi observado. É interessante mencionar, também, que a T_g do PBAT nos filmes foi determinada por DSC e a lignina sem modificações promoveu o maior deslocamento da T_g em relação ao PBAT puro, que ocorreu no sentido de valores maiores. A modificação da lignina com ácidos graxos aumenta a mobilidade do sistema devido às suas cadeias alifáticas e flexíveis, enquanto a lignina normalmente obstrui a movimentação das cadeias poliméricas.

Estudos sobre a incorporação de lignina em poli(álcool vinílico), PVOH, indicam a presença de fortes ligações de hidrogênio entre os componentes [88,116,117]. Estas interações foram observadas por meio de FTIR e NMR no estudo de Korbag e colaboradores [116] em filmes de PVOH com lignina (tipo não explicitado). Os filmes de PVOH puro e PVOH/lignina foram produzidos por *casting* por solução, a adição de lignina foi feita nas proporções mássicas de PVOH/lignina de 10/17, 20/17, 30/17 e 40/17. Estes filmes foram avaliados em um outro artigo de Korbag e coautores [21] por meio de ensaios de tração mecânica e perda de massa por degradação em solo, avaliada no período de 30 dias a 25°C. A deformação do PVOH foi reduzida na presença de lignina e o módulo de elasticidade e a resistência à tração foram elevados. Contudo, a dependência de tais propriedades em função da composição não é clara. Os ensaios de enterramento em solo demonstraram que a perda de massa é progressivamente intensificada com o aumento de lignina nos filmes, indicando o favorecimento da biodegradação com a adição de lignina. Ao final dos 30 dias de degradação, o PVOH puro teve 4% de perda de massa, enquanto a composição com maior teor de lignina, 10/17, chegou a 6,5%.

O estudo conduzido por Ye *et al.* [88] avaliou filmes de PVOH e lignosulfonato de cálcio preparados por *casting*. A concentração de lignosulfonato variou de 5 a 60% em massa. Por meio de ensaios mecânicos de tração, verificou-se um aumento progressivo do módulo elástico com a adição de lignosulfonato e simultâneo decréscimo da deformação. A resistência à tração foi incrementada com a adição de lignina. Análises de FTIR, novamente, indicam a formação de ligações de hidrogênio entre PVOH e lignosulfonato. As imagens de MEV obtidas mostram que não houve aparente separação de fase entre o PVOH e o lignosulfonato na concentração de até 35%, como se pode observar na Figura 3.17. Este resultado indica compatibilidade entre as fases e os autores mencionam até mesmo possível miscibilidade parcial entre os componentes. Análises de DSC apontam para a redução da cristalinidade do PVOH com a adição de lignina e para o deslocamento da T_g do polímero para maiores temperaturas.

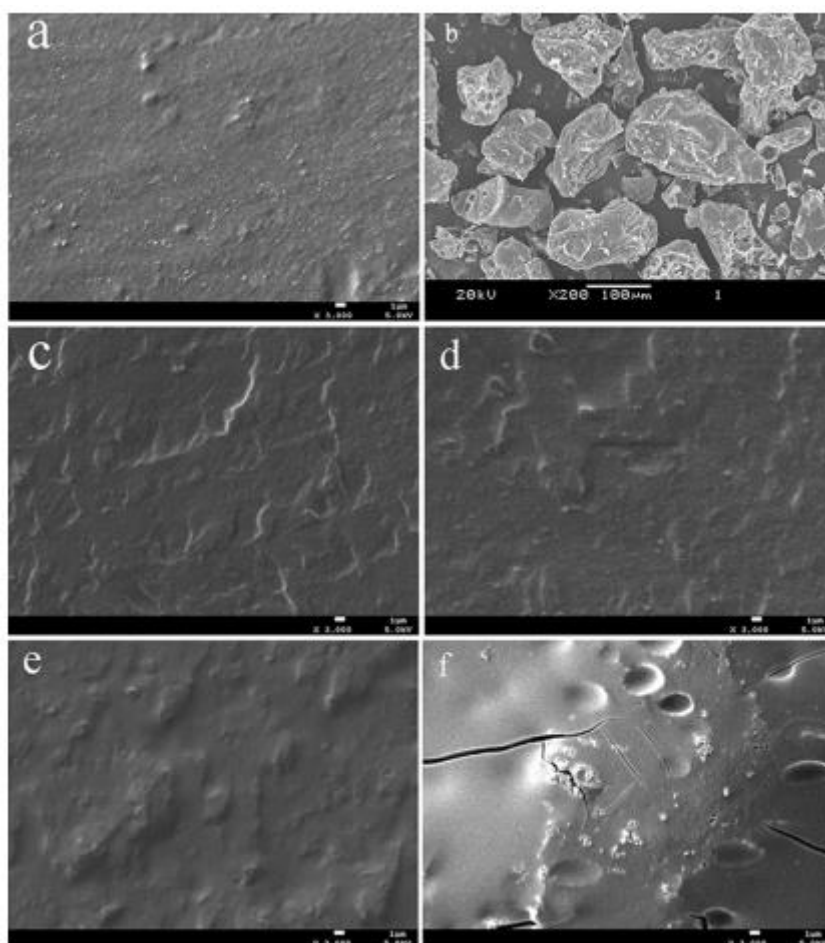


Figura 3.17: Micrografias de MEV para o a) PVOH puro, b) lignosulfonato, e compostos de PVOH com c) 15%, d) 25%, e) 35% e f) 50% de lignosulfonato. Reproduzidas de [88].

O estudo apresenta, adicionalmente, o gráfico de tangente de delta ($\tan(\delta)$) obtido por análises termodinâmico-mecânicas (DMTA), no qual pode-se observar a presença de dois picos. Um deles é atribuído à T_g do PVOH e outro, localizado em temperaturas maiores (aproximadamente 135°C) é associado pelos autores à relaxação das regiões cristalinas do polímero. Neste caso, é visível um deslocamento do pico para maiores temperaturas. Os autores argumentam que isto ocorre devido à maior relaxação das cadeias de lignosulfonato em maiores temperaturas ($T_g = 149^\circ\text{C}$ determinada por DSC). Isto pode ser relacionado também à presença de interações intermoleculares entre os componentes, verificada por FTIR. Não foi possível observar deslocamento no primeiro pico, no entanto, percebe-se seu formato é alterado, tornando-se

mais largo e sutil com o aumento de lignina, de tal modo que tende a se confundir com o início do segundo pico.

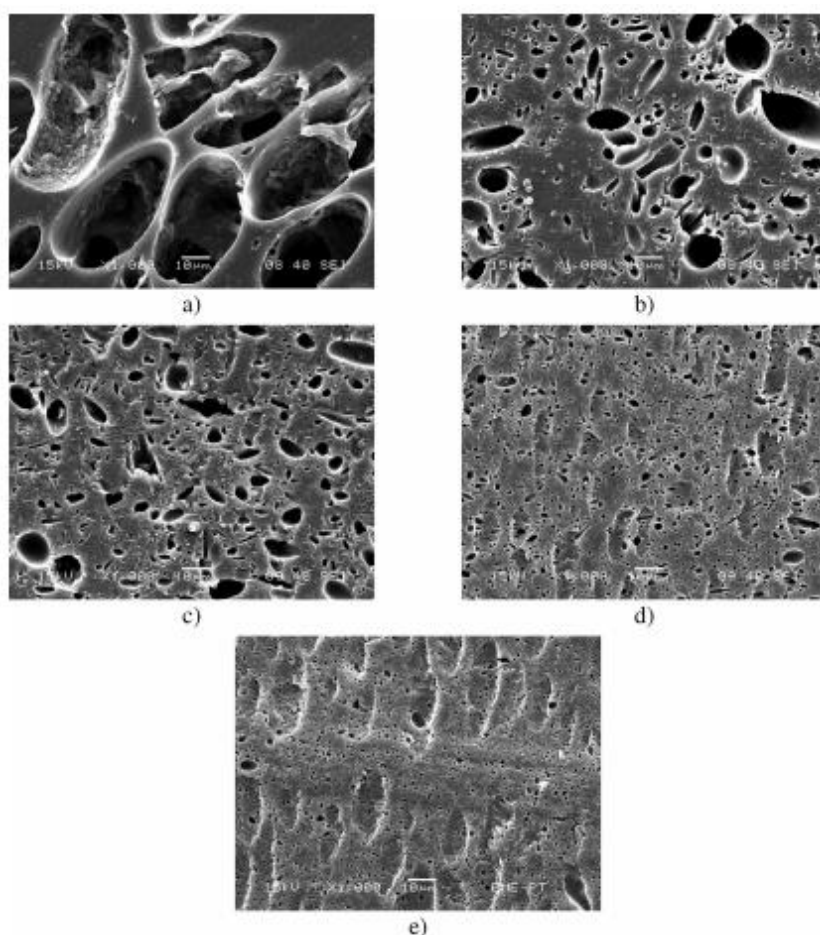


Figura 3.18: Imagens de MEV para os compostos polímero/lignina a 30%. a) PEBD e EVOH com concentrações de álcool vinílico de b) 52, c) 62, d) 68 e e) 76 mol%. Reproduzidas de [27].

O copolímero poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVOH) pode não ser considerado biodegradável devido à sua degradação lenta em função da presença de unidades etileno. No entanto, é interessante mencionar dois trabalhos do grupo de Pukánszky, de Pregui e coautores [23] e Podolyak e coautores [87] que avaliam a incorporação de lignosulfonato em EVOH com diferentes teores de álcool vinílico em sua composição, variando de 0 a 76%. Misturas com PEBD também foram feitas para fins de comparação. O lignosulfonato foi adicionado em concentrações mássicas de 0 a 60% e

incorporado aos polímeros em reômetro de torque a 220°C, posteriormente, os compostos foram prensados. Os resultados indicaram que não há miscibilidade em nenhuma das amostras. A dispersão de lignina e a interação com o EVOH são otimizadas com o aumento do teor de álcool vinílico na composição do copolímero, como evidenciado por micrografias de MEV (Figura 3.18), reforçando a relevância das ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais da lignina e do polímero na compatibilidade e dispersão em compostos poliméricos com lignina.

O trabalho de Podolyak *et al.* [27] contou com análises DMTA, que permitiram a avaliação das curvas de $\tan(\delta)$ dos compostos. O PEBD não demonstrou nenhum deslocamento de temperatura nas transições observadas, indicando a ausência de interações com o liginosulfonato. Quando incorporado ao EVOH (todas suas composições), o liginosulfonato provocou o deslocamento contínuo das temperaturas de transição com o aumento da concentração, corroborando com a presença de fortes interações entre os componentes. Os resultados apresentados pelos autores são mostrados na Figura 3.19.

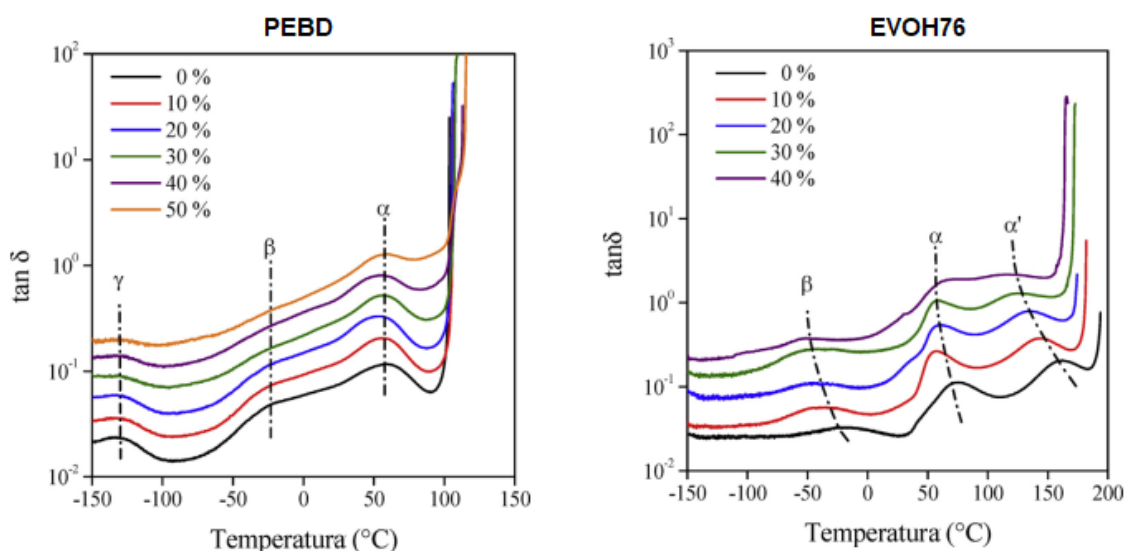


Figura 3.19: Curvas de $\tan \delta$ para as amostras de PEBD e EVOH com 75 mol% de álcool vinílico na ausência e presença de lignina em diferentes teores. Gráficos publicados por Podolyak *et al.* [27].

Os estudos de Li [115] e Pucciarello [102], junto a seus coautores, prepararam misturas de PCL e lignina na forma de pó, homogeneizadas manualmente e posteriormente prensadas por compressão a quente. Li e colaboradores [115] incorporaram lignosulfonato de sódio ao PCL em concentrações de 0 a 40%. Pucciarello *et al.* utilizaram lignosulfonato de sódio e, também, lignina obtida por explosão a vapor na produção de placas poliméricas com 10 e 20% de lignosulfonato. Em algumas amostras, parte do lignosulfonato foi substituído pela lignina de explosão a vapor.

Em ambos os trabalhos, os resultados obtidos por DMTA mostram que a T_g do polímero, determinada pelo pico de $\tan(\delta)$, permaneceram iguais em todos os casos (independentemente da concentração e tipo de lignina), indicando ausência de interações entre as ligninas e o PCL. Estes resultados podem ser atribuídos ao processo de obtenção das amostras, pois neste tipo de processamento as taxas de deformação são baixas e insuficientes para garantir a mistura adequada dos componentes. O trabalho de Li e colaboradores [115] incluiu, também, a produção de filmes por casting por solução e, neste caso, foram verificadas interações entre PCL e lignina, apontadas por FTIR e pelo deslocamento da T_g determinada por análises DMTA.

Resumidamente, a lignina pode influenciar a cristalinidade, propriedades térmicas, reológicas e mecânicas dos polímeros em que é incorporada. Essas alterações dependerão do tipo de lignina, estrutura química do polímero, métodos de fabricação dos compostos e, especialmente, das interações intermoleculares possíveis entre o polímero e a lignina. Os polímeros avaliados nos estudos apresentados apresentam grupos polares, como carbonilas e hidroxilas, proporcionando a formação de ligações de hidrogênio com os grupos funcionais da lignina e compatibilidade das misturas na maior parte dos casos. Existem, ainda, indicativos de que a lignina pode apresentar miscibilidade, ao menos parcialmente, com estes polímeros dependendo das condições de processamento e concentração. Sendo as principais evidências experimentais o deslocamento da T_g dos polímeros, análise da morfologia por técnicas de microscopia e pela verificação das interações por FTIR.

Em relação à influência da lignina na biodeterioração de polímeros biodegradáveis em ambientes de descarte, ainda existem divergências na literatura [20–23]. Como referenciado anteriormente, os resultados de Korbarg e coautores [21], indicam que a biodegradação do PVOH em solo é intensificada com o aumento na proporção de lignina. Outros trabalhos avaliaram a biodegradação de poliésteres biodegradáveis rígidos com a incorporação de lignina. As análises de Yang *et al.* [23] indicam que com a incorporação de 1% em massa de lignina (obtida por explosão a vapor) em PLA reduz a perda de massa em condições de compostagem a 58°C, porém, o contrário ocorreu na concentração de 3%. Mousavion e colaboradores [22] concluíram que a lignina Soda (em teores de 10 a 90% em massa) retarda a perda de massa dos compostos a base de PHB em solo (em condições de temperaturas mesofílicas, variando de 12 a 27°C). Ainda que, em alguns casos, a presença de lignina diminua a biodegradação dos materiais, é relatado que a lignina é degradada lentamente sem ser convertida diretamente em CO₂, se acumula no ambiente e é transformada majoritariamente em substâncias húmicas [19,20,118]. Figura 3.20 ilustra a estrutura química do húmus publicada no trabalho de Scott [19].

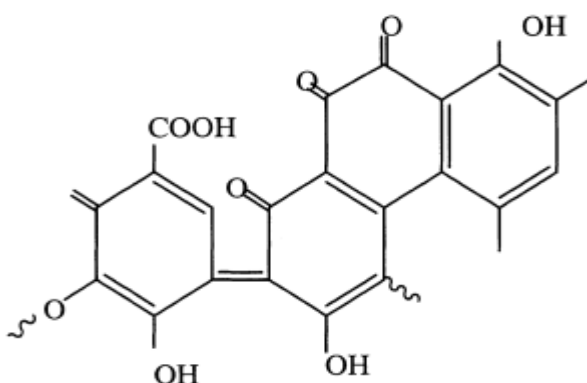


Figura 3.20: Modelo da estrutura química do húmus proposto por Scott [19].

Pode-se considerar, portanto, que mesmo que a lignina não seja prontamente mineralizada e sua taxa de biodegradação lenta não satisfaça os critérios estabelecidos pelas normas técnicas, os trabalhos da literatura indicam que a lignina seja capaz de retornar aos ciclos biogeoquímicos sendo convertida em húmus e não se acumular no meio ambiente como um resíduo. Porém, sua

influência na degradação de compostos poliméricos é inconclusiva, pois os registros na literatura ainda são escassos e, por vezes, contraditórios. A presença de lignina pode afetar a polaridade, cristalinidade, rugosidade, pH e outras propriedades físicas do polímero em que se encontra dispersa, características que também podem influenciar os processos de degradação biótica e abiótica do material [33]. E estas características estão sujeitas ao tipo e concentração da lignina, assim como aos métodos de fabricação.

Por fim, é válido mencionar que, a partir da revisão apresentada nesta seção, percebe-se que os registros da literatura com PBSA e lignina são escassos com comparação aos demais polímeros biodegradáveis flexíveis, apesar deste polímero se apresentar como alternativa viável para a produção de filmes poliméricos, em termos de sua processabilidade, biodegradabilidade e propriedades mecânicas. Além disso, devido do PBSA pertencer à classe dos poliésteres, os grupos carbonila presentes sua estrutura química podem interagir com a lignina por meio de ligações de hidrogênio, de modo a proporcionar a compatibilidade entre as fases [24]. Considerando a dificuldade de dispersão da lignina em função de suas fortes interações intramoleculares e sua consequente tendência de aglomeração [24,27,90], este projeto se propõe a avaliar a incorporação da lignina em PBSA em diferentes teores, sob diferentes condições de extrusão, cuja influência também ainda é pouco explorada na literatura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA) foi fornecido, em grãos pela empresa PTT MCC Biochem, sob o nome comercial de BioPBS FD92PM. Suas principais propriedades estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Propriedades gerais do PBSA [49].

BioPBS FD92PM	
Densidade (g/cm ³)	1,24
Índice de fluidez [190°C; 1,26 kg] (g/10 min)	4
Módulo de elasticidade (MPa)	280
Tensão no escoamento (MPa)	18
Tensão na ruptura (MPa)	32
Deformação na ruptura (%)	600

A lignina, obtida pelo processo Kraft e extraída de eucalipto, foi cedida pela empresa Suzano Papel e Celulose Brasil na forma de pó (Figura 4.1), lote OU04081018, com pH de 3,3 (medido em solução aquosa a 10% em massa com reagente Quimis Q400MT). Massa molar ponderal média (M_w) e o índice de polidispersividade (IPD) de 2.008 g/mol e 1,9, respectivamente (valores obtidos por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) segundo procedimento descrito no item 4.2.2.3).



Figura 4.1: Lignina como recebida.

4.2 Procedimento experimental

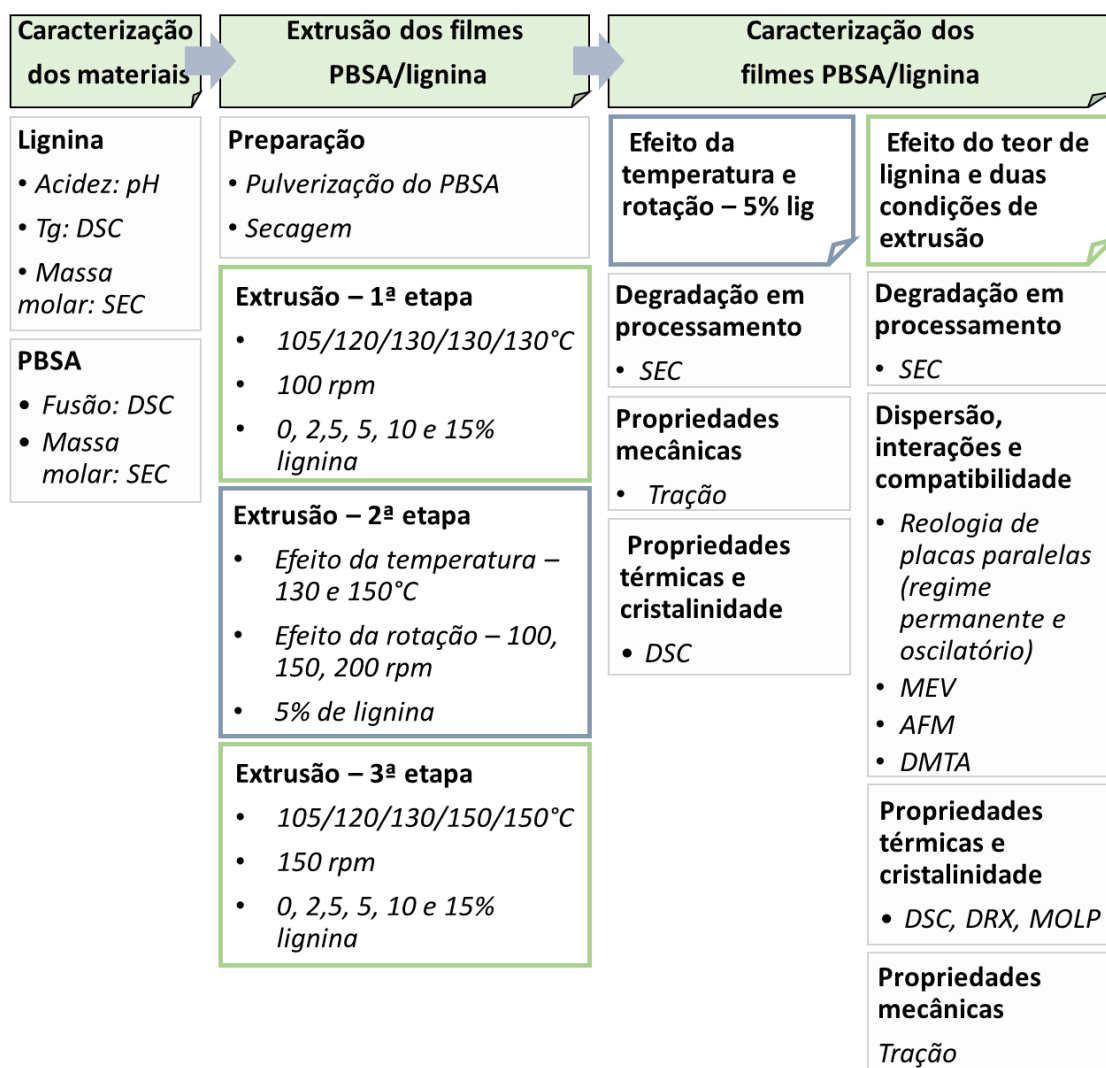


Figura 4.2: Fluxograma dos procedimentos e técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho.

O fluxograma da Figura 4.2 esquematiza os procedimentos e técnicas experimentais utilizadas neste projeto. Os filmes de PBSA/lignina Kraft foram produzidos em uma extrusora dupla rosca com matriz plana acoplada ao cabeçote. Em uma primeira etapa, as condições de extrusão foram definidas com base nas propriedades conhecidas do polímero e filmes foram produzidos nas concentrações nominais de 0, 2,5, 5, 10 e 15% de lignina, percentual mássico.

Em seguida, os parâmetros temperatura e rotação da rosca foram alterados com o objetivo de otimizar a dispersão da lignina e reduzir a presença de partículas aglomeradas. As diferentes condições de processamento foram avaliadas com a concentração nominal fixa de 5% de lignina em massa (segunda etapa). A melhor condição em termos de dispersão da lignina e estabilidade do processo foi selecionada e, por fim, novos filmes PBSA foram extrudados na condição escolhida em uma terceira etapa, contemplando toda a faixa de composição avaliada na primeira etapa.

A influência da temperatura e rotação de processo com teor de lignina fixo foi investigada por meio de análises estruturais, mecânicas e térmicas dos filmes obtidos na segunda etapa. Posteriormente, os filmes obtidos na primeira e terceira etapas foram caracterizados por meio de análises mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas, para a avaliação de tais propriedades em termos do efeito da concentração de lignina e das duas condições de processamento empregadas.

4.2.1 Preparação dos filmes de PBSA/lignina por extrusão

Para garantir a mistura eficaz do PBSA e da lignina Kraft em pó, o PBSA recebido na forma de *pellets* foi moído em moinho criogênico (Mikro-Bantam, fabricado pela Micron Powder Systems). Após a moagem, o PBSA foi previamente seco em estufa a vácuo a 70° C por no mínimo 5 horas e a lignina, em estufa de circulação de ar, também a 70°C e por no mínimo 20 horas. Os processos de secagem visaram mitigar a degradação por hidrólise do PBSA durante o processamento.

A extrusão dos filmes planos foi conduzida em extrusora dupla rosca corrotacional da marca Process Equipment and Systems MP-2019. As roscas utilizadas possuem diâmetro de 19 mm e relação L/D de 25 e o perfil das mesmas é apresentado na Figura 4.3. Para a conformação de filmes planos, uma matriz plana foi acoplada ao cabeçote da extrusora (220 mm de largura e abertura de 25 μ m no centro e 35 μ m nas bordas, marca AX Plásticos). Um puxador modelo Chill Roll 16 da marca AX Plásticos foi utilizado para o recolhimento dos filmes.

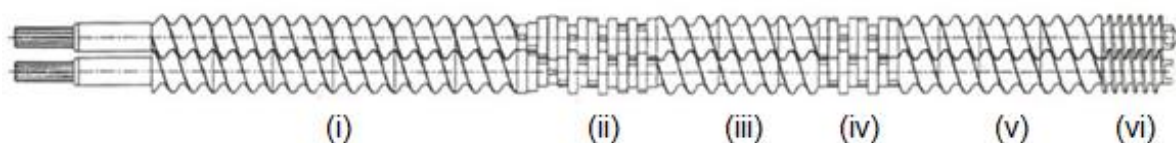


Figura 4.3: Perfil das roscas da extrusora rosca dupla corrotacional Process Equipment and Systems MP-2019 e seus elementos (i) Transporte e fusão, (ii) Malaxagem, (iii) Transporte, (iv) Malaxagem e (v) Transporte, (vi) Compactação.

Misturas de PBSA e lignina, ambos na forma de pó, foram feitas por tamboreamento manual e vertidas no funil de alimentação da extrusora para o processamento dos filmes. A Figura 4.4 mostra as misturas antes do processamento. A lignina foi adicionada em concentrações de 0, 2,5, 5, 10 e 15% em massa.



Figura 4.4: Foto das misturas de PBSA pulverizado e lignina após homogeneização por tamboreamento manual.

A extrusora utilizada possui quatro zonas de aquecimento por resistência elétrica no barril e uma zona adicional relativa ao cabeçote. A zona de alimentação é resfriada por circulação de água para evitar a fusão prematura dos grãos.

A primeira condição de processo foi ajustada em: perfil de temperatura de 105/120/130/130/130°C e rotação de 100 rpm. No entanto, os filmes produzidos nestas condições apresentaram grande quantidade de aglomerados visíveis a olho nu.

Na tentativa de melhorar a dispersão da lignina no polímero, o perfil de temperatura e rotação das roscas foram variadas à concentração fixa de lignina

de 5%. Dois perfis de temperaturas foram usados, 105/120/130/130/130°C, com rotação de 100 e 200 rpm, e 105/120/130/150/150°C, com rotação de 100, 150 e 200 rpm. As temperaturas máximas utilizadas nas zonas finais (130 e 150°C) correspondem aos limites da faixa de temperatura de processamento indicada pelo fabricante.

Para fins de simplificação, os perfis de temperatura serão referidos pela temperatura máxima, 130 ou 150°C. As amostras e condições de processamento serão referenciadas com o sistema de nomenclatura temperatura/rotação/teor de lignina e temperatura/rotação (130/100 e 150/150), respectivamente. A Tabela 4.2 sumariza as condições de processamento, concentração de lignina e nomenclatura de cada amostra.

Tabela 4.2: Tabela com nomenclatura, temperatura e rotação de extrusão e teor nominal de lignina para cada amostra produzida.

Amostra	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Teor nominal de lignina (%)
130/100/0	130	100	0
130/100/2,5	130	100	2,5
130/100/5	130	100	5
130/100/10	130	100	10
130/100/15	130	100	15
130/200/5	130	200	5
150/100/5	150	100	5
150/200/5	150	200	5
150/150/0	150	150	0
150/150/2,5	150	150	2,5
150/150/5	150	150	5
150/150/10	150	150	10
150/150/15	150	150	15

Os filmes obtidos foram analisados por meio de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), ensaios mecânicos de tração, calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), análises termo-dinâmico mecânicas (DMTA) e reometria de placas paralelas, em regime permanente e oscilatório.

4.2.2 Caracterização das matérias-primas e dos filmes PBSA/lignina

Todas as amostras utilizadas nas análises experimentais foram retiradas da mesma região dos filmes extrudados, correspondente à área entre aproximadamente 20 mm da extremidade e 40 mm do centro do filme, selecionada devido à menor variação de espessura.

A Figura 4.5 ilustra as regiões selecionadas para a retirada de amostras para análises, representadas pelos retângulos azuis. As linhas brancas tracejadas exemplificam o corte dos corpos de prova utilizados no ensaio de tração.

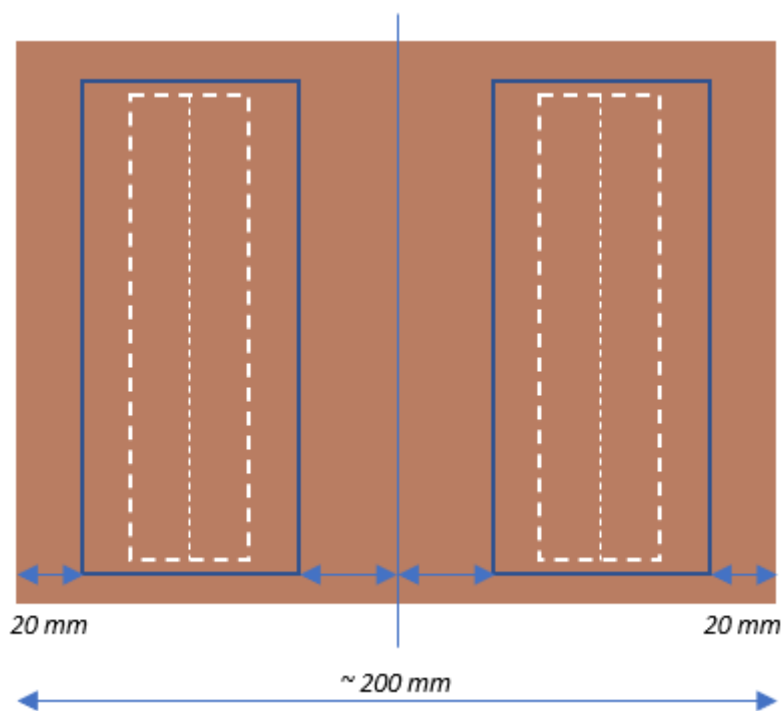


Figura 4.5: Esquema das regiões dos filmes extrudados de onde foram retiradas as amostras usadas nas análises, delimitadas pelas linhas azuis. O corte de corpos de prova de tração é exemplificado pelas linhas brancas.

A espessura média dos filmes foi medida nesta região com uso de um medidor de espessura da marca Fischer – Permascope MPOR. Obteve-se um valor médio de $61 \pm 12 \mu\text{m}$ a partir de 10 medidas em diferentes pontos de cada lado do filme extrudado ao longo de recortes de 250 mm de comprimento. Sendo

que foram utilizados 5 recortes para cada composição, totalizando 50 medidas para cada uma das 13 formulações (vide Tabela 4.2).

4.2.2.1 Propriedades mecânicas

Para compreender o comportamento mecânico dos filmes fabricados, ensaios mecânicos em tração foram conduzidos em uma máquina universal da marca Instron, modelo 5569, segundo a norma ASTM D882. Amostras de 15 mm de largura por 250 mm de comprimento foram obtidos com auxílio de um cortador de filmes da marca Frank Prüfgeräte, modelo GmbH. As amostras foram cortadas na região útil dos extrudados, como mostra a Figura 4.5.

Os ensaios de tração foram conduzidos à velocidade de 500 mm/min e distância entre garras de 50 mm. O condicionamento previsto pela norma ASTM D882 foi realizado com solução saturada de nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2$) para controle da umidade (umidade relativa de 54%), colocada em recipiente junto às amostras, em ambiente de temperatura controlada (23° C). Dez corpos de prova foram submetidos ao ensaio para cada formulação.

4.2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram conduzidas em equipamento Q2000 da TA Instruments, sob fluxo de nitrogênio a 50 ml/min, com o seguinte ciclo térmico: estabilização térmica a -60°C, aquecimento até 160°C, isoterma de 3 minutos, resfriamento de 160 até -60°C, aquecimento de -60°C a 160°C. A taxa de variação de temperatura utilizada foi de 10°C/min. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para a determinação da T_g da lignina pura, o mesmo equipamento foi utilizado com a varredura na faixa de temperatura de 30 a 200° C, com ciclo de aquecimento seguido de isoterma por três minutos, resfriamento e aquecimento, sob fluxo de nitrogênio. As etapas de aquecimento e resfriamento foram conduzidas à taxa de 10°C/min.

A degradação das amostras devido à umidade residual foi mitigada com a secagem prévia a 70° C sob vácuo durante 5 horas. Depois de secos, os filmes extrudados foram cortados em amostras de $4,1 \pm 0,2$ mg e mantidas dentro de

recipientes com sílica para controle da umidade no armazenamento. No caso da lignina, o procedimento foi feito com a amostra na forma de pó.

4.2.2.3 Difração de raios-x (DRX)

Para verificação da estrutura cristalina e grau de cristalinidade dos filmes, análises de difratometria de raios-x (DRX) foram conduzidas em um equipamento Rigaku Ultima com radiação Cu K α (comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å), com varredura do ângulo 2θ de 5 a 90° a taxa de 2°/min.

4.2.2.4 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A distribuição de massa molar e massas molares médias foram analisadas através da técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Utilizou-se o equipamento da marca Malvern, modelo Viscotek_HT-GPC, equipado com uma pré-coluna, 3 colunas HT-806 M (mixed) e detector de índice de refração. O solvente tetrahidrofurano (THF) foi utilizado como fase móvel, previamente estabilizado com 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT), filtrado e degaseificado em banho de ultrassom. As análises foram conduzidas nas seguintes condições:

- Concentração das amostras: 4 mg/ml;
- Solubilização: 60 minutos, sob agitação;
- Temperatura: 50°C (solubilização e análise);
- Volume de injeção: 200 μ L;
- Fluxo das bombas principal e auxiliar: 1 ml/min.

Para construção da curva de calibração, padrões de poliestireno (PS) foram utilizados, cujas massas molares variam de 820 a 1.200.000 g/mol.

As amostras de filmes com lignina e de lignina pura, foram filtradas com filtros de seringa com tamanho de poro de 0,22 μ m da marca Analítica após 50 minutos de solubilização. A filtragem foi realizada como medida de precaução, a fim de evitar o possível entupimento de canais, filtros e colunas do equipamento, mesmo a lignina utilizada sendo solúvel em THF.

4.2.2.5 Reometria em regime viscoelástico linear e regime permanente

Para a avaliação do comportamento reológico dos materiais processados, o reômetro de tensão controlada da marca TA Instruments, modelo AR-G2, foi utilizado para ensaios em regime permanente e em regime oscilatório de deformação. Ambos os ensaios foram realizados a temperatura de 110° C e o fluxo de nitrogênio gasoso seco de 10 ml/min. Todas as amostras foram submetidas à remoção de umidade residual em estufa a vácuo a 70°C por 5 horas para minimizar a degradação das mesmas durante as análises.

A viscosidade em função da taxa de cisalhamento em regime permanente foi avaliada na faixa de 0,01 a 100 s⁻¹. Nas análises reológicas em regime oscilatório, as propriedades viscoelásticas foram medidas em função da frequência de oscilação, na faixa de 0,01 a 500 rad/s. Para verificação da estabilidade das amostras durante o de ensaio em regime oscilatório, análises de varredura de tempo foram realizadas em amostras selecionadas nas condições de frequência angular de 1 rad/s; deformação de 0,1% e duração de 45 minutos.

4.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A obtenção de imagens por MEV foi utilizada para avaliação da dispersão da lignina nos polímeros. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido. As superfícies de fratura foram recobertas com platina e observadas no equipamento MEV Inspect EBSD. A lignina pura também foi analisada por imagens de MEV, a amostra em pó foi recoberta com platina e avaliada com o mesmo equipamento.

4.2.2.7 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) com estágio a quente

A cristalização e morfologia dos filmes foram acompanhadas por meio de análises de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) com estágio a quente. Para tal, foi utilizado um microscópio óptico de transmissão Leica DMXP, equipado com uma câmera ZEISS AxioCam ERc 5s e uma plataforma de aquecimento/resfriamento controlado LINKAM CSS450.

Os filmes extrudados foram cortados em amostras de aproximadamente 1x1 cm² e colocados entre lamínulas de vidro na plataforma de aquecimento. As amostras foram aquecidas até 110°C a uma taxa de 30°C/min e mantidas nesta temperatura por 3 minutos para a fusão completa, em seguida, foram resfriadas até 36°C a uma taxa de 10°C/min.

4.2.2.8 Análises termodinâmico-mecânicas (DMTA)

Os filmes PBSA/lignina foram submetidos a análises termo-dinâmico mecânicas (DMTA) em equipamento Q800 da TA Instruments. Os filmes foram cortados em corpos de prova de 25x7 mm e ensaiados no modo de tração, com frequência de 1 Hz, amplitude de deformação de 20 µm e pré-carga de 0,01 N. As amostras foram resfriadas a -70°C, mantidas em isoterma nesta temperatura por 5 minutos, e aquecidas até 65°C a taxa de 3°C/min. Para verificar que as medidas foram conduzidas dentro do regime viscoelástico linear, foram realizadas varreduras de amplitude de deformação na faixa de 5 a 50 µm, a frequência de 1 Hz e temperatura de 25°C, conforme indicado pela norma ASTM D5023.

4.2.2.9 Microscopia de força atômica (AFM)

Imagens foram obtidas por meio da mensuração da topografia e das propriedades mecânicas da superfície dos filmes de PBSA/lignina utilizando o modo PeakForce QNM do microscópio de força atômica Multimode 8 da Bruker.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e umidade relativa de aproximadamente 50%. Para a geração das imagens, a oscilação da ponteira no eixo z foi de 2 kHz com amplitude de 150 nm, a varredura da amostra foi feita linha a linha com frequência de 0,976 Hz. A resolução das imagens foi de 256x256 pixels.

Para estimar o raio da ponta, realizou-se a calibração relativa utilizando um kit de amostras de referência (PFQNM-SMPKIT-12) da Bruker. A sensibilidade de deflexão foi calibrada, primeiramente, com a aplicação de uma rampa de força em um padrão de safira considerando o valor nominal da constante elástica de mola do suporte da ponteira (5 N/m, modelo TAP150). Em

seguida, com o uso de uma amostra padronizada de poliestireno/polietileno de baixa densidade (PS/PEBD), a sensibilidade foi avaliada pela diferença de módulo entre as fases de PS e PEBD e o raio da ponta foi ajustado para obtenção do módulo esperado da fase de PS (2,7 GPa). A força aplicada foi de 10-15 nN para obtenção de deformações de 5 ± 1 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização térmica da lignina por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Uma amostra de lignina pura foi submetida à análise DSC para a determinação de sua T_g , pois é relatado na literatura [3] que a lignina pode ter comportamentos distintos quando incorporada fisicamente em polímeros termoplásticos, a depender da temperatura de processamento da mistura polímero/lignina e sua relação com a T_g da lignina utilizada. É conhecido que a lignina Kraft extraída de madeiras duras (caso do eucalipto) possui T_g na faixa de aproximadamente 110 a 130°C [6]. No entanto, diversas particularidades da lignina podem influenciar suas características estruturais e propriedades, incluindo sua T_g , tais como a origem botânica e procedimento de extração, por exemplo. Portanto, é necessária a determinação quantitativa da T_g da lignina Kraft empregada neste projeto para que seja possível a interpretação mais clara possível de seu comportamento quando incorporada ao PBSA.

As curvas obtidas por meio da análise DSC da lignina pura são apresentadas na Figura 5.1. O primeiro aquecimento apresenta uma transição bastante larga, com limites em aproximadamente 15 e 185°C e ponto de inflexão (pelo qual foi determinada a T_g) em 104°C. Enquanto o segundo aquecimento fornece uma transição a 124°C dentro de uma faixa de temperatura expressivamente mais estreita. O comportamento observado no primeiro aquecimento e sua discrepância em relação ao segundo aquecimento, provavelmente, se deve à absorção de água pela amostra. Mesmo tendo passado por um procedimento de secagem prévia, a lignina possui elevada capacidade de absorver umidade devido à presença de grupos polares numerosos em sua estrutura. A presença de umidade residual na amostra deve ter provocado a sobreposição da transição vítrea e da vaporização da água, gerando o pico de relaxação drasticamente alargado. Além disso, a absorção de umidade pela lignina promove sua plastificação e redução de sua T_g [20].

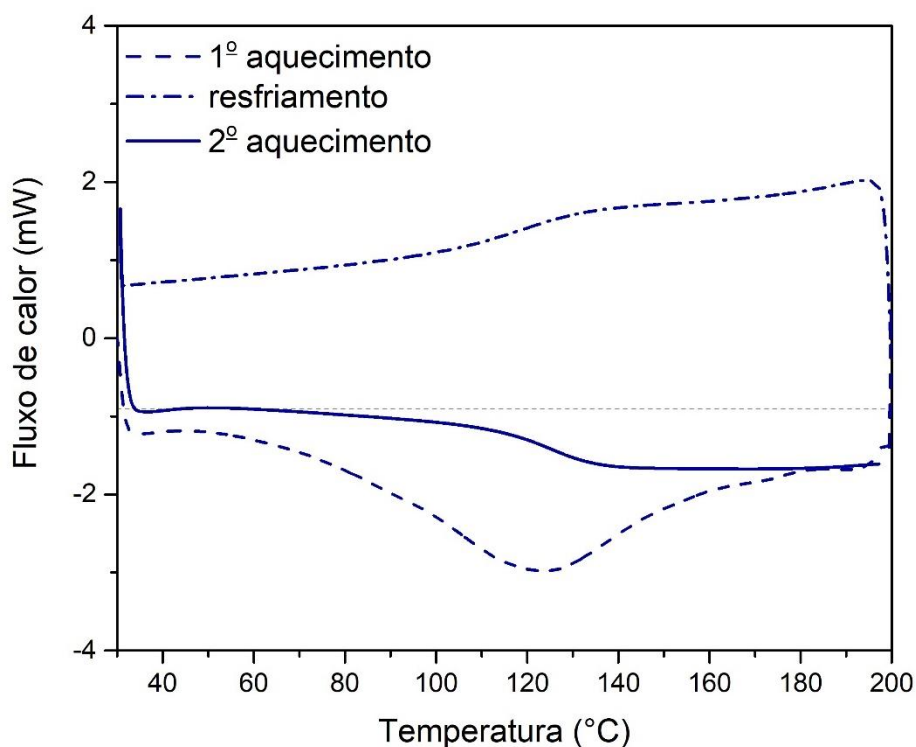


Figura 5.1: Curvas de DSC da lignina pura.

Ao final do primeiro aquecimento, tem-se que a água residual fora eliminada e, com isso, o comportamento observado no aquecimento seguinte reflete aquela da lignina seca. Neste caso, a T_g foi determinada em 124°C, na faixa entre 112°C e 133°C, aproximadamente. No entanto, é interessante notar que existe um desvio gradual da linha de base (linha tracejada na Figura 5.1) a partir de temperaturas próximas de 60°C. Isto pode decorrer da relaxação das moléculas menores presentes na lignina.

5.2 Efeito dos parâmetros de processamento – concentração fixa de lignina a 5%

5.2.1 Aspecto visual dos filmes

Na etapa de processamento dos filmes de PBSA e lignina, o perfil de temperatura de 105/120/130/130/130°C foi escolhido com base na faixa de temperatura sugerida pelo fabricante, de 130 a 150°C. Considerando a

temperatura de fusão de 86°C do PBSA, verificada por DSC, a menor temperatura da faixa indicada foi priorizada, na qual o polímero certamente estaria fundido por completo, capaz de fluir e ser extrudado na forma de filmes com estabilidade sem que o polímero sofresse degradação excessiva em processamento. Além disso, a temperatura nas zonas finais, de 130°C, já estariam acima da T_g da lignina (124°C), o que permitiria o amolecimento da mesma e certa mobilidade de suas cadeias. A rotação de 100 rpm, que é aplicada com frequência neste tipo de processamento realizado na extrusora utilizada, foi empregada nas condições iniciais de extrusão dos filmes.

Os filmes obtidos nestas circunstâncias foram avaliados pela observação dos tamanhos de aglomerados de lignina no PBSA, facilidade ou não no puxamento dos filmes e cor do produto final. Nesta condição inicial, os filmes foram obtidos sem dificuldades, com estabilidade de processo e manutenção de espessura. No entanto, os filmes apresentaram partículas de lignina agregadas, visíveis a olho nu. Na tentativa de reduzir ao máximo a presença de aglomerados, hipóteses foram levantadas com o objetivo de eliminar ou reduzir a quantidade e tamanho dos aglomerados de lignina. Tais hipóteses foram baseadas na alteração dos parâmetros de processamento, temperatura e rotação da rosca, e avaliadas na produção de filmes a uma concentração fixa de lignina de 5% em massa.

Considerando a estrutura rígida e hiper-ramificada da lignina, que pode limitar sua mobilidade mesmo acima de sua T_g , um novo perfil de temperatura mais elevada foi avaliado, supondo proporcionar maior amolecimento da lignina e redução da quantidade de agregados visíveis. A influência do aumento da rotação também foi avaliada, pois este aumento implicaria na imposição de maiores taxas de cisalhamento e, com isso, possível redução das partículas aglomeradas de lignina devido à separação dos agregados pela ação mecânica de cisalhamento mais intensa durante o processo de extrusão.



Figura 5.2: Imagens fotográficas dos filmes de PBSA/lignina 95/5, fração mássica nominal, processados em diferentes condições.

Primeiramente, a temperatura das duas zonas finais foi aumentada para 150°C, limite do intervalo sugerido pelo fabricante, compondo o perfil 105/120/130/150/150° C. A Figura 5.2 apresenta as imagens fotográficas dos filmes de PBSA/lignina na proporção mássica nominal de 95/5, processados em diferentes condições. As amostras analisadas nesta etapa são referenciadas pelas condições de processamento somente, dado que a concentração de lignina das mesmas não foi alterada.

Em temperaturas de processamento de 150°C, a lignina deve apresentar maleabilidade. Além disso, em temperaturas mais elevadas, o PBSA deve apresentar menor viscosidade. Isto deve melhorar a distribuição da lignina, no entanto, pode influenciar negativamente no aspecto de dispersão, uma vez que as tensões de cisalhamento na massa fundida serão menores com uma redução na viscosidade da mesma. No entanto, observa-se na Figura 5.2 que houve uma redução na quantidade de aglomerados visíveis da amostra 130/100 para a 150/100. Pode-se concluir, portanto, que o efeito na temperatura no amolecimento da lignina foi preponderante à redução de viscosidade do PBSA, pois observa-se uma redução de aglomerados, mesmo que discreta.

Como os aglomerados permaneceram numerosos mesmo com o aumento da temperatura, a rotação da rosca foi elevada com o objetivo de impor maiores taxas de cisalhamento à mistura, de modo a auxiliar na quebra dos aglomerados de lignina com esforço mecânico. Como pode-se observar pelas imagens das amostras 130/100 e 130/200, melhorias na dispersão também foram obtidas com o aumento da rotação e, por consequência, das taxas de cisalhamento, com consequência nas tensões aplicadas.

Ambos os fatores devem facilitar a dispersão de fases, pois a lignina apresentou-se mais dispersa (menores tamanho e quantidade dos aglomerados) quando as condições de processo foram 150/150 e 150/200. Nestas condições, poucos aglomerados são observáveis. Além disso, a redução de aglomerados visíveis é expressivamente maior com o aumento de temperatura de 130 para 150°C sob a rotação de 200 rpm (130/200 x 150/200) em comparação ao mesmo aumento de temperatura com a rotação de 100 rpm, que promoveu uma redução

sutil de aglomerados (130/100 x 150/100). Isto indica que uma relação de sinergia entre a elevação da temperatura e da rotação da rosca na dispersão da lignina em PBSA.

Pode-se inferir, portanto, que a dispersão eficiente da lignina requer seu amolecimento em temperaturas substancialmente acima de sua T_g e elevadas taxas de cisalhamento para a desestruturação mecânica dos aglomerados. O aumento da temperatura e/ou da rotação não prejudicou a processabilidade dos filmes em nenhuma ocasião, todos filmes foram extrudados com estabilidade e manutenção da espessura.

Percebe-se, também, que não houve diferença significativa na quantidade de aglomerados visíveis entre as amostras 150/150 e 150/200. Considerando que maiores taxas de cisalhamento, geradas pelas maiores rotações, poderiam provocar maior degradação termomecânica do polímero, selecionou-se a de condição 150/150 para o processamento das demais composições.

Após a análise da influência dos parâmetros de processo por meio da avaliação da processabilidade e dos aglomerados visíveis, análises SEC, DSC e de tração mecânica foram conduzidas nestas amostras para investigar a influência dos parâmetros de processamento a composição fixa de 5% nos filmes PBSA/lignina.

5.2.2 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Análises de SEC foram conduzidas para avaliar o impacto dos parâmetros de extrusão na degradação do PBSA durante o processamento. A Figura 5.3 apresenta as curvas de índice de refração (RI) por volume de eluição obtidas para os filmes com concentração mássica nominal de 5% de lignina, processados sob diferentes condições de extrusão, e para as amostras de PBSA e lignina não processados. Observa-se que o PBSA e a lignina apresentam picos em volumes de eluição substancialmente distintos (indicados como I e II na Figura 5.3, respectivamente), permitindo o cálculo das distribuições de massas molares para cada componente.

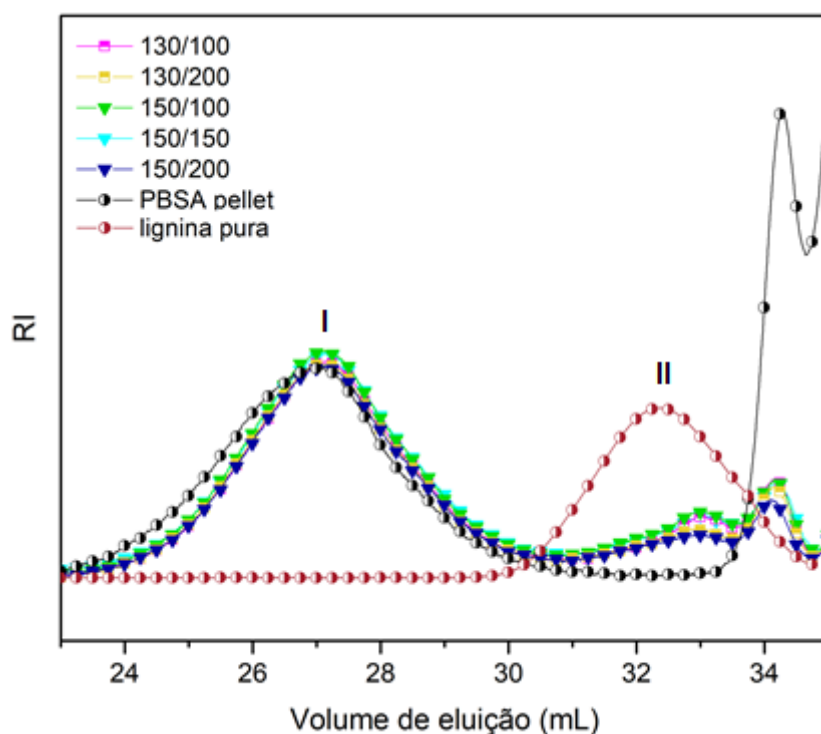


Figura 5.3: Curvas de índice de refração versus volume de eluição obtidas por SEC dos filmes com concentração nominal de 5% de lignina, em massa, processados sob diferentes condições de extrusão.

Entre os sinais de PBSA e lignina, verifica-se uma sobreposição pouco significativa, tendo impacto praticamente desprezível no cálculo das distribuições de massa molar. Nas amostras dos filmes e do PBSA puro, um sinal em volumes maiores de eluição foi detectado (em torno de 34 mL), que corresponde a baixas massas molares, podendo ser associado a algum aditivo presente no polímero. Este sinal, no entanto, se sobrepõe ao da lignina nas amostras dos filmes PBSA/lignina. Por conta disso, a precisão dos cálculos de massas molares médias e polidispersividade (PDI) referentes à lignina presente nas amostras PBSA/lignina foi prejudicada. Os valores de massas molares médias numéricas (M_n) e ponderais (M_w) e polidispersividade (PDI) calculados estão sumarizados na Tabela 5.1.

O PBSA sofreu considerável degradação após os processamentos na presença de lignina, como verificado pela redução das massas molares médias (M_n e M_w). As curvas de volume de eluição indicam que a degradação se deu

preferencialmente nas moléculas maiores (menores volumes de eluição), isso é confirmado também pela redução do PDI. Além da degradação termomecânica, tem-se que a incorporação da lignina pode catalisar as reações de hidrólise do PBSA devido ao seu caráter ácido ($\text{pH} = 3,3$). O PBSA sofreu significativa redução de massa molar quando processada, porém, a alteração de temperatura e rotação praticamente não influenciou a degradação do polímero.

Tabela 5.1: Valores de massas molares médias numéricas (M_n) e ponderais (M_w) e polidispersividade (PDI) obtidos por SEC dos filmes com concentração nominal de 5% de lignina, em massa, processados sob diferentes condições de extrusão.

Amostra	Pico I - PBSA			Pico II - Lignina		
	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
PBSA pellet	56.084	139.273	2,48	-	-	-
130/100/5	53.765	100.175	1,80	975	1.107	1,14
130/200/5	56.373	103.383	1,83	1.083	1.255	1,16
150/100/5	56.450	101.784	1,80	1.009	1.203	1,19
150/150/5	54.523	100.279	1,84	1.015	1.194	1,18
150/200/5	56.014	102.616	1,83	1.113	1.280	1,15
Lignina pura	-	-	-	1.054	2.008	1,91

Um comportamento similar é observado para a lignina. As curvas apresentadas na Figura 5.3 mostram que há um deslocamento do pico da lignina para volumes de eluição maiores (menores massas molares) quando processada com PBSA em relação à lignina pura. Esta mudança é mais intensa para a lignina do que para o PBSA. Possivelmente, devido à sua estrutura rígida, a lignina tem sua capacidade de deformação reduzida e suas moléculas serão tensionadas mais intensamente sob cisalhamento. Novamente, é verificado que os parâmetros de processamento não afetaram a distribuição de massa molar da lignina expressivamente.

5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas obtidas por DSC para as diferentes condições de extrusão são mostradas na Figura 5.4. Observa-se que basicamente não houve alteração do

comportamento térmico das amostras em função da mudança de temperatura e/ou rotação da rosca durante o processamento em nenhuma das etapas de aquecimento e de resfriamento.

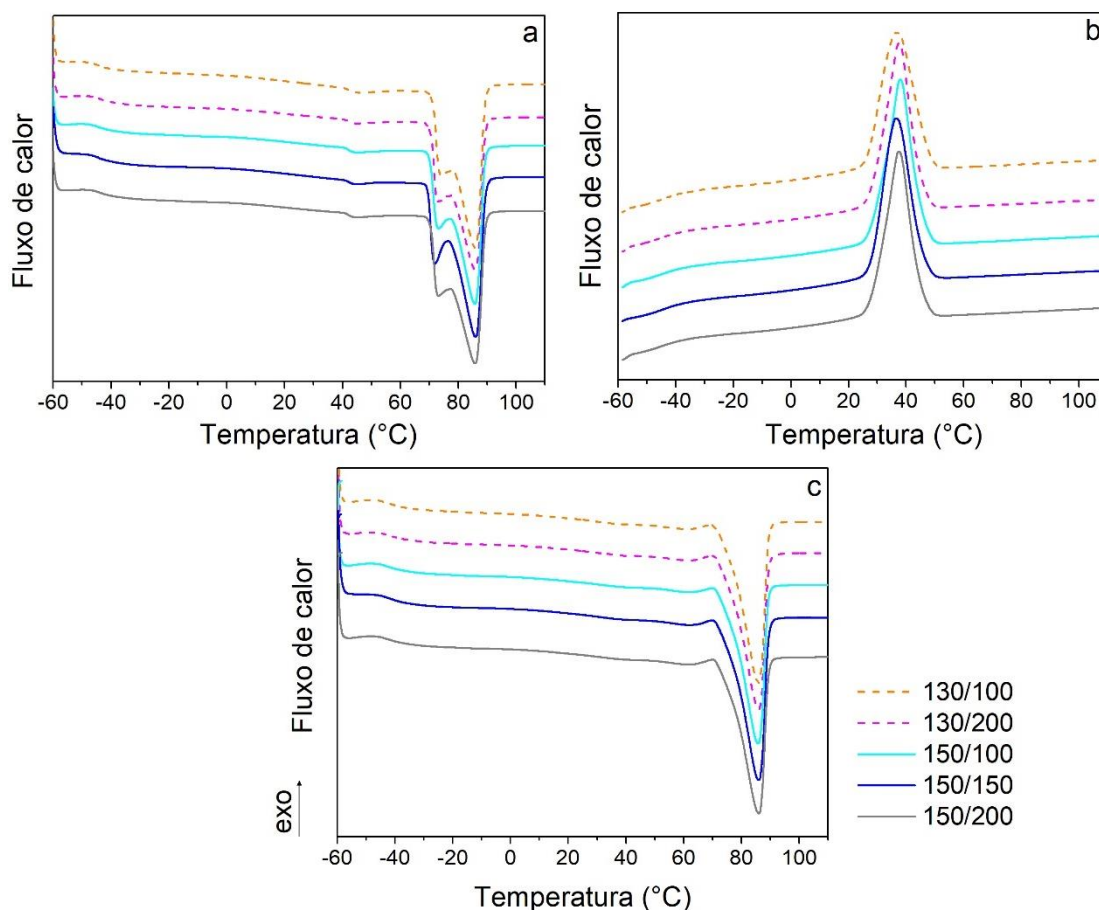


Figura 5.4: Curvas DSC dos filmes com concentração nominal fixa de lignina a 5% e processados em diferentes condições obtidas no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento e c) segundo aquecimento.

Isto é confirmado pelos dados da Tabela 5.2, que contém as propriedades térmicas médias obtidas pelas análises DSC. Os valores de temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) das amostras foram determinadas pelas curvas de resfriamento (Figura 5.4b), e a temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m) e T_g , pelas curvas de segundo aquecimento (Figura 5.4c).

Todas as propriedades térmicas possuem valores bastante próximos. A ausência de diferença entre as médias foi verificada com o auxílio da análise ANOVA de um fator, realizada com nível de significância de 0,05. Os valores-p, mostrados na última linha da Tabela 5.2, estão todos acima do nível de significância e, portanto, considera-se que não há diferença estatisticamente válida entre os valores apresentados dentro do nível de confiança utilizado (0,95). A ausência de variação das propriedades térmicas com os parâmetros de processamento poder ser decorrente do fato de que a massa molar do PBSA não sofreu alterações em função das condições de processo.

Tabela 5.2: Propriedades térmicas médias calculadas por DSC e resultados da análise ANOVA de um fator para as amostras processadas em diferentes condições na presença de 5% de lignina.

Processamento (° C/rpm)	T _c (° C)	ΔH _c (J/g)	T _g (° C)	T _m (° C)	ΔH _m (J/g)
130/100	37,6 ± 2,2	41,4 ± 1,0	-40,1 ± 3,6	63,9 ± 4,1	49,8 ± 0,6
130/200	38,3 ± 1,2	42,4 ± 2,4	-42,8 ± 0,8	64,1 ± 3,5	50,7 ± 3,0
150/100	37,2 ± 2,6	42,0 ± 1,0	-42,3 ± 1,2	62,1 ± 1,2	50,2 ± 1,1
150/150	37,9 ± 2,9	41,0 ± 0,8	-42,3 ± 0,5	64,6 ± 4,7	49,7 ± 0,28
150/200	38,8 ± 1,4	42,4 ± 1,2	-42,3 ± 0,6	64,3 ± 3,8	50,6 ± 1,52
Valor-p	0,8922	0,6604	0,4301	0,9236	0,9084

5.2.4 Propriedades mecânicas sob tração

A Figura 5.5 apresenta as curvas médias tensão-deformação sob tração para as amostras dos filmes PBSA/lignina com 5% de lignina em massa, processados sob diferentes condições de temperatura e rotação de extrusão. Os filmes apresentam comportamento mecânico típico de polímeros semicristalinos dúcteis com a presença de *strain hardening*, fenômeno caracterizado pelo aumento da inclinação da curva (região indicada pela letra A na Figura 5.5).

Percebe-se que a amostra 130/200 apresenta níveis de tensão superiores que as demais amostras desde após o escoamento (ponto B na Figura 5.5) até

a ruptura. A amostra 150/200 também apresenta maiores tensões na região de *strain hardening* até o ponto de ruptura, no entanto, as tensões são inferiores às apresentadas pela amostra 130/200. Em ambos os casos, a rotação empregada no processamento foi a mais elevada, de 200 rpm. As tensões mais elevadas podem ser decorrentes da maior orientação molecular imposta pelas taxas de cisalhamento mais elevadas, decorrentes do aumento da rotação. Materiais poliméricos molecularmente orientados normalmente possuem maior resistência mecânica quando submetidos à tração uniaxial paralela à orientação [119,120].

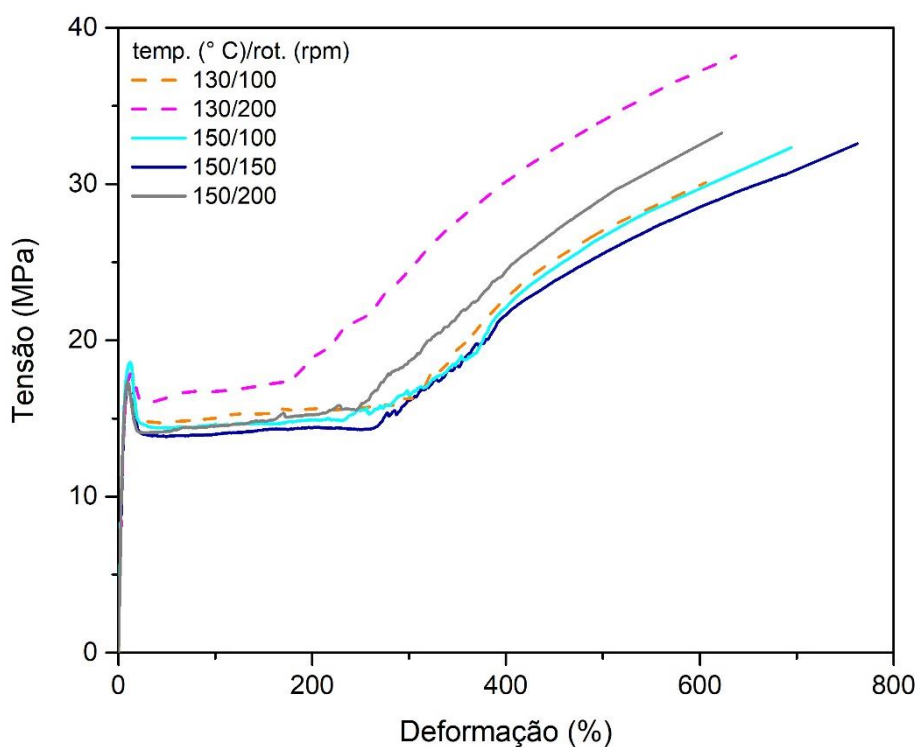


Figura 5.5: Curvas médias de tensão por deformação obtidas em ensaios de tração dos filmes com 5% de lignina processados em diferentes temperaturas e rotações.

A cristalinidade é um fator que influencia fortemente as propriedades mecânicas dos polímeros sob tração [120], mas os resultados de DSC indicam que não houve diferença expressiva no comportamento de fusão e, portanto, a cristalinidade também não deve ter sido alterada. No caso do filme processado

a 130°C, esta orientação deve ser mantida em maior extensão, pois em temperaturas menores as cadeias poliméricas têm menor mobilidade para relaxar após a saída da matriz, promovendo tensões mais elevadas quando o filme é submetido à tração mecânica.

A Tabela 5.3 apresenta os valores das propriedades mecânicas médias obtidas a partir dos ensaios de tração e, também, resultados da análise estatística ANOVA de um fator e do teste de Tukey, realizadas com nível de significância de 0,05. Para que haja diferença estatisticamente válida dentro de um grupo de valores, o valor-p fornecido pela análise ANOVA deve ser menor que 0,05. O teste de Tukey fornece a diferença entre médias de um mesmo grupo para cada par de valores. Na Tabela 5.3, as amostras que compartilham letras são consideradas estatisticamente iguais dentro do intervalo de confiança utilizado (0,95).

Tabela 5.3: Propriedades mecânicas médias obtidas pelo ensaio de tração e resultados das análises ANOVA e teste de Tukey para os filmes com 5% de lignina e processados em diferentes temperaturas e rotações.

Processamento (° C/rpm)	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Tensão de escoamento (MPa)	Módulo elástico (MPa)
130/100	30,1 ± 2,2 A	606 ± 73 A	18,7 ± 1,9 -	294 ± 22 A
130/200	38,2 ± 2,3 B	637 ± 45 A B	20,2 ± 6,6 -	312 ± 17 A
150/100	32,3 ± 2 A C	694 ± 72 B C	18,6 ± 0,8 -	320 ± 35 A
150/150	32,6 ± 2,1 A D	762 ± 41 C	17,6 ± 1,3 -	299 ± 26 A
150/200	33,3 ± 2,8 C D	622 ± 65 A B C	17,6 ± 1,4 -	367 ± 29 B
Valor-p	<i>1,79E-07</i>	<i>2,72E-05</i>	<i>0,44596</i>	<i>6,25E-06</i>

Verifica-se que não houve diferença estatisticamente significativa entre as médias de tensão de escoamento (valor-p > 0,05). Isto é compreensível, uma vez que o escoamento pode se relaciona com a estrutura molecular e a cristalinidade do polímero [121,122] e os resultados de SEC e DSC apontam

para a ausência de diferenças nas massas molares e cristalinidade das amostras, respectivamente.

Em relação à tensão de ruptura, nota-se que houve um aumento da amostra 130/200 em comparação a 130/100. Este aumento de resistência deve estar associado à maior orientação molecular imposta pela rotação de 200 rpm, como mencionado anteriormente, devido às maiores taxas de cisalhamento. As amostras processadas a 150°C não possuem diferenças significativas na tensão de ruptura segundo o teste de Tukey. Avaliando o efeito a temperatura, percebe-se que a amostra 130/200 exibe maior tensão de ruptura que a 150/200, provavelmente, devido à menor mobilidade das moléculas nesta temperatura, restringindo sua relaxação e recuperação da orientação molecular que resulta do processo de extrusão. Para a rotação de 100 rpm, a temperatura não teve influência considerável na tensão de ruptura dos filmes.

A deformação em tração dos filmes processados na mesma temperatura não exibe variação estatisticamente válida com a variação da rotação segundo o teste de Tukey. O aumento da temperatura, por sua vez, promoveu um aumento da deformação nos filmes extrudados com rotação de 100 rpm, como se pode verificar pelas amostras 130/100 e 150/100. A maior maleabilidade da lignina a 150°C permitiu a redução de aglomerados visíveis, como discutido anteriormente, de modo a reduzir também a concentração de tensões nas partículas aglomeradas, que contribui para a falha prematura dos corpos de prova. Além disso, espera-se que em temperaturas maiores as cadeias de lignina tenham maior mobilidade e, com isso, possam interagir em maior extensão com a matriz de PBSA e garantir maior compatibilidade entre os componentes. A falta de interação provoca o aparecimento de microvazios na interface durante a solicitação de tração mecânica, levando à ruptura prematura do material. No caso dos processos conduzidos sob rotação de 200 rpm, a influência da temperatura na deformação dos filmes não pode ser interpretada com precisão devido à falta de diferenças estatísticas válidas segundo o teste de Tukey.

O módulo de elasticidade é uma propriedade que expressa a rigidez do material. A amostra 150/200 é a única com módulo elástico considerado significativamente diferente do restante do grupo pelo teste de Tukey. Esta

amostra apresenta módulo com maior magnitude que as demais e apresentou a melhor dispersão da lignina pela análise das imagens fotográficas, junto da amostra 150/150. Este aumento de rigidez pode indicar que a lignina em condições de melhor dispersão, proporcionadas pelo aumento de temperatura e de rotação, pode promover maiores interações com o PBSA, de modo que a lignina deve reduzir a mobilidade das cadeias poliméricas e dificultar a deformação da matriz de PBSA. No entanto, a medida de módulo de elasticidade não é considerada precisa na velocidade de ensaio utilizada (500 mm/min), para garantir resultados de módulo mais confiáveis, análises com velocidade reduzida seriam necessárias.

5.3 Efeito da composição e das condições de processamento

Durante a etapa de processamento dos filmes, os mesmos foram avaliados em termos da redução de aglomerados de lignina visíveis, cor, facilidade de processamento e manutenção da espessura. Estes critérios foram utilizados, pois a caracterização dos filmes discutidas anteriormente ainda não havia sido realizada. As condições 150/150 e 150/200 exibiram a maior eficiência na diminuição de aglomerados. No entanto, com a rotação de 200 rpm, os filmes adquiriram aspecto amarelado, com perda de brilho e redução da espessura, podendo indicar maior degradação do PBSA. Desta forma, a condição 150/150 foi escolhida para a segunda extrusão dos filmes PBSA/lignina contemplando toda a faixa composição selecionada como alvo de estudos neste trabalho (de 0 a 15%). Os efeitos dos diferentes protocolos de processamento – 130/100 e 150/150 – foram avaliados, assim como o efeito da concentração da lignina, em termos de propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas dos filmes PBSA/lignina.

5.3.1 Avaliação da degradação dos filmes PBSA/lignina durante o processamento por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Análises de SEC foram realizadas com amostras de PBSA e lignina puros, assim como nos filmes PBSA/lignina processados nas duas condições de

extrusão. A Figura 5.6 apresenta as curvas de volume de eluição por índice de refração (RI) obtidas, nas quais é possível verificar que a lignina e o PBSA foram detectados em volumes de eluição substancialmente distintos (picos I e II indicados na Figura 5.6, respectivamente) permitindo a análise das distribuições de massa molar separadamente. Os cálculos das massas molares médias e polidispersividade (PDI) foram feitos a partir dos gráficos apresentados com o software OmniSEC da Malvern e os resultados estão sumarizados na Tabela 5.4.

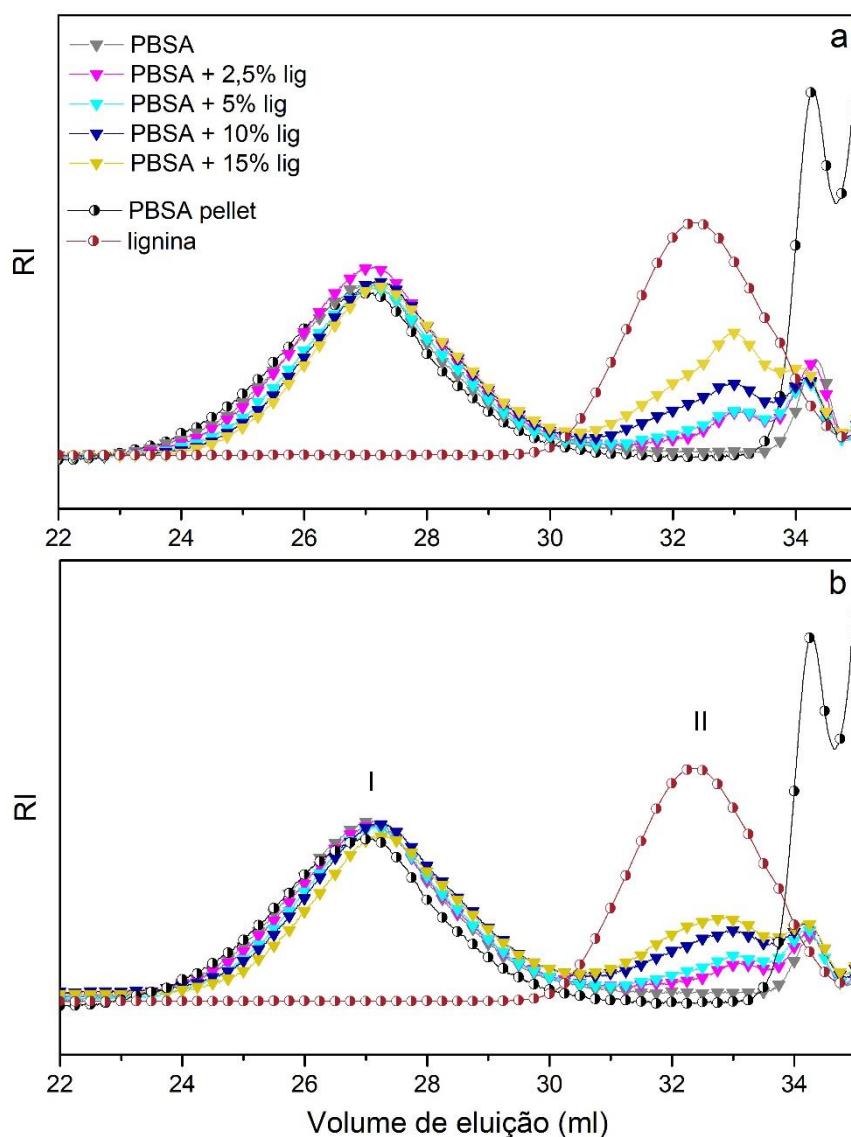


Figura 5.6: Curvas de RI por volume de eluição do PBSA e lignina puros e dos filmes PBSA/lignina processados nas condições a) 130/100 e b) 150/150.

Tabela 5.4: Valores de massa molar ponderal média (Mw) e numérica média (Mn) e índice de polidispersividade (PDI) dos filmes PBSA/lignina com diferentes composições e processados em duas condições de extrusão.

Amostra	Pico I - PBSA			Pico II - Lignina		
	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
PBSA pellet	56.084	139.273	2,48	-	-	-
150/150/0	50.863	112.942	2,22	-	-	-
150/150/2,5	55.379	105.241	1,9	798	836	1,05
150/150/5	54.523	100.279	1,84	1.015	1.194	1,18
150/150/10	52.587	90.795	1,73	1.145	1.463	1,28
150/150/15	51.968	86.374	1,66	1.259	1.613	1,28
130/100/0	51.616	115.038	2,23	-	-	-
130/100/2,5	55.446	106.151	1,91	862	923	1,07
130/100/5	53.765	100.175	1,8	975	1.107	1,14
130/100/10	53.756	92.101	1,71	1.133	1.436	1,27
130/100/15	53.022	87.544	1,65	1.055	1.367	1,3
Lignina pura	-	-	-	1.054	2.008	1,91

Os valores mostrados na Tabela 5.4, apontam para a intensificação da degradação do PBSA com o teor de lignina, que, devido ao seu caráter ácido (pH = 3,3), catalisa as reações de hidrólise às quais poliésteres são suscetíveis. Os gráficos da Figura 5.6 mostram um deslocamento maior na região de menores volumes, que correspondem a maiores massas molares, indicando cisão preferencial de moléculas maiores. Isto é refletido na redução mais acentuada de Mw e do índice de polidispersividade (PDI). Não houve indícios de diferenças na redução de massa molar com os diferentes processamentos, pois se por um lado o aumento de temperatura e rotação contribuem para a degradação do polímero, haverá também uma redução da viscosidade e, por consequência, menores tensões de cisalhamento e tempo de residência na extrusora.

Para as duas condições de processamento, houve um deslocamento maior do pico II das amostras em relação à lignina pura e não processada. Para aquelas processadas a 130°C/100 rpm, não se observa o deslocamento dos

picos referentes a lignina nos compostos com PBSA. Estes resultados sinalizam que o processamento deve impor certa degradação à lignina mesmo nas condições mais brandas de processo. A concentração de lignina não aparenta ter influência na redução de massa molar da mesma quando processada com PBSA na condição 130/100. Enquanto para o processamento 150°C/150 rpm, o pico da lignina é deslocado para a direita conforme o teor de lignina é reduzido. É relatado na literatura, que a lignina Kraft tem, em 150°C, o início de sua degradação com a liberação de voláteis segundo análises termogravimétricas (TGA) [56,123], porém, em torno desta mesma temperatura, reações de condensação também podem acontecer [87,124]. Esta tendência na distribuição de massa molar da lignina processada pode revelar um equilíbrio entre a degradação e recombinação das moléculas, sendo que a degradação foi preponderante para todas as amostras, mas em maiores teores a lignina pode ter maior probabilidade de reagir por recombinação, sofrendo menor redução de massa molar.

5.3.2 Avaliação das interações entre os componentes e da dispersão da lignina em PBSA

5.3.2.1 Aspecto visual dos filmes PBSA/lignina

A Figura 5.7 mostra imagens fotográficas dos filmes obtidos nas duas condições de extrusão e diferentes composições avaliadas neste trabalho (0, 2,5, 5,10 e 15% de lignina em massa). É perceptível a redução considerável da quantidade e tamanho dos aglomerados de lignina no processamento 150/150 para todas as composições. Os filmes processados nesta condição são notavelmente mais homogêneos em comparação àqueles processados na condição 130/100, aglomerados de lignina ainda são visíveis, mas a quantidade dos mesmos é drasticamente reduzida.

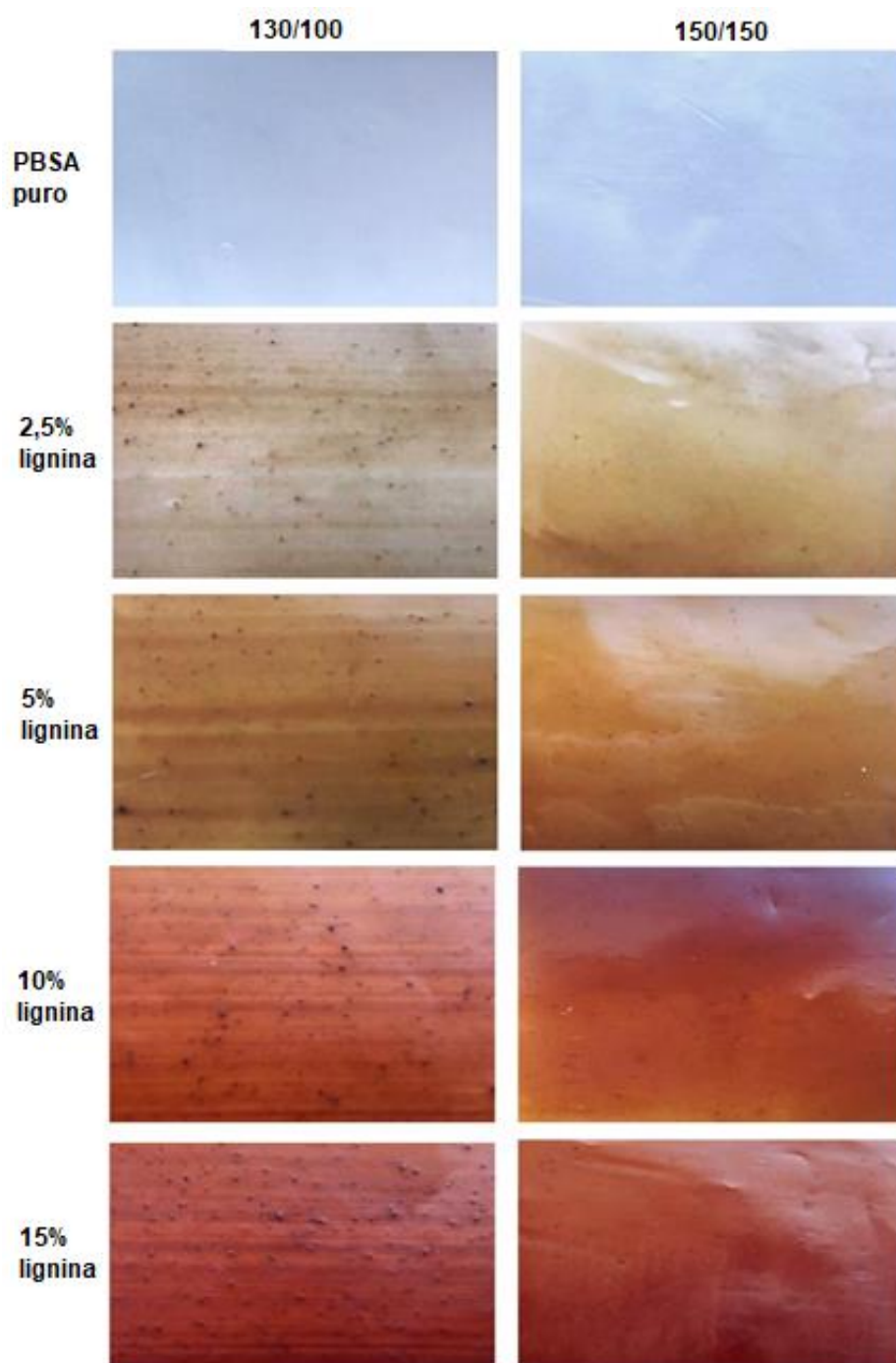


Figura 5.7: Imagens fotográficas dos filmes PBSA/lignina em diferentes composições e processados nas duas condições distintas de extrusão.

Como discutido na seção anterior, este resultado advém, provavelmente, do maior amolecimento da lignina proporcionado pela temperatura mais elevada em conjunto com a ação mecânica cisalhante imposta pelo aumento da rotação. O aumento na rotação da rosca produz maiores taxas de cisalhamento incidindo

na massa fundida, intensificando o processo de quebra de aglomerados de lignina que ocorre durante o processo de extrusão. Tal processo é facilitado pela maior maleabilidade da lignina a 150°C, proporcionando a obtenção de filmes com aspecto significativamente mais uniforme e quantidade reduzida de aglomerados

5.3.3 Avaliação da dispersão da lignina em PBSA e sua influência no comportamento reológico dos filmes

O comportamento reológico de materiais multifásicos pode fornecer informações a respeito de sua estrutura morfológica e interações entre fases. Para investigar a dispersão da lignina e a presença de possíveis interações entre lignina e PBSA, análises reológicas em regime permanente e oscilatório foram realizadas.

Por meio dos ensaios reológicos em regime permanente, o comportamento da viscosidade aparente (η) em função da taxa de cisalhamento foi avaliado para os filmes de PBSA puro e PBSA/lignina em diferentes composições, processados nas duas condições distintas. Os resultados são mostrados na Figura 5.8. Observa-se que todas as amostras exibem o comportamento típico de polímeros fundidos, com uma região de viscosidade constante (platô newtoniano) seguida de uma região pseudoplástica, em que a viscosidade reduz continuamente com o aumento da taxa de cisalhamento [125]. Para ambos os processamentos, percebe-se que o comportamento reológico é diretamente influenciado pela redução de massa molar do PBSA que ocorre com a adição de lignina, verificada pelas análises de SEC. Há um decréscimo da altura do platô newtoniano, devido à redução progressiva de M_w do PBSA com o aumento do teor de lignina, assim como a largura do platô tende a aumentar com a concentração de lignina em decorrência do estreitamento da distribuição de massa molar do PBSA (redução de PDI observado por SEC) [126].

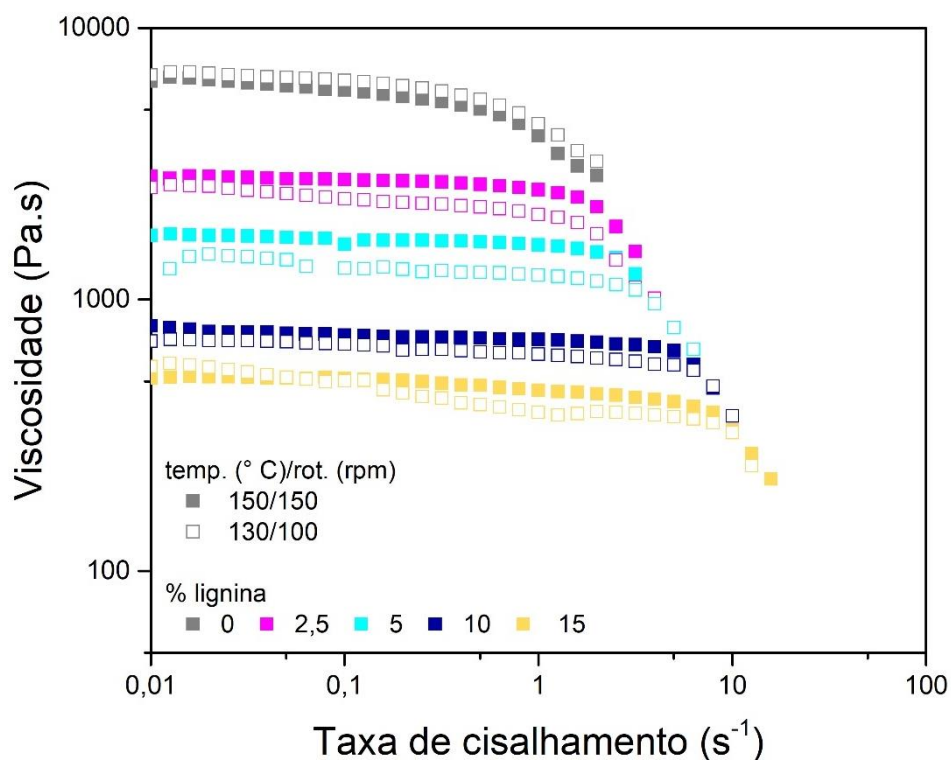


Figura 5.8: Curvas de viscosidade aparente por taxa de cisalhamento dos filmes PBSA/lignina em cada composição e condição de processamento.

Contudo, esta redução de viscosidade é bastante intensa, sendo reduzida em até uma ordem de grandeza com a adição de 15% de lignina, podendo estar associada fatores ligados à influência da lignina no comportamento do PBSA, para além da influência da massa molar. A lignina é composta por moléculas curtas, rígidas e volumosas, que podem provocar o afastamento de cadeias poliméricas por interferência estérica, reduzindo as interações intermoleculares entre elas e a densidade de emaranhados. Isto levaria a um aumento do volume livre e facilitaria o fluxo viscoso do material, ocasionando um efeito de lubrificação interna do sistema.

Alguns autores já relataram indícios de ação lubrificadora da lignina em amostras de misturas polímero-lignina no estado fundido [68,100] e em solução [127,128]. Domínguez-Robles e colaboradores [68] conduziram medidas de índice de fluidez (MFI) com compostos de PBS e lignina Kraft (com até 15% em massa) e observaram que o MFI aumentou continuamente com a concentração de lignina. Porkodi e coautores [127], por sua vez, realizaram ensaios reológicos

em regime permanente com soluções de poliacrilonitrila (PAN) e lignina (tipo não especificado) e também observaram uma redução de viscosidade com o aumento de lignina nas soluções.

Ao observar a resposta reológica das amostras com lignina em regime permanente, é possível notar que os filmes processados a 150/150 possuem um platô newtoniano bem definido, enquanto aqueles processados a 130/100 exibem uma tendência sutil de redução da viscosidade mesmo em baixas taxas de cisalhamento. Uma possível causa para isto seria a contribuição dos domínios de lignina, que devem ser maiores no último caso. A lignina possui moléculas curtas, ramificadas e rígidas, que possuem menor capacidade de sofrer rotações de suas ligações e formar emaranhamentos. Com isto, é possível que os enroscos entre as ramificações da lignina sejam gradualmente desfeitos mesmo em baixas taxas de cisalhamento, provocando uma leve redução da viscosidade. Em seguida, tem-se o comportamento pseudoplástico mais intenso decorrente do desemaranhamento das longas e flexíveis cadeias de PBSA provocado por maiores taxas de cisalhamento.

As análises de reologia em regime permanente fornecem, também, dados de primeira diferença de tensões normais (N_1). Os resultados de N_1 por taxa de cisalhamento são apresentados na Figura 5.9. N_1 que é uma medida da elasticidade do material, originada pela orientação das moléculas poliméricas e consequente tendência de retorno à configuração emaranhada de equilíbrio, que ocasiona o desenvolvimento das tensões normais [129]. Desta maneira, é esperado que N_1 seja igual a zero para fluídos Newtonianos e positivos para fluídos não-Newtonianos e isotrópicos [130,131]. É coerente, portanto, que N_1 comece a aumentar a partir de certas taxas de cisalhamento. Com a adição de lignina, os valores de taxa de cisalhamento em que o aumento de N_1 tem início tendem a ser maiores, em concordância com a tendência observada para o início da região pseudoplástica (e fim do platô newtoniano) na curva de viscosidade aparente, na qual se tem o início da orientação das cadeias poliméricas. Assim como para a viscosidade aparente, este comportamento de N_1 deve ser, também, manifestação do comportamento reológico da matriz e de sua massa molar.

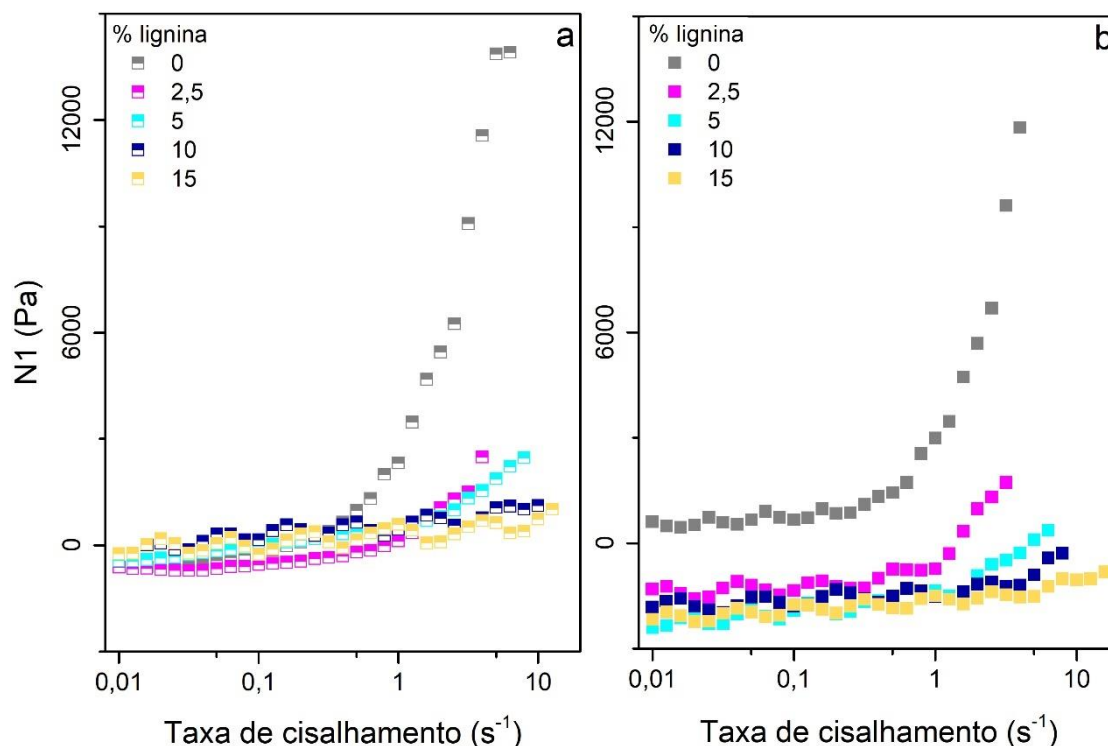


Figura 5.9: Curvas de N_1 por taxa de cisalhamento dos filmes PBSA/lignina processados a a) 130/100 e b) 150/150.

Em relação aos valores absolutos de N_1 , é evidente a diferença entre as amostras processadas nas diferentes condições. Para as amostras 130/100, a magnitude de N_1 não varia significativamente com a quantidade de lignina e permanece próxima de zero até começar a aumentar com o início da orientação molecular, enquanto para as processadas a 150/150, N_1 é nitidamente reduzida e se torna negativa com a adição de lignina.

A obtenção de valores negativos de N_1 é um resultado bastante peculiar, tendo sido relatada principalmente em sistemas altamente anisotrópicos como: nanocompósitos de nanotubos de carbono [129], suspensões de partículas discoides [132] e cristais líquidos poliméricos (LCPs) [133] assim como suas blendas [126] e compósitos de fibras [134]. No caso dos LCPs, estudos relatam que a ocorrência de diferenças de tensões normais negativas decorre do equilíbrio entre a orientação e giro das moléculas rígidas e anisotrópicas dos LCPs em torno de seus eixos [133–135] e de tensões residuais na amostra

fundida devido à orientação molecular dos LCPs com o fluxo de compressão imposto durante o ajuste do *gap* da ferramenta. Tais tensões podem ser relaxadas e, com isto, N_1 se tornaria positivo. No entanto, o tempo de relaxação das tensões residuais pode chegar a ordem de horas para LCPs e provocaria a degradação da amostra [136,137].

O comportamento de N_1 indica que as amostras processadas a 150/150 possivelmente desenvolveram expressivas tensões no sentido paralelo ao fluxo com a presença de lignina durante o ensaio e ajuste da ferramenta, enquanto na outra condição (130/100), isto ocorre em menor extensão e o comportamento reológico aparenta ser regido majoritariamente pela matriz polimérica.

Portanto, em relação ao primeiro caso, pode-se inferir que a lignina promoveu maior facilidade de orientação no sistema, em detrimento ao retorno das moléculas às suas conformações de equilíbrio, devido ao efeito de redução dos emaranhados moleculares das cadeias de PBSA no estado fundido e de aumento de volume livre. Este efeito de lubrificação deve ser intensificado com uma dispersão mais eficiente dos componentes, com maior quantidade de regiões de interfase. Por conta disto, pôde ser observado com o processamento de maior temperatura e rotação (150/150), que proporcionou maior mobilidade das moléculas de lignina (devido à temperatura) e dispersão de aglomerados (devido ao cisalhamento), melhorando a dispersão de lignina. O modelo esquemático da Figura 5.10 ajuda na visualização da influência da mobilidade e dispersão da lignina no volume livre do PBSA.

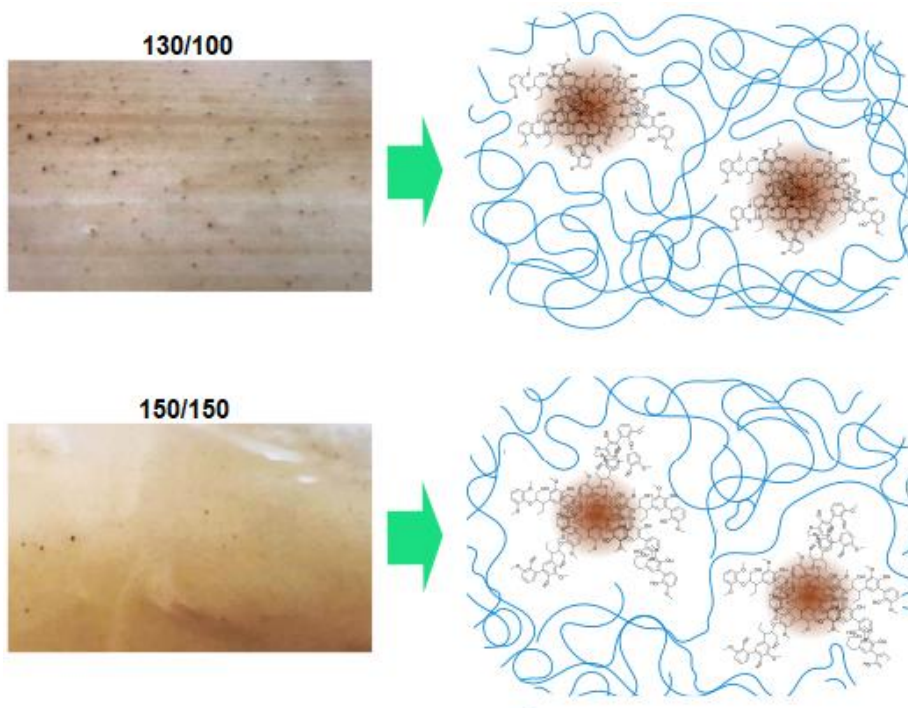


Figura 5.10: Modelo esquemático da influência da lignina e sua dispersão no PBSA.

Os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') foram registrados em função da frequência angular (ω) por meio de análises reológicas em regime oscilatório. Para verificar a estabilidade estrutural dos compostos durante as análises, G' e G'' foram monitorados em função do tempo em amostras selecionadas. Foram contempladas as amostras com 2,5 e 15% de lignina, processadas em ambas as condições de extrusão, assim como a amostra de PBSA puro processado na condição 150/150. Os gráficos apresentados na Figura 5.11 mostram que não houve variação significativa em G' e G'' durante o tempo de ensaio, indicando a ausência de mudanças consideráveis na morfologia e/ou degradação dos filmes. Somente a amostra 150/150/2,5 apresentou uma queda sutil de G' . Esta amostra foi justamente a que demonstrou melhor dispersão da lignina, as partículas menores de lignina podem ter sido desagregadas durante o ensaio, gerando maior volume livre no sistema.

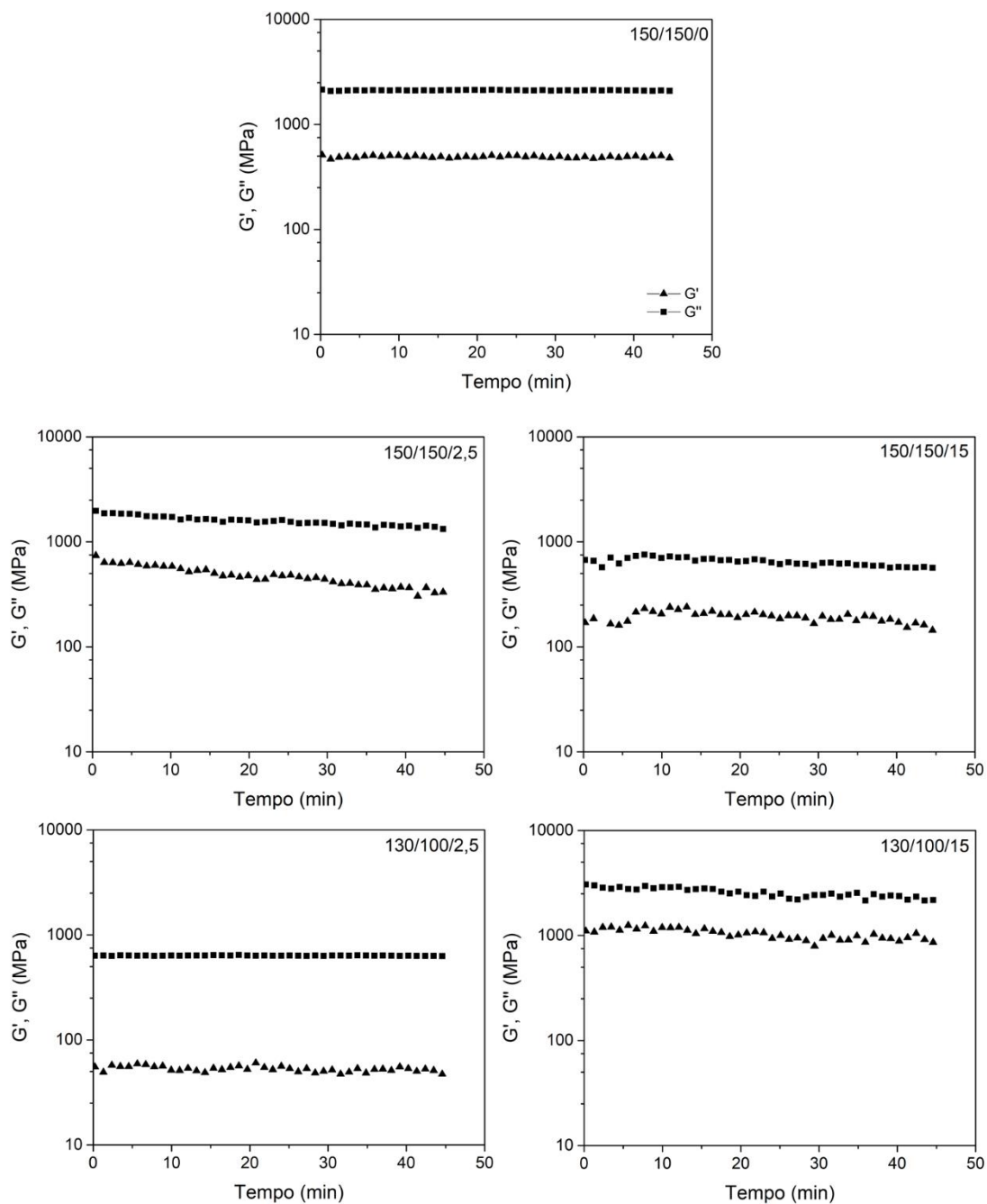


Figura 5.11: Avaliação da estabilidade de G' e G'' por tempo das amostras selecionadas.

As análises de reologia em regime oscilatório são bastante sensíveis à estrutura molecular dos polímeros. A partir dos módulos de armazenamento (G') e perda (G''), os espectros de relaxação foram calculados pelo software Orchestrator da TA Instruments e são apresentados na Figura 5.12. Para todas

as amostras, foram obtidos espectros bimodais, representando duas distribuições de tempos de relaxação para os materiais. O tempo de relaxação mais longo (na faixa de 1 a 10 s), é associado aos segmentos de cadeia ricos em succinato de butileno e sofre um deslocamento para tempos menores com o aumento de lignina, refletindo a degradação hidrolítica do PBSA, que ocorre preferencialmente nas unidades succinato de butileno, devido à maior densidade de ligações éster nas mesmas. Enquanto o pico em torno do tempo de relaxação (τ) de 0,1 s, é referente aos segmentos do PBSA que contém as unidades adipato de butileno. Seus tempos de relaxação são menores devido à maior flexibilidade destes segmentos e sua intensidade também é menor, pois a intensidade dos picos são proporcionais à quantidade de moléculas e/ou segmentos no material.

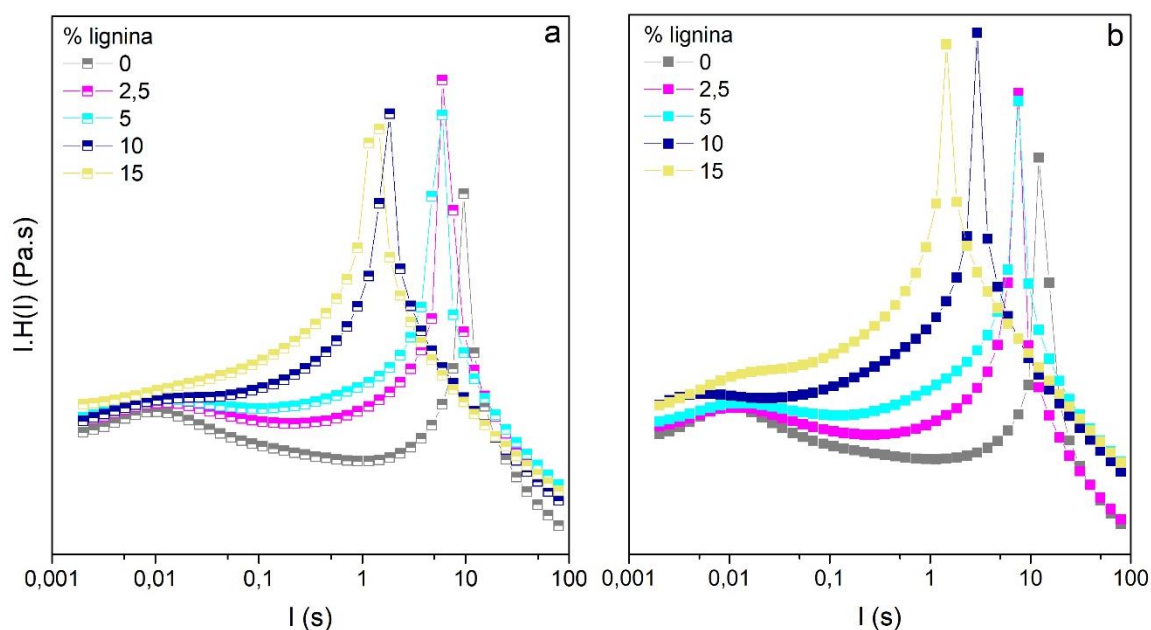


Figura 5.12: Espectro de relaxação dos filmes PBSA/lignina processados em a) 130/100 e b) 150/150.

O comportamento de G' e G'' em função da frequência angular é apresentado nas Figuras 5.13 e 5.14, respectivamente. Para ambas condições de extrusão, observa-se uma redução de G' e G'' com o aumento do teor de lignina em toda a faixa de frequências analisada. Esta redução dos módulos dinâmicos deve ser resultante da progressiva redução de massa molar do PBSA

com a adição de lignina, evidenciada pelas análises de SEC, reduzindo tanto a componente viscosa (G'') como elástica (G'). No entanto, esta queda é mais intensa para as amostras processadas a 150/150 em comparação a outra condição, indicando que houve uma redução adicional de G' e G'' que não é relacionada ao decréscimo da massa molar do PBSA, pois esta não foi influenciada pelas condições de processamento. Este resultado corrobora com a hipótese de que a lignina reduz a densidade de emaranhamentos e aumenta o volume livre do sistema, produzindo um efeito similar à lubrificação [7], que ocorre com maior intensidade nas amostras processadas na condição 150/150, na qual a dispersão de lignina foi superior.

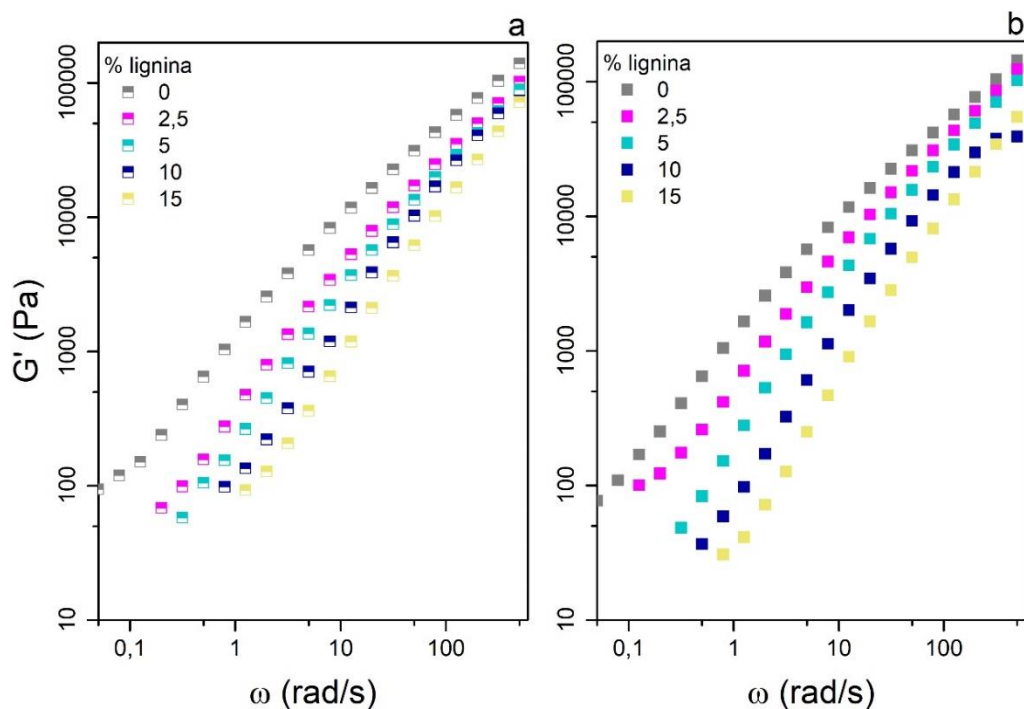


Figura 5.13: Módulo de armazenamento (G') por frequência (ω) dos filmes PBSA/lignina processados a a) 130/100 e b) 150/150.

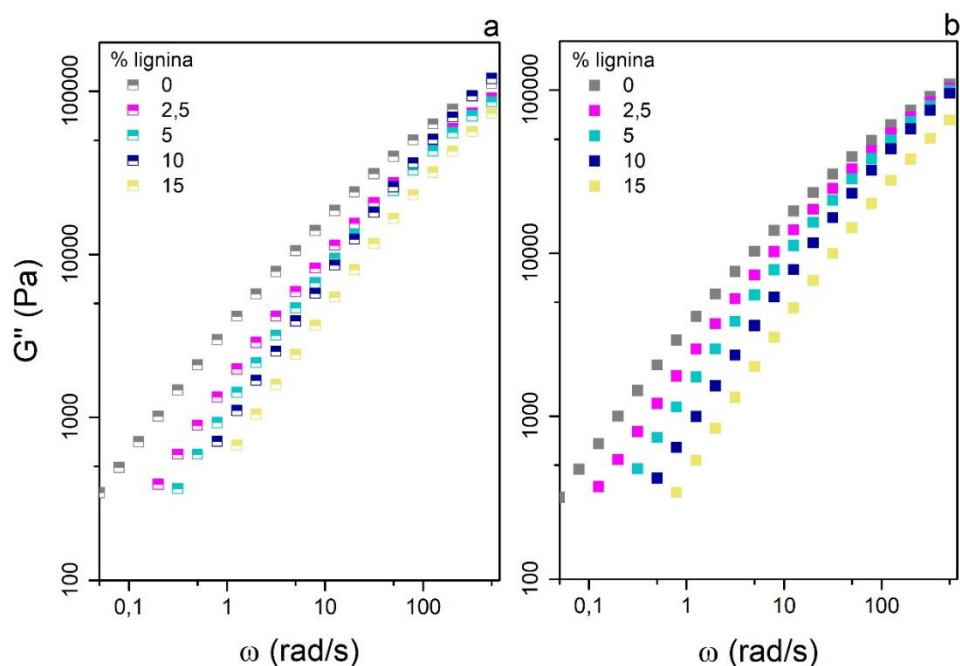


Figura 5.14: Módulo de perda (G'') por frequência (ω) dos filmes PBSA/lignina processados a a) 130/100 e b) 150/150.

Estudos anteriores já apresentaram indícios da ação lubrificante da lignina, quando incorporada em polímeros, a partir de resultados de reologia em regime oscilatório. A publicação de Yang e Zhong [100] apresenta resultados que indicam que a incorporação de lignosulfonato de sódio modificado com anidrido maleico (em concentrações de 5 a 30% em massa) reduz interações e/ou emaranhamentos moleculares no PBAT, agindo como um lubrificante em concentrações mássicas de até 15% de lignina, de modo a reduzir os módulos de armazenamento (G') e perda (G''). No entanto, com a adição de maiores teores de lignina (20%), G' e G'' tendem a aumentar. Resultados similares foram obtidos com a incorporação de lignina Soda (a concentrações mássicas de 10 a 90%) em PHB por Mousavion *et al.* [89]. Estes estudos, no entanto, não consideraram a influência da lignina na massa molar dos polímeros e dos métodos/parâmetros de processamento.

Estas suposições são reforçadas, ainda, pela inclinação de G' na região terminal (baixas frequências), cujos valores foram calculados por regressão linear no software OriginPro 2016 e são apresentados na Tabela 5.5. A região

terminal é tipicamente caracterizada pela inclinação de G' (ω) igual a dois na escala log ($G' \sim \omega^2$) para polímeros lineares com distribuição de massa molar estreita [125,138]. Percebe-se que o PBSA puro exibe a inclinação de G' igual a 1 na zona terminal para as duas condições de processo, muito provavelmente, por ser um copolímero e ter uma distribuição de massa molar mais larga (PDI = 2,2 para ambos os processamentos) [7]. A inclinação de G' aumenta com o teor de lignina para ambos os processamentos. Para materiais com comportamento puramente elástico, a inclinação de G' na zona terminal é zero (pseudo-sólidos). Tanto o aumento da inclinação como a redução dos valores absolutos de G' indicam a formação de estruturas menos emaranhadas e maior mobilidade molecular [138,139]. Novamente, esta tendência é mais intensa no caso dos filmes processados na condição 150/150, mesmo com os mesmos níveis de degradação que aqueles processados em 130/100.

Tabela 5.5: Inclinação de G' (ω) na região terminal.

Inclinação de G' na zona terminal					
% lignina	0	2,5	5	10	15
130/100	1,01	1,10	1,07	1,11	1,21
150/150	0,99	1,01	1,29	1,30	1,38

O aumento de volume livre e redução da viscoelasticidade, no entanto, podem ser indicativos de que as interações intermoleculares entre os componentes são de intensidade fraca. É importante frisar que este comportamento foi verificado a temperatura de 110°C, em que o PBSA se encontra fundido. A agitação das moléculas poliméricas nesta condição pode contribuir para a redução da intensidade das interações físico-químicas entre as moléculas de lignina e PBSA. Para avaliar a morfologia e interações dos filmes PBSA/lignina no estado sólido, foram utilizadas as técnicas de MEV, AFM e DMTA, cujos resultados são apresentados nas próximas seções.

5.3.3.1 Avaliação da dispersão, interfase e propriedades nanomecânicas dos filmes PBSA/lignina por microscopia de força atômica (AFM)

Imagens das superfícies dos filmes processados a 150/150 com até 10% de lignina foram obtidas por AFM.

A morfologia da superfície dos filmes é revelada pelas suas propriedades nanomecânicas devido à diferença de módulo entre a fase polimérica e a fase dispersa de lignina. A Figura 5.15 mostra imagens da distribuição de módulo para cada uma das amostras de 5x5 e 3x3 μm^2 de área, junto à topologia da região correspondente da imagem de 3x3 μm^2 .

As amostras semicristalinas de PBSA são caracterizadas pela presença de esferulitos e pela morfologia de shish-kebab, formada pela orientação imposta durante o processamento [120]. A fase amorfa do PBSA é representada pelas regiões de cor marrom escura nas figuras e caracterizada por um módulo de elasticidade menor, de 166 ± 20 MPa, enquanto a fase cristalina possui a cor amarela nas imagens e módulo de elasticidade de 235 ± 30 MPa. Estes valores estão de acordo com a especificação do fabricante [49] e resultados encontrados na literatura [140,141].

Com a adição de lignina, percebe-se que a morfologia do PBSA se torna predominantemente esferulítica e os shish-kebabs já não foram observados nas imagens obtidas. A redução do tempo de relaxação e o aumento de volume livre do sistema, induzidos pela presença de lignina (como apontado pelas análises reológicas), podem permitir maior relaxação das moléculas orientadas na saída da matriz da extrusora, dificultando a formação dos shish-kebabs.

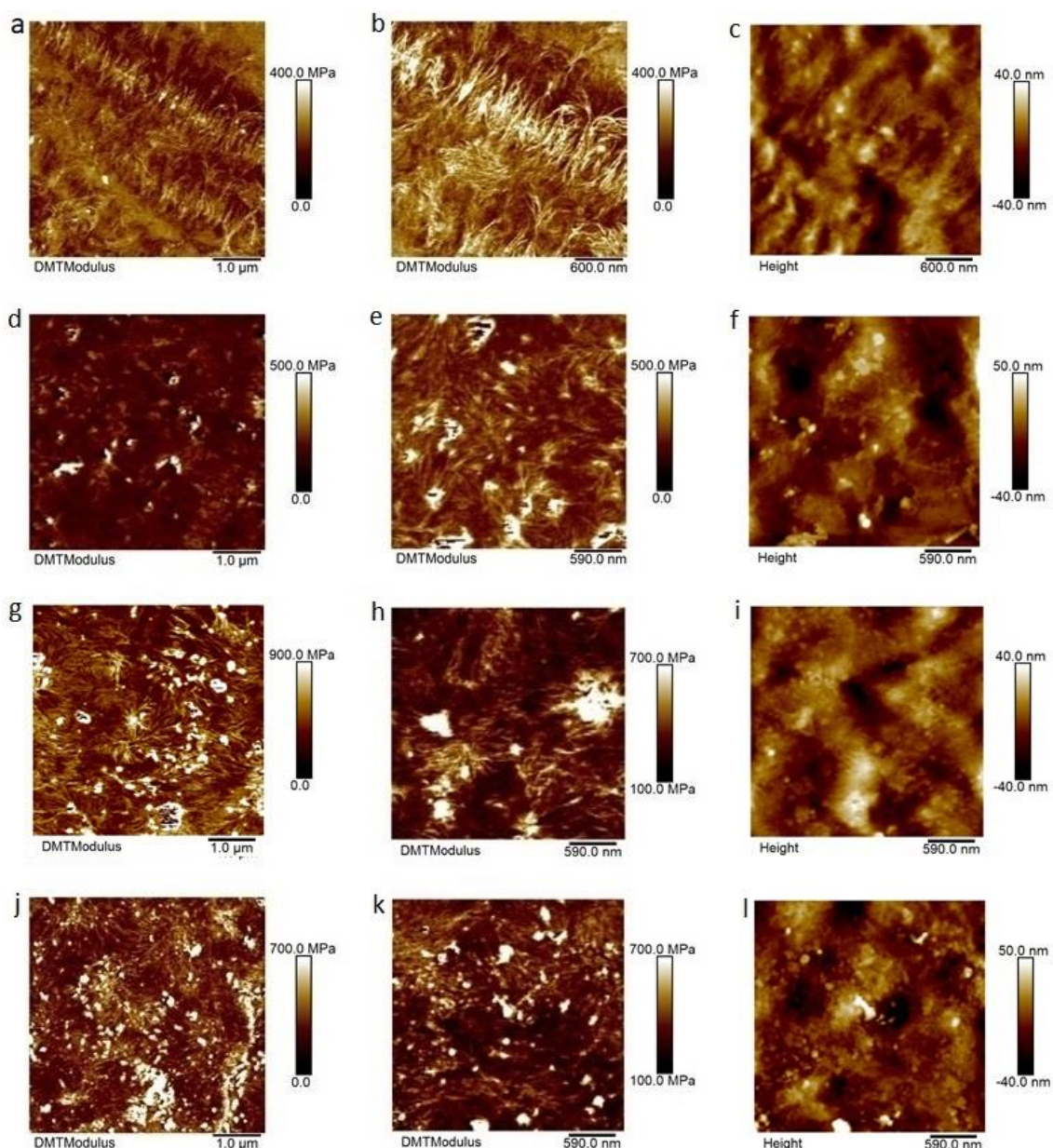


Figura 5.15: Imagens de AFM obtidas pela distribuição de módulo (esquerda e centro) e topologia (direita) dos filmes com teores nominais de lignina de 0% (a, b, c), 2,5% (d, e, f), 5% (g, h, i) e 10% (j, k, l) processados na condição 150/150.

As partículas de lignina correspondem às regiões de cor branca, correspondendo aos maiores valores de módulo de elasticidade. O módulo elástico medido nestas regiões varia entre 500 MPa e 1 GPa, tendo uma média de 785 ± 250 MPa. Resultados experimentais e cálculos teóricos publicados na literatura relatam que a lignina possui um módulo de elasticidade de entre 2,3 a 4,6 GPa [142–144]. Esta variação pode ser atribuída ao fato de as partículas de

lignina estarem recobertas pela matriz de PBSA e, por consequência, o módulo da lignina medido pela ponta do AFM é subestimado.

Tabela 5.6: Dados da distribuição de tamanho de partículas calculadas a partir das imagens de AFM.

% lignina	Diâmetro (nm)				Total de partículas
	Média	Desvio padrão	Máximo	Mínimo	
2,5%	84	64	631	44	251
5%	64	115	1255	22	308
10%	69	62	804	44	314

A distribuição de tamanho das regiões associadas à lignina foi analisada com o software Nanoscope Analysis 1.5 com imagens de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de cada amostra. Os resultados são apresentados na Tabela 5.6 e pelo histograma da Figura 5.16.

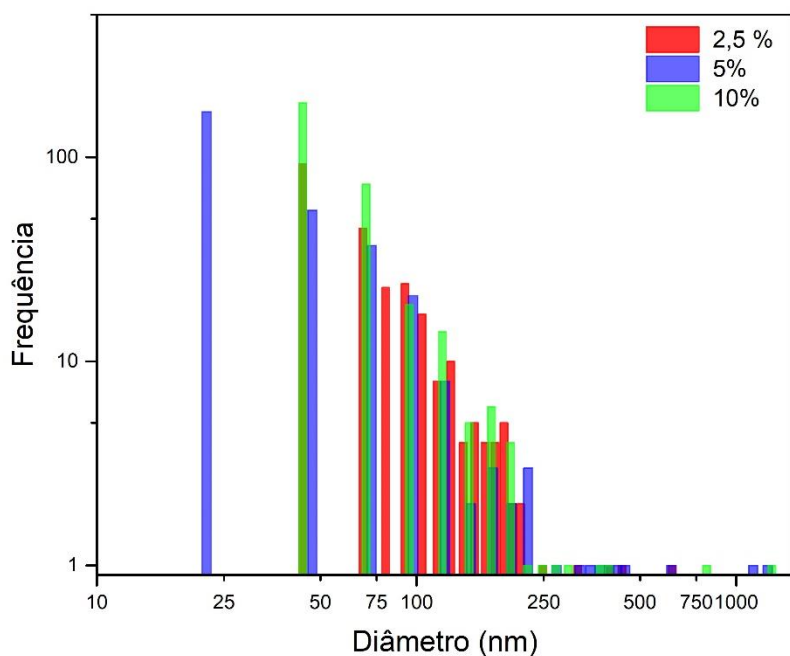


Figura 5.16: Distribuição de tamanho de partículas calculadas a partir das imagens de AFM.

Os diâmetros médios das partículas de lignina não foram significativamente diferentes entre uma amostra e outra, dentro da escala nanométrica de observação. Todas amostras apresentam uma grande amplitude de diâmetro das partículas de lignina, variando de 22 nm até aglomerados de em torno de 1 μ m. As amostras com 5 e 10% de lignina apresentam regiões de diâmetro superior a 700 nm, enquanto os valores para a amostra com 2,5% são inferiores a 630 nm.

Tabela 5.7: Módulo elástico médio do PBSA e da lignina em cada amostra, calculados a partir das imagens de AFM.

	Módulo (MPa)	
	PBSA	Lignina
PBSA	210 \pm 30	-
PBSA+2,5%	235 \pm 65	680 \pm 340
PBSA+5%	345 \pm 50	915 \pm 100
PBSA+10%	290 \pm 45	725 \pm 150

A Tabela 5.7 apresenta os módulos de elasticidade médios de cada fase, calculados a partir de quatro imagens de cada amostra. O módulo da fase de PPSA tende a aumentar com a adição de lignina. A amostra com 10% de lignina apresenta maior valor de módulo de elasticidade médio em comparação ao PPSA puro, mas não em relação às concentrações nominais de 2,5 e 5% de lignina. Isto pode decorrer da heterogeneidade da dispersão de lignina nas imagens obtidas: o teor de lignina calculado por razão de área foi próximo ao esperado em somente uma imagem (9,3%) enquanto que para as demais estava significativamente abaixo (1,2; 1,3 e 3,5%). O aumento de módulo de elasticidade da fase de PPSA pode ser consequência da influência da lignina na mobilidade das moléculas poliméricas ou de um aumento da cristalinidade do PPSA induzida pela incorporação de lignina.

A distribuição da espessura das lamelas cristalinas foi obtida por meio de análises da variação de módulo de elasticidade em seções transversais das lamelas visíveis nas imagens de AFM. Foram realizadas com 50 medidas para cada formulação. Os resultados são apresentados na Figura 5.17, na qual os pontos marcados por um quadrado dentro dos *boxplots* representam as médias

e as linhas, as medianas. Verifica-se que não houve alteração significativa na espessura das lamelas com a adição de lignina. O tempo de estoque das amostras em temperatura ambiente (acima da T_g do PBSA), provavelmente permitiu a cristalização do PBSA para todas as formulações.

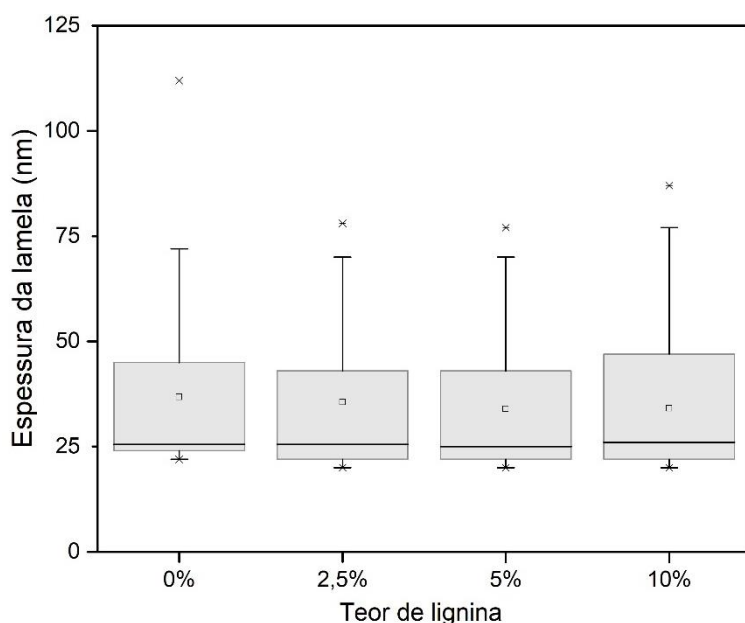


Figura 5.17: Distribuições de espessura de lamela, medidas a partir das imagens de AFM, para cada uma das amostras.

O aumento do módulo da fase de PBSA, portanto, deve ter ocorrido devido à presença de partículas não visíveis com a resolução das imagens (menores que 20 nm) ou à presença de interações da lignina com as cadeias de PBSA, que restringem a mobilidade e deformação das mesmas no estado sólido.

O histograma apresentado na Figura 5.18 mostra a distribuição de módulo global das imagens mais representativas para cada composição (considerou-se a composição calculada por razão de área). As distribuições são unimodais e apresentam crescente obliquidade e deslocamento da curva para maiores valores com o aumento do teor de lignina, expressando o aumento do módulo dos filmes devido à contribuição da lignina adicionada ao PBSA. Isto é coerente com o aumento da fase rígida de lignina em cada amostra e da influência da lignina na rigidez compostos poliméricos [14,15,59,77]. No entanto, curvas bimodais seriam esperadas para sistemas bifásicos, com duas populações

distintas, cada uma referente um dos componentes [145–147]. Isto seria esperado, especialmente, para sistemas com componentes que possuem comportamentos mecânicos significativamente distintos, como é o caso do PBSA e da lignina.

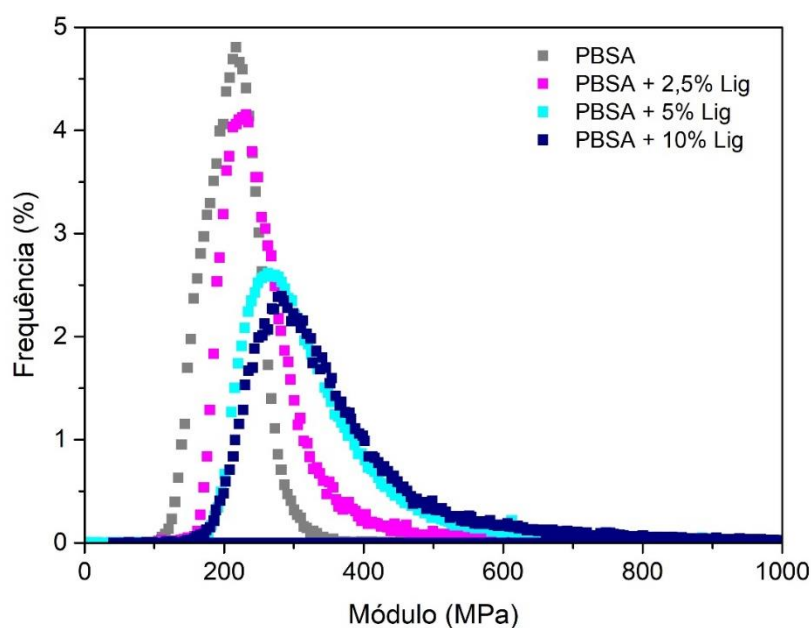


Figura 5.18: Distribuição de módulo elástico calculada a partir das análises AFM para cada uma das amostras.

Para avaliar as regiões de interfase lignina-PBSA, foram produzidas imagens com maior aproximação ($2,3 \times 2,3 \mu\text{m}^2$ de área) das amostras com concentrações de 2,5, 5 e 10%. Na Figura 5.19, estas imagens são apresentadas na coluna do meio, com a respectiva topografia à direita, e à esquerda, as imagens de distribuição de módulo com a aplicação de uma escala de cores que permite maior contraste entre diferentes valores de módulo de elasticidade.

Com a nova escala de cores, é possível observar que existem regiões de módulo intermediário (regiões azuis e verdes) em volta das regiões de partículas de lignina maiores (brancas e amarelas) e, também, dispersas em outras regiões das imagens na forma de partículas de tamanho reduzido e, por vezes, morfologia alongada, que em uma primeira análise (na escala de cor branco-marrom) não foram detectadas. O gradiente de módulo observado em torno das partículas maiores de lignina pode indicar a presença de regiões de interfase,

nas quais ocorreria a interação e interdifusão das moléculas de PBSA e lignina. Além disso, a formação de uma fase com módulo de elasticidade de magnitude intermediária pode ser interpretada como indício de miscibilidade parcial do sistema [148].

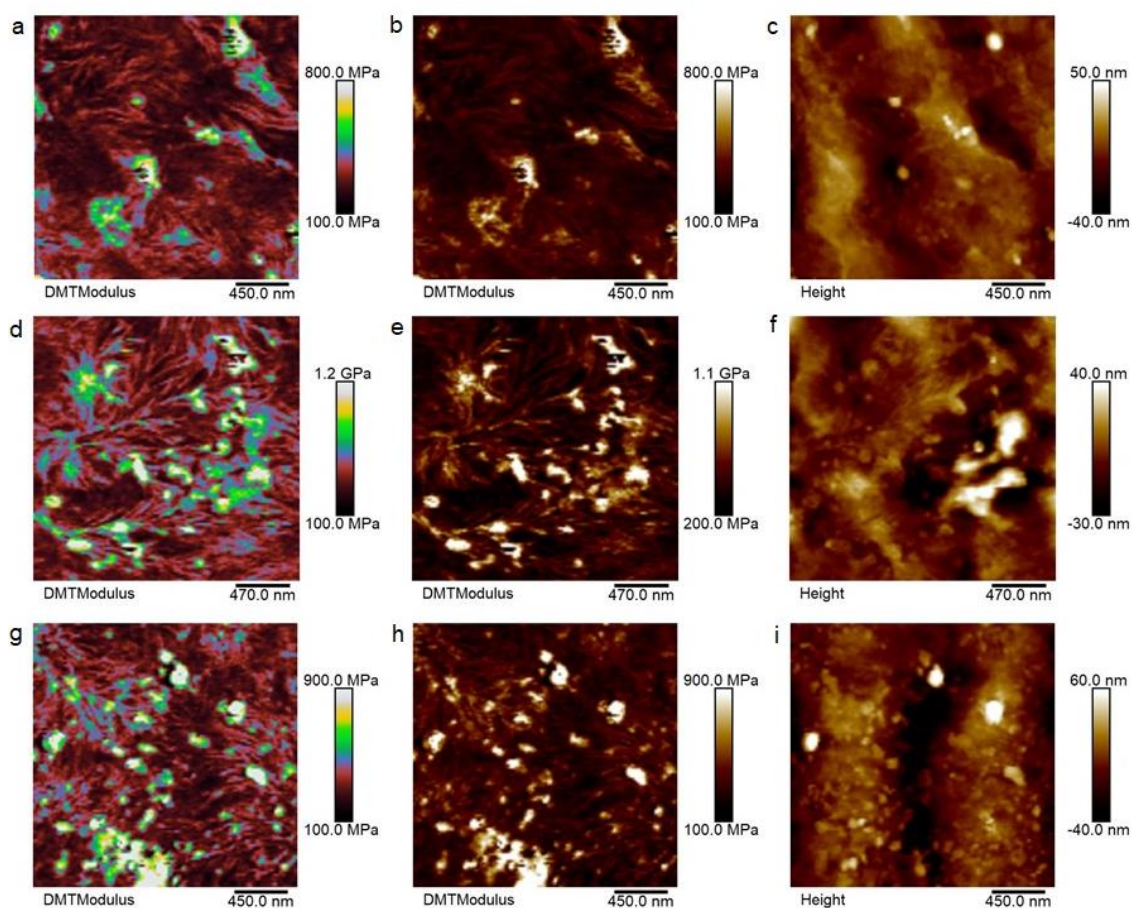


Figura 5.19: Imagens AFM dos filmes PBSA/lignina processados na condição 150/150 nas composições 2,5% (a, b, c), 5% (d, e, f) e 10% (g, h, i). As imagens obtidas pela medida de módulo elástico são apresentadas com duas escalas de cores (colunas da esquerda e centro) e suas respectivas topologias (direita).

O AFM pode, também, ser utilizado como ferramenta de análise da espessura da interfase [146,149,150], neste caso, a espessura foi determinada pela região de transição do módulo de elasticidade ao longo de seções transversais traçadas entre a fase de lignina e a de PBSA. A Figura 5.20 exemplifica o procedimento de determinação da espessura da interfase, onde o

a linha branca corresponde à seção transversal utilizada para obtenção do perfil do módulo elástico mostrado no gráfico à direita, e os pontos vermelhos nas imagens correspondem às linhas verticais tracejadas no perfil, ambos representam o início e fim da interfase. Foram realizadas 60 medidas para cada amostra.

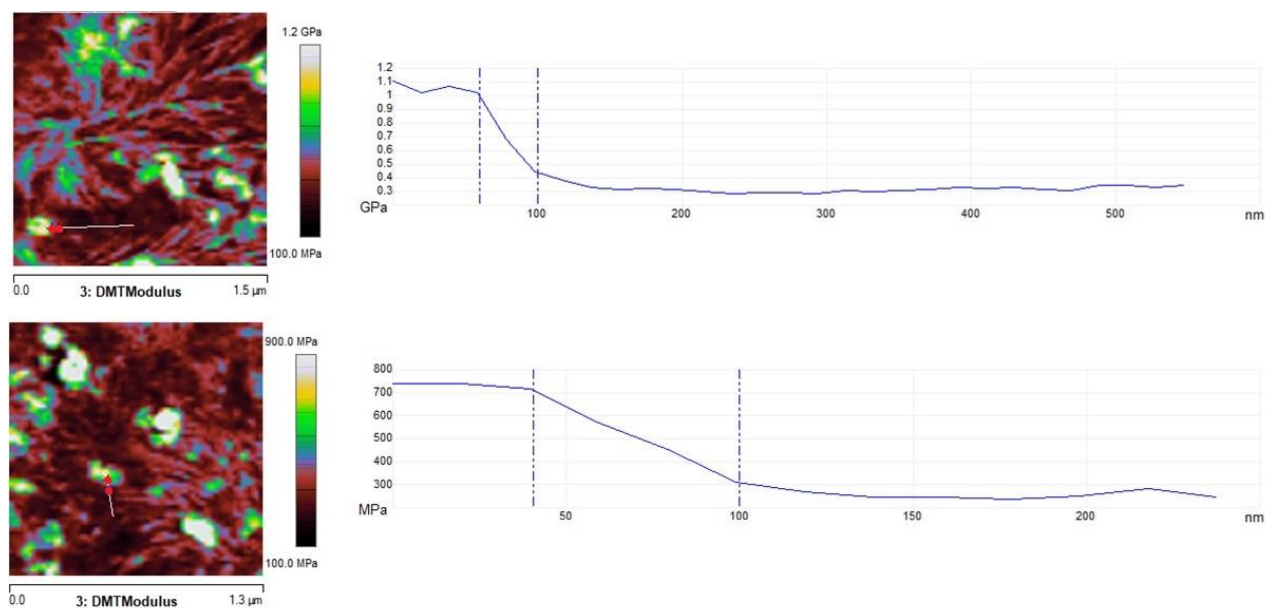


Figura 5.20: Exemplo de determinação da espessura da interfase, seus limites são indicados pelos pontos vermelhos na imagem e linhas tracejadas no perfil de módulo elástico.

A Figura 5.20 mostra as distribuições da espessura da interfase nos filmes com lignina. Percebe-se que não houve diferença significativa na espessura da interfase entre amostras com diferentes teores de lignina, todas elas apresentam uma espessura média da interfase de cerca de 55 nm. Este valor pode ser considerado bastante expressivo, considerando que está pouco abaixo do diâmetro médio das partículas de lignina (que variaram de 64 a 84 nm) e chega a ser maior que o tamanho das partículas menores (de 22 a 47 nm). Além disso, é coerente com resultados relatados na literatura para a interfase de blendas medidas com auxílio do AFM e se encontra próximo de valores obtidos para blendas compatibilizadas. Megevan e colaboradores [146] verificaram uma interfase de 63 nm em um sistema PLA/PBAT 80/20 (em massa, m/m)

compatibilizada com um líquido iônico, enquanto a blenda não compatibilizada exibiu interfase com 43 nm de espessura. No trabalho de Wang e coautores [149], uma interfase de 48 nm foi observada para blendas de elastômero de poliolefina grafitizado com anidrido maleico (POE-g-MAH)/poliamida (PA6) 80/20 m/m. Além disso, os valores obtidos para a interfase dos filmes PBSA/lignina foram superiores àqueles verificados para blendas não compatibilizadas (PLA/PBAT 80/20 [146] e PLA/PCL 80/20 [151], proporções mássicas) e nanocompósitos de PVOH/PAA (poli(ácido acrílico)) e nanocristais de celulose [150]. No caso da lignina, suas moléculas de menores massas molares podem ser mais facilmente difundidas na massa polimérica, criando uma interfase de espessura mais elevada.

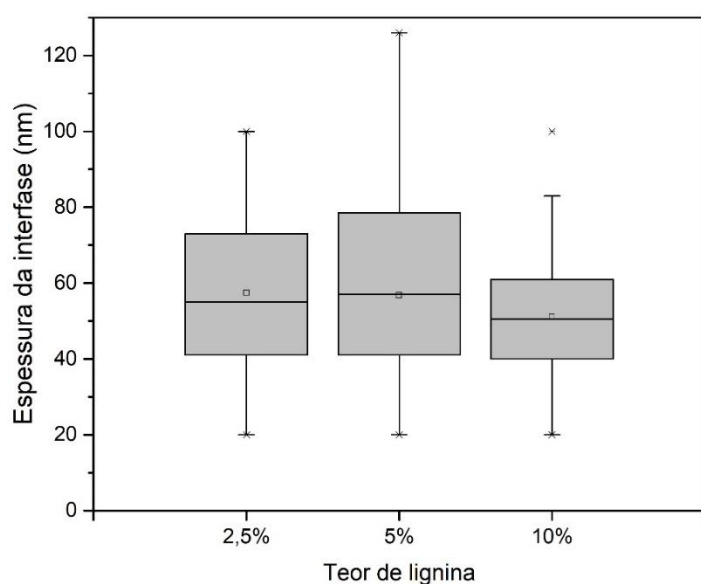


Figura 5.21: Distribuições de espessura da interfase nos filmes PBSA/lignina.

Em blendas poliméricas e nanocompósitos, a determinação da fronteira entre partícula e matriz é normalmente bem definida [146,150]. Porém, no caso dos filmes PBSA/lignina avaliados, nem sempre foi possível definir a transição entre o domínio da fase de lignina e a matriz, devido à presença de gradientes contínuos de módulo ao longo da seção transversal da partícula de interesse, como é exemplificado na Figura 5.22. Neste caso, os pontos vermelhos indicam os limites da partícula observados pelo esquema de cores da imagem, e suas posições correspondentes no perfil de módulo são representadas pelas linhas

verticais tracejadas. Percebe-se que os limites das partículas de lignina determinadas visualmente não correspondem ao comportamento do módulo de elasticidade ao longo da seção transversal (linha branca na imagem AFM). A presença destes gradientes contínuos no perfil de módulo de elasticidade e a dificuldade de se determinar a fronteira partícula-polímero corroboram com a hipótese de miscibilidade parcial nos compostos PBSA/lignina analisados e podem ser a razão das distribuições unimodais de módulo de elasticidade.

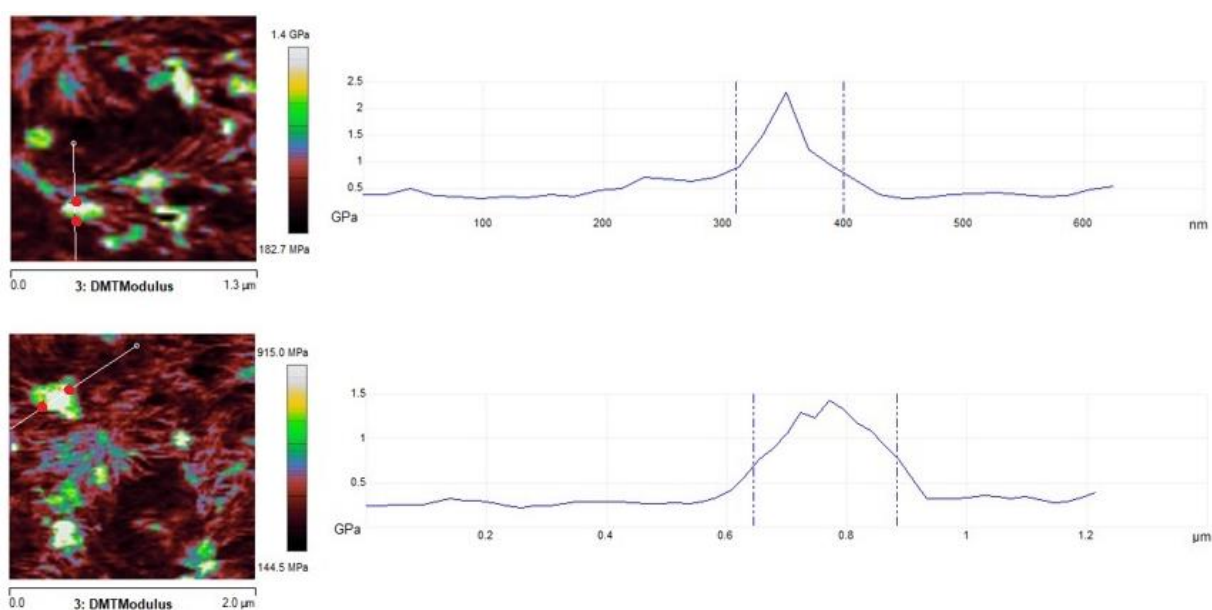


Figura 5.22: Exemplos de casos em que a determinação da espessura da interfase foi impossibilitada. Os limites da partícula são indicados pelos pontos vermelhos na imagem, correspondentes às linhas tracejadas no perfil de módulo elástico.

5.3.3.2 Análise da dispersão e compatibilidade dos filmes PBSA/lignina por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a dispersão de lignina nos filmes, amostras selecionadas (filmes processados a 150/150 com 0, 2,5 e 10%) tiveram suas superfícies de fratura criogênica avaliadas por MEV e a lignina pura (em pó) também foi analisada. As micrografias obtidas são mostradas na Figura 5.23. Com a adição de lignina (Figuras 5.23b e c), a superfície fraturada dos filmes parece adquirir

certa rugosidade, no entanto, não é possível identificar contornos de fase da lignina. A presença de aglomerados de mais de 1 μm foi verificada por AFM e, portanto, deveriam ser visualizados nas imagens de MEV. Pode-se inferir que devido à presença de regiões de interfase, a fratura criogênica não ocorreu nas zonas interfaciais, indicando compatibilidade e adesão entre as fases de PBSA e lignina.

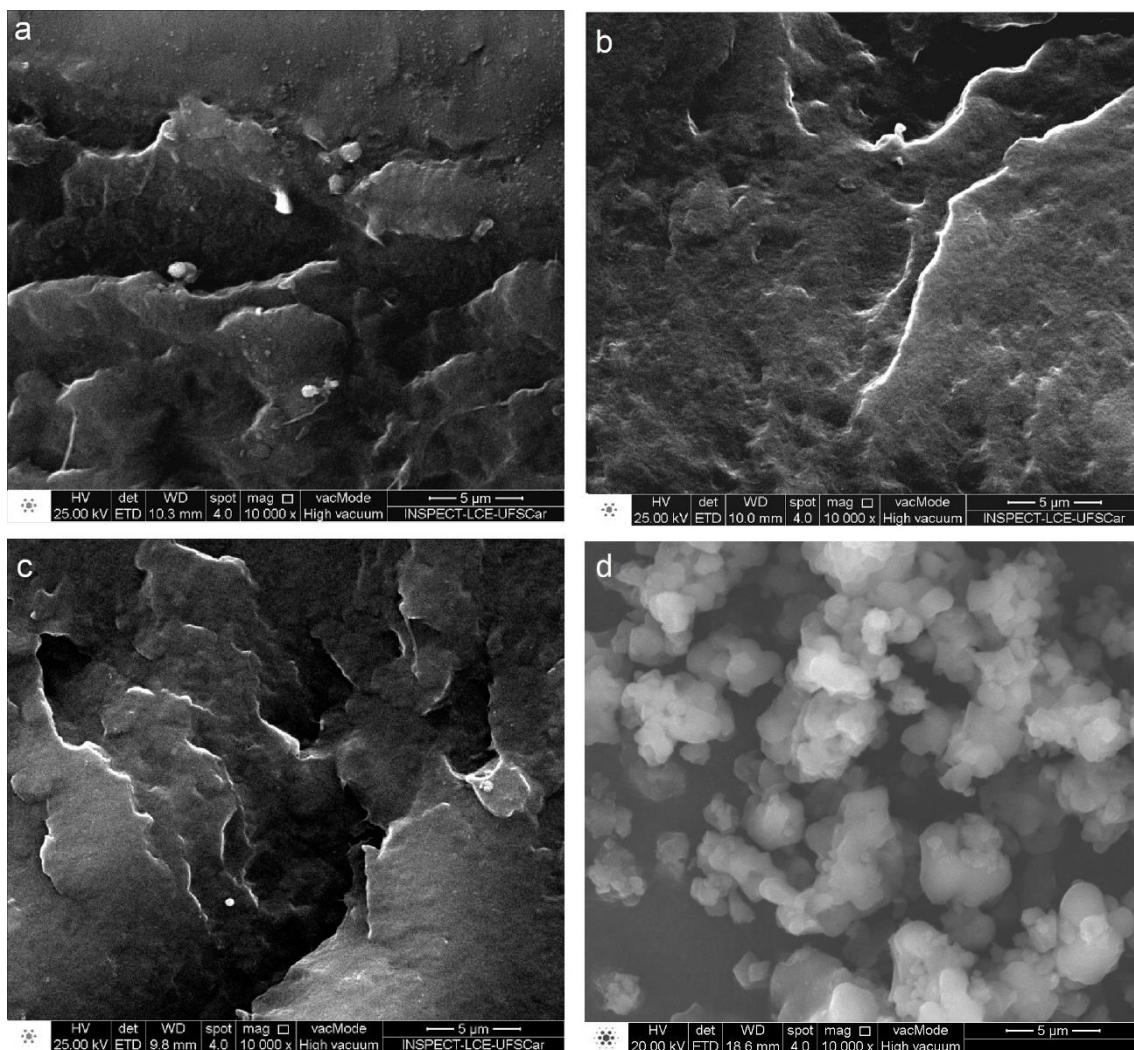


Figura 5.23: Imagens de MEV das amostras a)150/150/0, b)150/150/2,5, c) 150/150/10 e d) da lignina pura.

Na Figura 5.23d pode-se verificar que lignina apresenta um formato aproximadamente globular e tamanhos de partículas variados. Pode-se perceber

que o tamanho da lignina foi significativamente reduzido nos filmes processados, como observado por AFM.

Para que a análise comparativa da morfologia em função do processamento e do teor de lignina por MEV seja possível, métodos de extração da lignina com solventes devem ser desenvolvidos. Algumas tentativas foram feitas com acetona e solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 M. Os resultados podem ser consultados no Apêndice A.

5.3.4 Avaliação das interações no estado sólido e miscibilidade nos filmes PBSA/lignina por análises termodinâmico-mecânicas (DMTA)

As análises termodinâmico-mecânicas (DMTA) são frequentemente utilizadas na caracterização de blendas poliméricas, pois devido à sua maior sensibilidade em comparação ao DSC, a mesma permite a detecção da(s) T_g (s) e outras relaxações do sistema com maior precisão e confiabilidade [95,152]. Como mencionado anteriormente, a presença de uma única T_g indica que o sistema é miscível, enquanto que a observação de T_g 's distintas reflete imiscibilidade. No caso de estados intermediários, em que há mútua interação entre as fases e são frequentemente referidos como sistemas parcialmente miscíveis, espera-se observar T_g 's distintas, mas que sejam deslocadas para valores intermediários entre aqueles referentes aos materiais puros [153]. Além disso, a mudança ou constância da T_g do polímero é amplamente utilizada para a verificação da presença ou ausência de interações intermoleculares compostos poliméricos com lignina [27,59,115]

A T_g do PBSA nos filmes foi determinada pela temperatura em que ocorre o ponto máximo no pico da curva de $\tan(\delta)$ [152]. Tais curvas são apresentadas na Figura 5.24 e os valores de T_g são apresentados na Tabela 5.8. Observa-se um pico na curva de $\tan(\delta)$ com máximo variando entre -40 e -20°C, correspondendo à T_g do PBSA. O deslocamento da T_g do polímero com a concentração de lignina reflete uma influência da mesma sobre a mobilidade das cadeias de PBSA na fase amorfa do estado sólido, indicando a presença de interações intermoleculares entre os componentes nas regiões de interfase [27,59,154].

Um aumento de 20° C foi observado entre o PBSA puro e a concentração nominal máxima de lignina, de 15%. Este valor é superior àqueles encontrados na literatura para teores de lignina similares ou superiores em PBS [15,77,113], PCL [115], PBAT [14] e outros polímeros [59]. Tal influência indica que a mistura de PBSA e lignina, sob as condições de processamento utilizadas, proporcionaram interações intermoleculares bastante significativas.

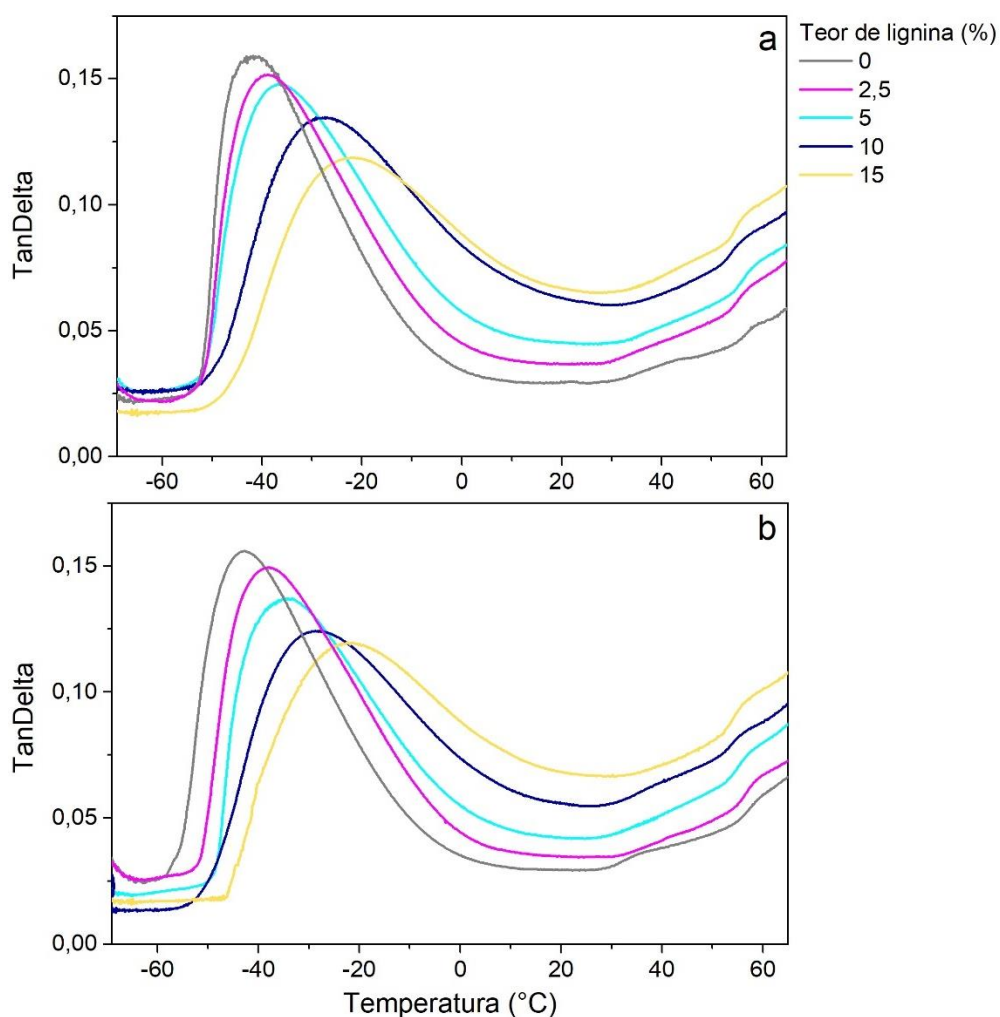


Figura 5.24: Curvas de $\tan(\delta)$ por temperatura dos filmes PBSA e PBSA/lignina processados nas condições a)130/100 e b)150/150.

Não foram observadas diferenças significativas no deslocamento da T_g do PBSA em função da mudança nos parâmetros de processamento. A condição 150/150 promoveu melhor dispersão da lignina, mas a intensidade das interações da mesma com o polímero pode não ter sido alterada.

Tabela 5.8: Valores de T_g do PBSA nos filmes determinadas por DMTA.

% lignina	0	2,5	5	10	15
130/100 (°C)	-41,9	-39,3	-36,6	-26,9	-21,6
150/150 (°C)	-42,9	-38,8	-34,5	-29,1	-22,2

Observa-se, também, uma redução na intensidade do pico de relaxação referente à T_g do PBSA. Sabe-se que a altura do pico é proporcional à fração volumétrica do componente a sofrer a transição em questão [152]. Portanto, é coerente que a intensidade do pico seja reduzida com a incorporação de lignina e consequente redução da fração volumétrica de PBSA.

Para a confirmação a hipótese de miscibilidade parcial, seria necessária a verificação de deslocamento da T_g lignina na direção da T_g do PBSA (deslocamento para menores valores). No entanto, sua detecção não foi possível pela técnica experimental. A T_g da lignina determinada por DSC foi de 124°C e a fusão do PBSA tem início em aproximadamente 70°C, impossibilitando a realização da análise em temperaturas mais elevadas devido à fusão dos corpos de prova. No trabalho de Torrezan [155], com compostos de PBAT e lignina Kraft, foi possível visualizar a T_g da lignina somente em concentrações de 30% de lignina em massa ou mais, nestas situações, o deslocamento da T_g foi grande o suficiente para que fosse observada na faixa de temperaturas permitida pela técnica.

A propriedade $\tan(\delta)$ corresponde à razão entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E'), que são, respectivamente, medidas da componente elástica (energia elástica armazenada) e viscosa (energia dissipada na forma de calor devido ao atrito entre moléculas) do material viscoelástico em resposta à deformação oscilatória [156]. Por conta disso, $\tan(\delta)$ é chamado também de fator de amortecimento do material [152]. É interessante notar que, após a transição vítrea do PBSA, a magnitude de $\tan(\delta)$ torna-se superior com maiores teores de lignina. Um aumento nos valores de $\tan(\delta)$ expressa um aumento na componente viscosa em relação à componente elástica dos materiais. Portanto, pode-se dizer que, em temperaturas acima da T_g do PBSA,

a adição de lignina aumenta a dissipação de energia de maneira viscosa, que ocorre devido ao atrito gerado pela movimentação relativa entre as cadeias poliméricas entre si e em relação às partículas de lignina [156,157].

Após a transição vítrea, o valor de $\tan(\delta)$ tem um aumento a partir de aproximadamente 30°C para todas as amostras, que se estende até a temperatura máxima de ensaio, de 65°C. O mesmo comportamento de $\tan(\delta)$ foi verificado em trabalhos de Liminana e colaboradores com um PBSA comercial de outro fabricante [154,157]. A sensibilidade da técnica de DMTA permite a observação de transições associadas à fase cristalina de polímeros semi-cristalinos. Este aumento de $\tan(\delta)$ pode, portanto, ser referente à fusão de cristais instáveis do PBSA, que sofrem recristalização antes da fusão definitiva do polímero (em torno de 85°C) [152].

A Figura 5.25 apresenta a curva de E' dos filmes de PBSA puro e PBSA/lignina processados nas duas condições de extrusão. Com o aumento no teor de lignina, E' tem seus valores elevados para ambas as condições de processamento. Portanto, a presença de lignina provocou, também, um aumento da componente elástica do material. Devido à dualidade partícula-macromolécula da lignina, seu comportamento tende ao de partícula rígida nos filmes no estado sólido e atua como reforço, aumentando a viscoelasticidade do material, enquanto no estado fundido, provoca o efeito oposto e aumenta o volume livre do sistema (como visto pelas análises de reologia). Neste caso, a temperatura provoca o amolecimento e relaxação da lignina e a redução na intensidade das interações lignina-PBSA.

A mudança de comportamento da lignina com a temperatura é corroborada pelo fato de que os valores de E' tendem a exibir menor variação com o teor de lignina. Isto pode ser consequência do início da relaxação das moléculas de lignina, reduzindo seu comportamento rígido e efeito de reforço mecânico observado até então. Por meio da técnica de DSC, foi verificado que a lignina pura passa pela transição vítrea na temperatura de 124°C, contudo, a relaxação de suas moléculas menores pode ocorrer a partir de cerca de 60°C (como discutido na análise térmica da lignina por DSC). Outros fatores podem antecipar a sua transição vítrea, como a presença de umidade, que plastifica a

lignina e reduz sua T_g [20] e a redução de massa molar da lignina com os processos de extrusão (verificada por SEC).

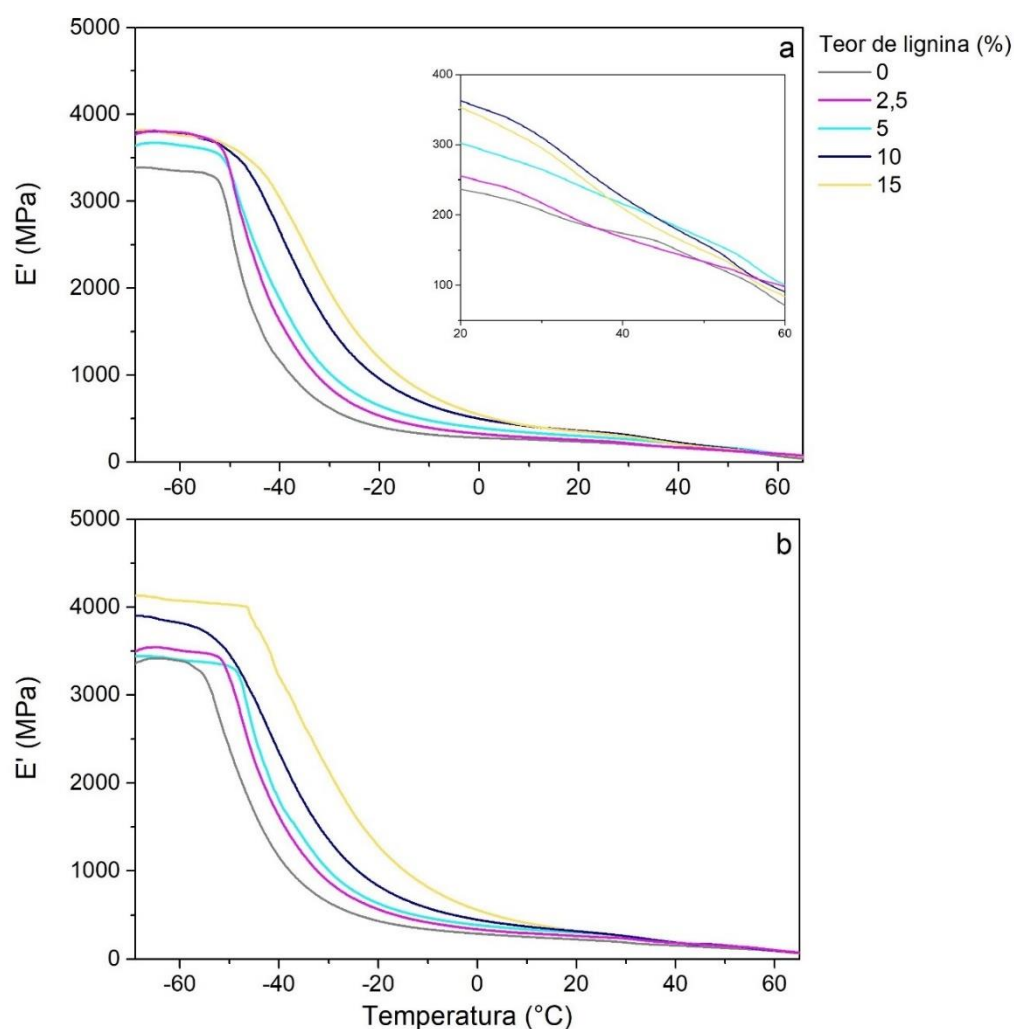


Figura 5.25: Curvas de E' por temperatura dos filmes PBSA/lignina processados na condição a) 130/100 e b) 150/150.

Outra evidência é que, a partir de cerca de 20°C , percebe-se que a inclinação de E' é reduzida com o aumento na concentração de lignina. Com isto, E' tende a reduzir mais intensamente (pois a inclinação é negativa em todos os casos), indicando uma possível inversão de comportamento de E' em função da composição com o aumento da temperatura. A figura 5.25a mostra um recorte aproximado da curva de E' por temperatura na região de 20 a 60°C , no qual é possível visualizar o comportamento descrito. A inclinação de E' nesta faixa de

temperatura foi calculada por regressão linear no software OriginPro 2016 e estes valores são apresentados na Tabela 5.9. Analisando os valores, percebe-se que a redução da inclinação de E' é mais intensa para o processamento 130/100, especialmente ao comparar as amostras com 10 e 15% de lignina. Provavelmente, isto ocorreu devido à maior quantidade de aglomerados e domínios de lignina, como consequência disto, mais sensível será E' ao comportamento da lignina e sua alteração com a temperatura.

Tabela 5.9: Inclinação da curva de E' por temperaturas na faixa de 20 a 60°C.

Inclinação de E' de 20 a 60°C					
% lignina	0	2,5	5	10	15
130/100	-3,9	-4,1	-5,0	-7,3	-7,0
150/150	-3,2	-4,0	-5,5	-5,4	-5,8

É válido ressaltar, também, que em menores temperaturas (abaixo de aproximadamente -30°C) as amostras processadas na condição 130/100 exibem aumento em E' na presença de lignina sem variação considerável com a concentração. Diferenças ligeiramente superiores podem ser observadas nos filmes com teor nominal de 10 e 15% de lignina processados na condição 150/150. Isto pode ser interpretado como reflexo da dispersão mais eficiente deste processamento, evidenciado principalmente pelas amostras com maior concentração nominal (10 e 15% de lignina).

Em suma, foi possível verificar a existência de miscibilidade parcial nos filmes PBSA/lignina, que fora indicada por imagens de AFM. No entanto, os resultados permitiram correlacionar os comportamentos distintos da lignina na matriz polimérica em função da temperatura, agindo como reforço em temperaturas menores e como lubrificante em temperaturas mais elevadas, como observado na avaliação do comportamento reológico dos compostos. Esta transição parece ter início em temperaturas próximas de 60°C, no entanto, não foi possível observar uma inversão de comportamento concretamente.

5.3.5 Avaliação das propriedades dos filmes PBSA/lignina

5.3.5.1 Avaliação do comportamento térmico dos filmes PBSA/lignina por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os filmes PBSA/lignina foram submetidos a análises DSC para avaliação de suas propriedades térmicas e a influência da lignina e das condições de processo nas mesmas. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 5.26.

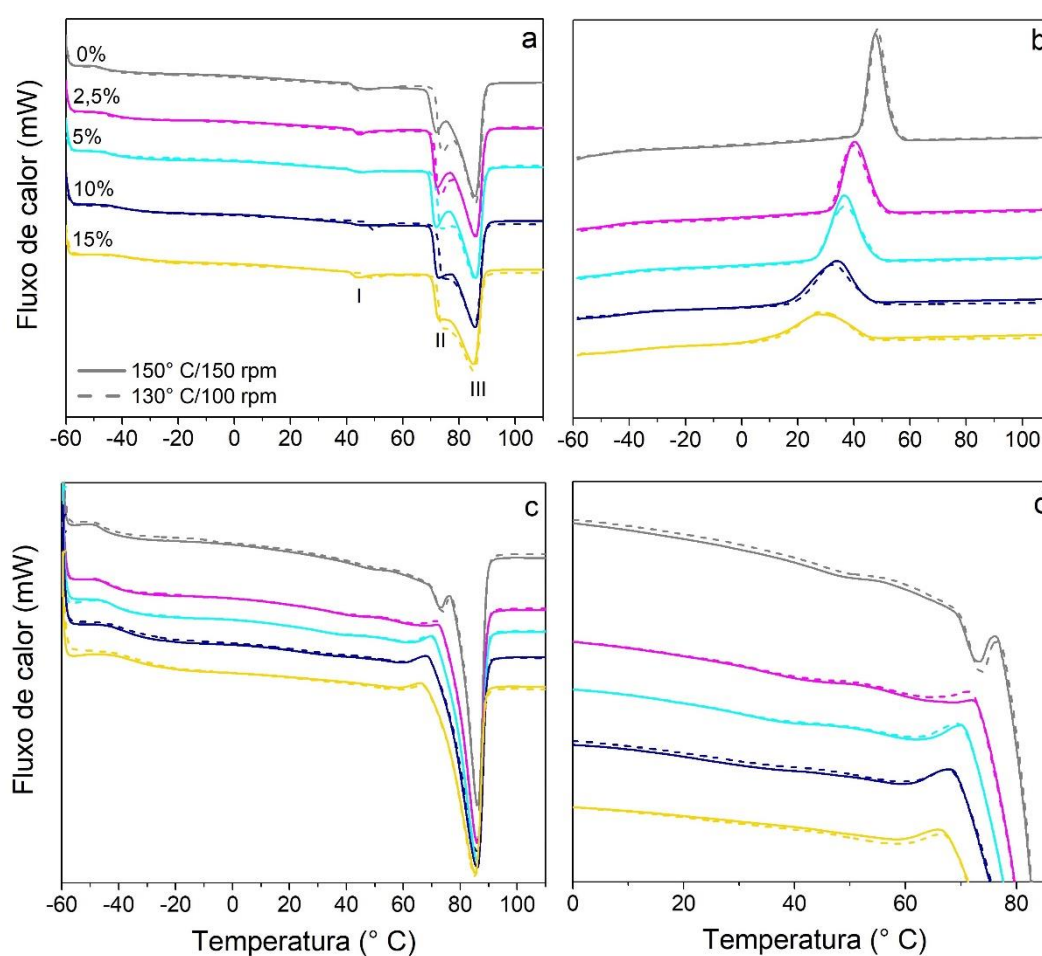


Figura 5.26: Curvas DSC obtidas para as amostras no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento, c) segundo aquecimento e d) aproximação da curva de segundo aquecimento na região dos picos I e II.

Percebe-se que a alteração dos parâmetros de processamento não influenciou significativamente o comportamento térmico do PBSA puro e de seus compostos com diferentes teores de lignina. No primeiro aquecimento, três picos

endotérmicos podem ser observados (indicados por I, II e III na Figura 5.26a). Trabalhos anteriores verificaram que isto ocorre devido ao comportamento de fusão-recristalização-fusão do PBSA, no qual cristais instáveis são fundidos nos picos I e II, posteriormente recristalizados, e têm sua fusão definitiva no pico III [153,158,159]. Isto corrobora com a relaxação dos cristais de PBSA abaixo de 65°C observada por DMTA. O pico I, mais discreto e em torno de 42°C, é associado à fusão de cristais secundários que são formados nas regiões interlamelares dos esferulitos após o encontro das frentes de crescimento. O pico II, por sua vez, corresponde à fusão de lamelas primárias formadas durante o crescimento esferulítico [158,160,161].

Tabela 5.10: Valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade médios calculados para o primeiro aquecimento.

Amostra	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
130/100/0	48,7 ± 2,6	44,2 ± 2,3
130/100/2,5	49,3 ± 1,9	45,9 ± 1,7
130/100/5	48,0 ± 1,3	45,7 ± 1,2
130/100/10	45,1 ± 2,7	45,4 ± 2,8
130/100/15	44,4 ± 0,6	47,4 ± 0,7
150/150/0	47,9 ± 3,9	43,4 ± 3,5
150/150/2,5	51,0 ± 0,8	47,4 ± 0,7
150/150/5	47,8 ± 0,4	45,7 ± 0,4
150/150/10	47,0 ± 5,6	47,3 ± 5,7
150/150/15	46,3 ± 1,5	49,4 ± 1,6
Valor-p		
Proc.	0,32907	0,30619
% lignina	0,2214	0,0529

No primeiro aquecimento, não há deslocamento na temperatura de nenhum dos três picos nem mesmo com a variação do conteúdo de lignina. Como já apontado pelas análises de AFM, o tempo de estoque das amostras em temperatura ambiente permitiu a cristalização do PBSA para todas as

formulações. Isto é confirmado pelos valores de entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (χ_c) calculados para o primeiro aquecimento, que são apresentados na Tabela 5.10. As análises estatísticas, ANOVA e teste de Tukey com nível de significância de 0,05, indicaram a ausência de diferenças significantes entre as médias dos dados apresentados.

No caso do pico III, é esperado que não ocorra deslocamento de temperatura de qualquer modo, uma vez que ele é referente à fusão de cristais recristalizados durante a análise [158,159]. Contudo, é possível notar uma ligeira mudança na região entre os picos II e III, de modo que a separação entre os mesmos aparenta ser reduzida. Se não há deslocamento da temperatura dos picos, pode-se concluir que alguma recristalização deve ter ocorrido nesta faixa de temperatura e foi reduzida com a adição de lignina.

A Tabela 5.11 sumariza as propriedades térmicas médias calculadas a partir das curvas DSC de resfriamento e segundo aquecimento, junto aos resultados das análises estatísticas ANOVA de um fator e teste de Tukey, ambas feitas com nível de significância de 0,05. A condição de processamento não foi utilizada como fator, pois a ausência de sua influência foi verificada estatisticamente em análise prévia.

Isto é confirmado pelas curvas de resfriamento (Figura 5.26b), na qual o pico de cristalização é deslocado para menores temperaturas e substancialmente alargado com o aumento na concentração de lignina, indicando que a mesma dificulta cristalização do PBSA [162]. Os valores de T_c apresentados na Tabela 5.11, exibem uma tendência de redução, embora nem todas as médias sejam significativamente diferentes pelas análises estatísticas. A presença de lignina deve interferir na mobilidade das moléculas de PBSA, dificultando a formação de núcleos estáveis e aumentando o super-resfriamento necessário.

A entalpia de cristalização das amostras (ΔH_c) também mostra uma tendência de redução, indicando a formação de cristais mais heterogêneos e imperfeitos. Porém, as análises estatísticas indicam poucas diferenças entre as médias de ΔH_c para a condição de extrusão 150/150 e nenhuma para a 130/100. É possível que a presença de lignina também dificulte o crescimento dos cristais,

obstruindo fisicamente suas frentes de crescimento [77,153]. É importante ressaltar que isto deve ocorrer mesmo com considerável degradação do PBSA processado na presença de lignina, que provoca o efeito inverso no comportamento de cristalização.

Tabela 5.11: Propriedades térmicas médias obtidas por DSC e resultados das análises ANOVA e teste de Tukey para os filmes PBSA/lignina.

Amostra	T_c (° C)	ΔH_c (J/g)	T_m (II) (° C)	ΔH_m (J/g)	T_g (° C)
130/100/0	49,1 ± 0,9 A	42,6 ± 2,5 -	73,8 ± 0,3 A	54,5 ± 2,4 A	-46,4 ± 0,3 A
130/100/2,5	40,6 ± 2,8 B C	42,4 ± 1,5 -	65,2 ± 4,7 B	51,5 ± 2,1 A	-44,1 ± 0,2 A B
130/100/5	37,6 ± 2,2 C	41,4 ± 1 -	63,9 ± 4,1 B	49,8 ± 0,6 A B	-40,1 ± 3,6 B C
130/100/10	32,6 ± 0,9 D	39,9 ± 4,9 -	60 ± 0,6 B	44,0 ± 3,5 B	-39,2 ± 0,7 C
130/100/15	27,7 ± 0,3 E	37,7 ± 1,9 -	57,9 ± 0,5 B	44,0 ± 2,2 B	-36,5 ± 1,6 C
Valor-p	2,95E-07	0,2403	3,81E-04	0,000857	3,70E-04
150/150/0	48,3 ± 0,9 A	41,1 ± 4,5 A	73,1 ± 0,6 A	53,9 ± 5,1 A	-46,3 ± 0,4 A
150/150/2,5	41,4 ± 3,2 A B	43,5 ± 0,5 A B	66,2 ± 4,5 A B	54,9 ± 0,8 A	-44,6 ± 0,2 A B
150/150/5	37,9 ± 3 B E	41,0 ± 0,8 B C	64,6 ± 4,7 A B	49,7 ± 0,3 A B	-42,3 ± 0,5 B C
150/150/10	36,3 ± 5,4 B C E	38,3 ± 4,4 B C	63,1 ± 6,1 A B	45,4 ± 4,2 B	-39,4 ± 1,9 C
150/150/15	29,0 ± 2,6 D E	36,1 ± 1,6 D C	58,4 ± 0,7 B	43,2 ± 1 B	-36,2 ± 1,7 D
Valor-p	4,86E-04	4,86E-04	1,44E-02	0,00266	7,01E-06

Os valores de T_g obtidos são coerentes com o comportamento observado nas análises DMTA, exceto pela menor variação devido à sensibilidade da técnica.

No segundo aquecimento, os picos I e II são significativamente reduzidos. O primeiro torna-se praticamente indistinguível e o segundo torna-se cada vez mais sutil com a adição de lignina, como pode ser visto nas Figuras 5.26c e d. Os valores mostrados na Tabela 5.11 mostram que há uma tendência de redução da temperatura de fusão do pico II (T_m (II)) com a adição de lignina (utilizado como parâmetro pois é referente à fusão das lamelas cristalinas). Esta

redução é maior entre o PBSA processado puro e na presença de lignina, mas a variação de T_m (II) com a concentração de lignina é menos significativa e estatisticamente inválida. A mesma ressalva deve ser colocada em relação aos valores de entalpia de fusão (ΔH_m) (calculados pela área total dos três picos), que mostram uma tendência de redução, apesar de poucas diferenças estatisticamente significativas. Estas observações corroboram com a restrição à cristalização imposta pela lignina, ocasionando a formação de cristais mais instáveis e heterogêneos na presença de lignina durante a cristalização [163].

Por conta da sobreposição de eventos no comportamento de fusão do PBSA, sua análise por DSC comum pode ser limitada em termos de precisão dos dados quantitativos. Para calcular a cristalinidade das amostras com maior nível de confiabilidade, seria necessário o emprego de outras técnicas experimentais, como DRX, DSC modulado, análises de DSC comum com altas taxas de resfriamento (de modo a evitar a recristalização), entre outras [164].

5.3.5.2 Avaliação da estrutura cristalina e cristalinidade dos filmes PBSA/lignina por difração de raios-x (DRX)

Para verificar a estrutura cristalina e cristalinidade do PBSA e seus compostos com lignina, algumas amostras foram selecionadas e submetidas a análises DRX. Como pode ser observado na Figura 5.27, todas as amostras apresentaram o mesmo padrão de difração, contendo picos localizados em 2θ igual a $19,5^\circ$ (correspondente ao plano cristalográfico 020), $21,8^\circ$ (021), $22,5^\circ$ (110) e $28,9^\circ$ (111) que corresponde à estrutura cristalina monoclinica do PBS [47,48,165]. Isto confirma que a lignina não altera a estrutura cristalina do PBSA e que os múltiplos picos de fusão são provenientes da fusão-recristalização-fusão e não da presença de diferentes formas polimórficas.

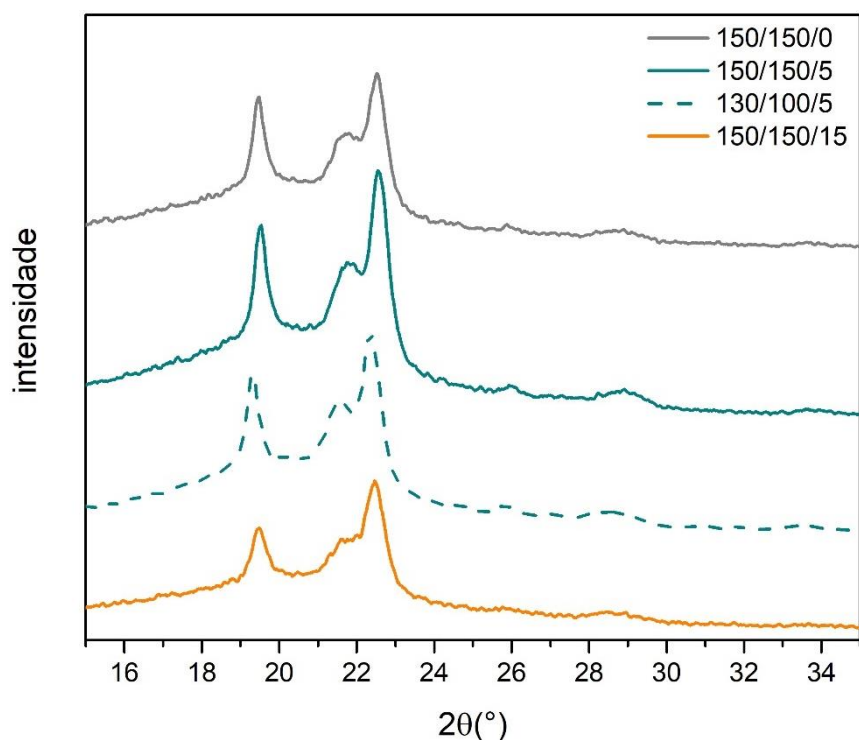


Figura 5.27: Padrões DRX de amostras de filmes PBSA e PBSA/lignina selecionadas.

O estudo de Pérez-Camargo e coautores [50] indica que a cocrystalização do PBSA no forma cristalina do PBS ocorre para composições de PBSA com até 20% de adipato de butileno com altas velocidades de resfriamento (de 50°C/min) e com até 50% de adipato de butileno com resfriamento lento (5°C/min). Os filmes extrudados foram submetidos a um resfriamento intenso na saída da matriz, feito com ar pressurizado, no entanto, a taxa de resfriamento não pôde ser medida quantitativamente para fins de comparação. Mas, relacionando as curvas e resultados de DSC e padrões de DRX com resultados de trabalhos anteriores [47,48,50], pode-se inferir que o PBSA utilizado neste trabalho deve conter pelo menos 80% de comonômero succinato de butileno (BS).

A cristalinidade das amostras foi estimada por meio da deconvolução dos picos com o software OriginPro 2016 e os resultados são mostrados na Tabela 5.12. É confirmado que o PBSA é capaz de cristalizar à temperatura ambiente, de modo que os filmes adquiriram os mesmos níveis de cristalinidade, independente da composição e condição de processo. Os percentuais obtidos

são diferentes daqueles verificados por DSC (Tabela 5.10), mas tais desvios são esperados devido aos princípios aplicados em cada técnica.

Tabela 5.12: Grau de cristalinidade calculado pelos padrões DRX.

Amostra	χ_c (%)
150/150/0	36,1
150/150/5	36,7
130/100/5	36,6
150/150/15	35,3

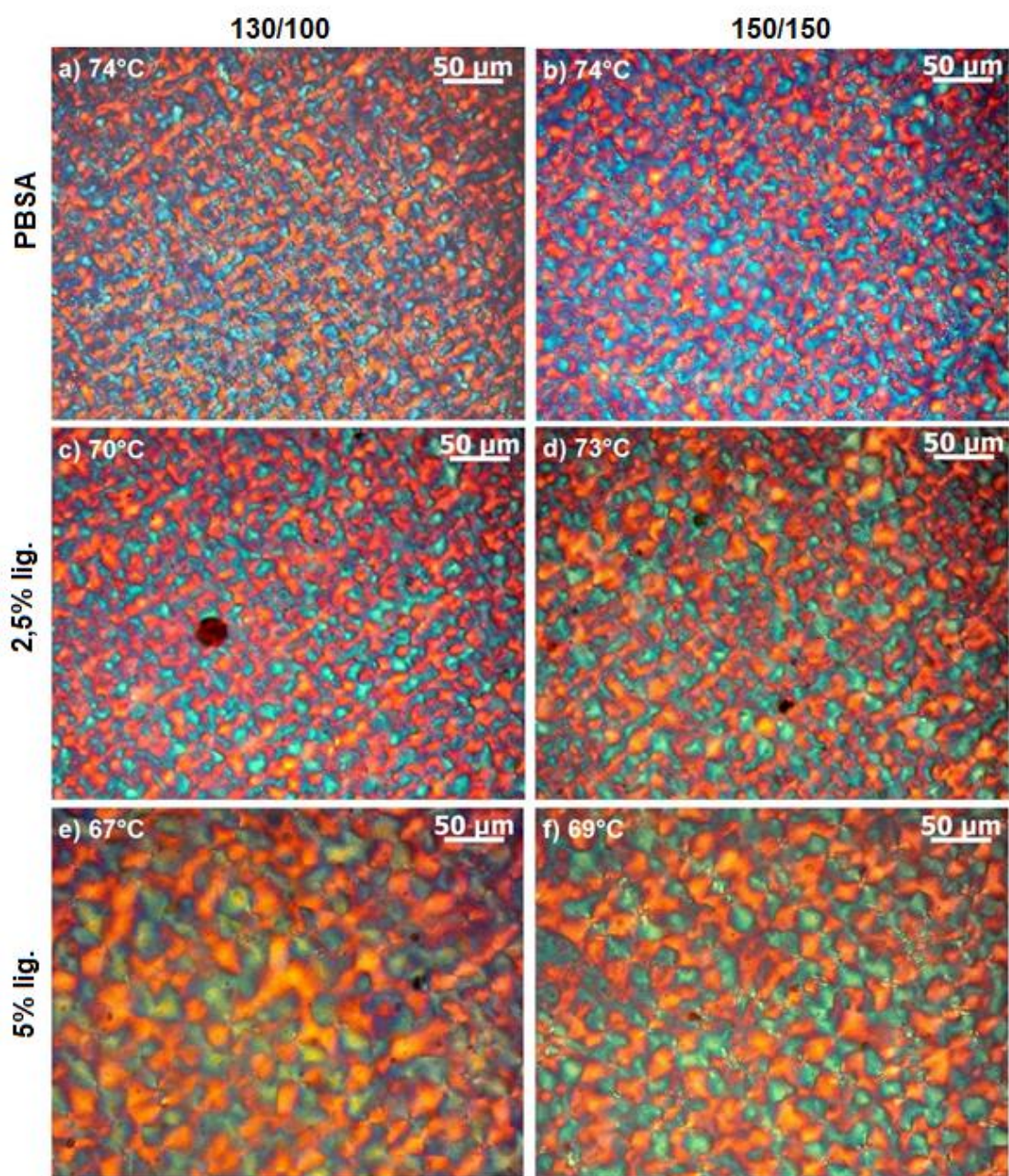
5.3.5.3 Avaliação da cristalização e morfologia por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) com estágio a quente

As imagens de AFM mostram que a morfologia do PBSA é alterada na presença de lignina após o processo de extrusão. Para avaliar se o mesmo ocorre em condições estáticas e obter maiores informações sobre a cristalização e morfologia cristalina dos filmes PBSA/lignina, as amostras foram resfriadas de 110°C a aproximadamente 36°C e a cristalização das mesmas foi observada em microscópio óptico de luz polarizada. A Figura 5.28 apresenta as micrografias das amostras na temperatura de 40°C, na qual a morfologia das amostras já não era alterada com resfriamento adicional. A temperatura de observação dos primeiros núcleos cristalinos está indicada no canto superior direito das imagens.

O padrão de cruz-de-malta característico da morfologia esferulítica de polímeros semicristalinos não pode ser visto perfeitamente. O PBSA é um copolímero estatístico e as unidades de comonômero minoritário agem como defeitos na estrutura cristalina, distorcendo a célula unitária e sendo excluídas durante a cristalização, tornando os esferulitos menores e mais imperfeitos [50].

Observando as morfologias das amostras após a cristalização (Figura 5.29), percebe-se que, com a adição de maiores teores de lignina, os esferulitos se tornam maiores e mais irregulares. Como verificado por DRX, a estrutura cristalina do PBSA não é alterada na presença de lignina, que deve ser excluída das regiões cristalinas, pois é um componente completamente amorfo [166].

A temperatura de início de cristalização observada reduz progressivamente com a incorporação de lignina sem que haja diferença significativa entre as diferentes condições de processamento. Este resultado corrobora com as análises de DSC, verificando que a lignina dificulta a nucleação do PBSA.



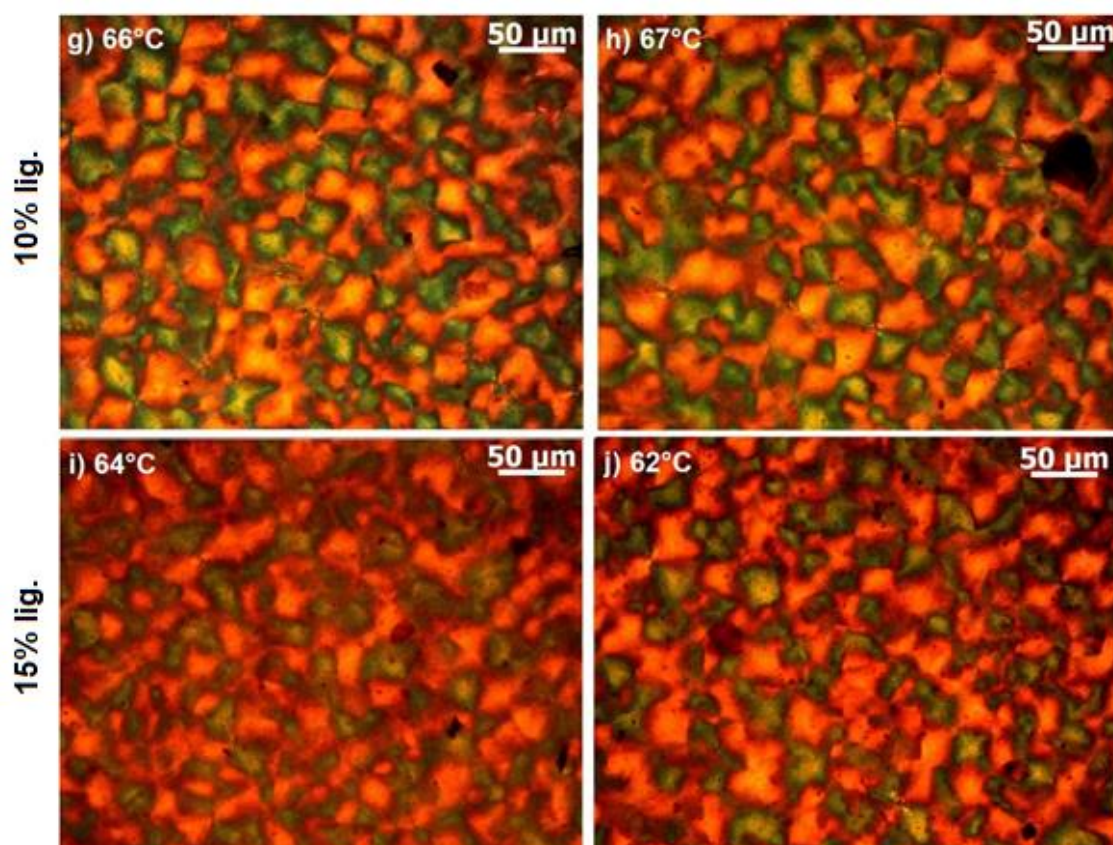


Figura 5.28: Micrografias ópticas de luz polarizada das amostras a 40°C.

As temperaturas de início de cristalização obtidas nas análises de MOLP são superiores aos valores de T_c verificados por DSC. Devido à maior sensibilidade e precisão da técnica de DSC, era esperado que o oposto ocorresse e os valores obtidos por MOLP fossem menores. Nas curvas de resfriamento registradas por DSC, tem-se que a temperatura em que a cristalização tem início é de aproximadamente de 56°C para o PBSA puro e 46°C, para a concentração nominal máxima de lignina incorporada (de 15%) (sem diferenças entre condições de processo). Esta diferença inesperada entre os resultados de temperatura de início de cristalização obtidos por MOLP e DSC, pode decorrer da ausência de temperatura controlada na sala em que as análises de MOLP foram conduzidas, dificultando o resfriamento do estágio a quente. É provável que, com isto, a taxa de resfriamento pode ter sido inferior a taxa nominal, de 10°C/min, provocando a cristalização em temperaturas maiores que o esperado.

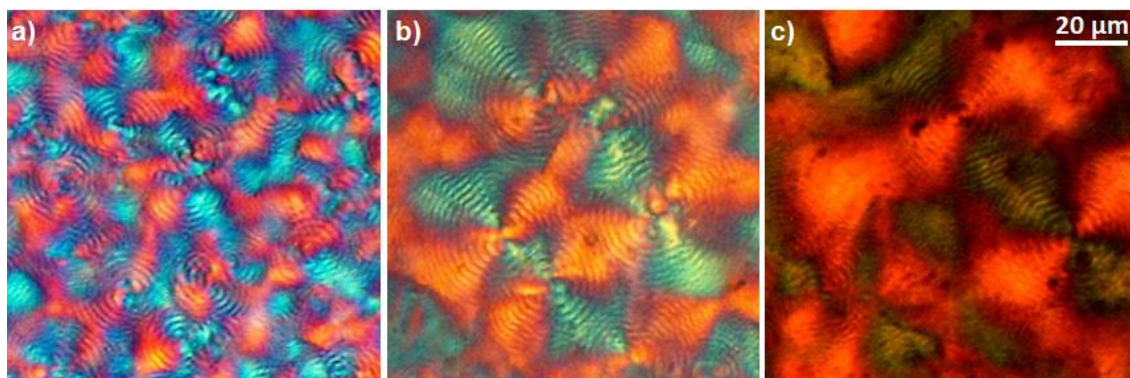


Figura 5.29: Imagens de MOLP aproximadas das amostras a) 150/150/0, b) 150/150/5 e c) 150/150/15.

O PBSA apresenta esferulitos com textura de anéis concêntricos bem definidos. A Figura 5.29 apresenta imagens aproximadas das amostras processadas na condição 150/150 e com concentrações nominais de 0, 5 e 15% de lignina, nas quais pode-se observar a textura dos esferulitos mais claramente. Esta morfologia já havia sido relatada anteriormente para copolímeros com 80 e 60% de comonômero succinato de butileno [50,53] e é associada à torção das lamelas cristalinas [25,162].

Com a adição de lignina, a presença dos anéis torna-se mais sutil, quase imperceptível nas imagens sem nenhuma aproximação (Figura 5.29). Na Figura 5.29, é possível perceber que isto ocorre devido à redução do espaçamento dos anéis com a adição de lignina. Para polímeros puros que exibem esta morfologia, o espaçamento entre anéis é reduzido com o aumento de massa molar, copolimerização estatística e diminuição da temperatura de cristalização [167]. Este último caso foi verificado para o PBSA comercial Bionolle 3001 por Ren e colaboradores [53]. Em caso de sistemas multifásicos, relata-se que a inclusão de componentes não cristalizáveis ou miscíveis no polímero provoca este efeito [162,167]. Todas estas observações indicam que a redução do espaçamento entre anéis decorre da introdução de fatores que diminuem a taxa de crescimento dos cristais. Como sugerido pelas curvas DSC, este deve ser, também, um efeito da lignina no PBSA, devido à obstrução física que a mesma impõe à frente de crescimento dos cristais.

5.3.5.4 Avaliação das propriedades mecânicas sob tração dos filmes

PBSA/lignina

A aplicabilidade e desempenho dos materiais são fortemente condicionados às suas propriedades mecânicas, além disso, tais propriedades refletem o grau de dispersão e compatibilidade em materiais multifásicos. Ensaio mecânicos de tração foram realizados nos filmes de PBSA e PBSA/lignina a fim de avaliar a influência da concentração de lignina, assim como das condições de processamento, nas propriedades mecânicas do PBSA. A Figura 5.30 mostra a curva média de tensão-deformação calculada para cada formulação e protocolo de processamento. O formato das curvas reflete o comportamento típico de polímeros semicristalinos dúcteis e a ocorrência do fenômeno de *strain hardening*, que é associado ao estiramento de redes físicas intermoleculares constituídas por densos emaranhamentos das cadeias poliméricas [122].

A Tabela 5.13 mostra os resultados obtidos pelos ensaios de tração e pelas análises estatísticas ANOVA de dois fatores (processamento e concentração de lignina) e teste de Tukey, ambas feitas com nível de significância de 0,05.

A tensão de escoamento é uma propriedade sensível à cristalinidade dos polímeros e da espessura das lamelas cristalinas [121,122], para além da massa molar do polímero. Os dados da Tabela 5.13 mostram que a tensão de escoamento basicamente não foi alterada em função do teor de lignina e nem dos parâmetros de processamento, devido à ausência de diferença significativa de cristalinidade entre os filmes, como apontado pelas análises de DSC, DRX e AFM.

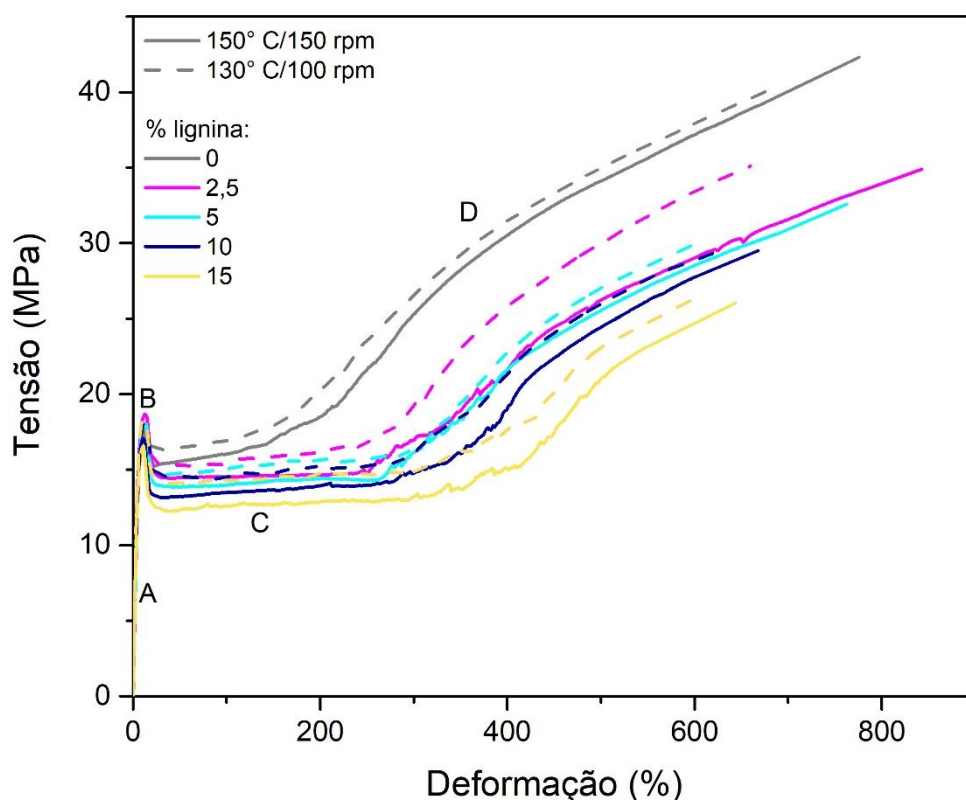


Figura 5.30: Curvas de tensão versus deformação obtidas pelos ensaios de tração dos filmes PBSA/lignina para cada composição e condição de processo.

Em relação à tensão de ruptura dos filmes, tem-se uma redução dos valores com o aumento no teor de lignina, mas não se verifica a influência das condições de processamento (valor-p proc. > 0,05). A redução da resistência a tração (equivalente à tensão de ruptura, neste caso) é normalmente interpretada como a presença de interações fracas e incompatibilidade [59]. Esta suposição, no entanto, diverge dos resultados apresentados na seção 5.3.2. A presença de aglomerados agindo como concentradores de tensão também é um fator a ser considerado, no entanto, este efeito deveria ser afetado diretamente pelas condições de extrusão e diferentes níveis de dispersão de lignina associadas a elas. É relatado na literatura [168] que a densidade de emaranhamentos na fase amorfa está diretamente relacionada ao *strain hardening* e à tensão de ruptura. Como evidenciado pelas análises de SEC, houve significativa redução de massa molar do PBSA com a adição de lignina, mas sem alterações com as condições de processamento. Podendo este fator ser preponderante àqueles citados anteriormente.

Tabela 5.13: Propriedades mecânicas médias sob tração para cada um dos filmes PBSA e PBSA/lignina e resultados da análise ANOVA e teste de Tukey.

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Tensão de escoamento (MPa)	Módulo elástico (MPa)
130/100/0	40,5 ± 3,1 A	693 ± 48 A B	18,2 ± 0,9 A B C	322 ± 31 A B
130/100/2,5	35,1 ± 1,9 B	660 ± 21 A	18,8 ± 1,4 A B C	301 ± 15 A D
130/100/5	30,1 ± 2,2 C	606 ± 73 A	18,7 ± 1,9 A B C	294 ± 22 A E
130/100/10	29,3 ± 1,7 C D	619 ± 40 A C	18,2 ± 1,3 A B C	302 ± 17 A F
130/100/15	26,6 ± 2,8 D	610 ± 69 A D	18,5 ± 1,5 A B C	341 ± 21 B G
150/150/0	42,3 ± 2,3 A E	776 ± 79 B	17,5 ± 1,3 A B C	360 ± 22 C
150/150/2,5	34,9 ± 1,2 F	843 ± 52 E	18,7 ± 1 B	285 ± 25 D
150/150/5	32,6 ± 2,1 B F G	762 ± 41 E	17,6 ± 1,3 A B C	299 ± 26 D E
150/150/10	29,5 ± 2,1 C G	668 ± 52 C F	17,2 ± 1 A B C	313 ± 23 D E F
150/150/15	26,0 ± 1,8 D	644 ± 70 D F	16,5 ± 1,1 C	324 ± 29 E F G
Valor-p				
Proc.	0,1186	3,88E-12	0,00111	0,3990
%lig.	0	1,86E-09	0,05645	5,13E-09
Interação	0,17334	5,08E-04	0,32338	0,00441

A deformação na ruptura também foi reduzida com o aumento de lignina no sistema, com exceção da amostra 150/150/2,5. Porém, a influência do processamento foi maior que a do teor de lignina (menor valor-p), sendo que os maiores valores foram obtidos para os filmes processados na condição 150/150. Com isto, pode-se inferir que a dispersão da lignina foi o fator de maior influência na deformação dos filmes. Mesmo com a melhora na dispersão com o processamento 150/150, aglomerados ainda eram visíveis, provocando a redução da deformação. Somente no caso da amostra 150/150/2,5, na qual os aglomerados foram mais significativamente reduzidos, a deformação foi superior à do PBSA puro.

As tensões na região de deformação plástica são superiores para a condição 130/100. A cristalinidade e massa molar não foram significativamente alteradas com o processamento em diferentes condições, e a dispersão da lignina também não deve ser um fator de influência, dado que se observa diferença também para o PBSA puro. É possível que isto seja resultado do maior grau de orientação molecular do PBSA no processamento 130/100. Isto é refletido, também, no início da região de *strain hardening*, cujo início passa a ocorrer em maiores deformações com o processamento 150/150 em relação ao 130/100 e, também, com o aumento do teor de lignina para ambos os processos. Para que isto ocorra, tem-se a influência da orientação diferenciada com os diferentes processamentos e redução da massa molar do PBSA com a adição de lignina, com conseqüente redução dos enrosocos moleculares. Além disso, é possível que a presença de lignina facilite o escorregamento entre as moléculas de PBSA durante a sollicitação mecânica de tração uniaxial. Os trabalhos de Baumberger e coautores [82,112] com lignina Kraft e amido mostraram que a presença de frações de baixa molar da lignina (com $M_w < 800$ g/mol) podem promover a maior deformabilidade do material quando submetido à tração, enquanto a ausência destas moléculas menores provocara o enrijecimento e fragilização do compostos. A lignina Kraft utilizada apresenta frações de baixa massa molar, tendo uma distribuição que varia de 500 a 5.000 g/mol (verificado por SEC). Este efeito, contudo, não parece ser preponderante à presença de aglomerados, que leva a fratura prematura das amostras. Como mencionado, somente a amostra 150/150/2,5 exibiu maior deformabilidade que o PBSA puro (150/150/0).

É importante ressaltar que mesmo com a diminuição da tensão e deformação de ruptura, os filmes com lignina exibiram propriedades superiores àquelas exigidas pela norma NBR 15560-2 para filmes de cobertura de solo feitos de polietileno e seus copolímeros [18], mesmo com os teores mais elevados de lignina.

Os valores médios de módulo de elasticidade tiveram poucas diferenças significativas segundo o teste de Tukey. As medidas de módulo de elasticidade de filmes na velocidade de ensaio utilizada não são consideradas precisas, para

obtenção de resultados mais confiáveis de módulo, seria necessária a realização de ensaios de tração em uma velocidade mais lenta.

7 CONCLUSÕES

No desenvolvimento deste trabalho, foi possível verificar a viabilidade da extrusão de filmes planos de PBSA puro e na presença de lignina, com teor nominal de até 15% em massa, com estabilidade e manutenção da espessura. Em uma primeira etapa, verificou-se que a dispersão de lignina é melhorada com o aumento da temperatura e da rotação das roscas, sem que a processabilidade dos filmes fosse afetada. O efeito da rotação foi mais pronunciado, mas pôde ser otimizado com a elevação da temperatura.

As condições de extrusão não tiveram efeito significativo na degradação do PBSA durante o processo de extrusão, mas a adição de lignina catalisou as reações de hidrólise do PBSA devido ao seu caráter ácido ($\text{pH} = 3,3$), decorrente do processo de extração utilizado (Kraft), que emprega soluções ácidas para sua precipitação.

Por meio de análises reológicas, verificou-se que, com o PBSA no estado fundido, a lignina provocou um aumento de volume livre e a redução de emaranhamentos do PBSA. Suas moléculas aromáticas volumosas, na região de interfase, provocam o aumento da distância e diminuição das interações das cadeias de PBSA entre si. Este efeito de lubrificação interna é intensificado com uma melhor dispersão da lignina, uma vez que ocorre nas zonas de interfase, e pode oferecer maior eficiência dos processos de extrusão e injeção de compostos termoplásticos com lignina. Além disso, valores negativos de N_1 foram observados para os filmes PBSA/lignina processados na condição 150/150, o que pode garantir maior estabilidade dimensional de produtos extrudados.

As análises de AFM confirmam a existência de uma interfase de espessura média de 50 nm para amostras processadas na condição 150/150. Além disso, a técnica forneceu indícios de miscibilidade parcial entre lignina e PBSA, com a formação de uma fase intermediária e pela dificuldade de distinção entre os limites entre lignina e matriz polimérica, o que culmina na distribuição unimodal do módulo de elasticidade global das amostras. Como consequência disto, a existência de interações intermoleculares e compatibilidade entre as fases de lignina e PBSA foi verificada pelas análises de MEV e DMTA. No

entanto, os resultados de DMTA indicaram que as condições de extrusão, apesar de alterar a dispersão da lignina, apresentaram interações intermoleculares com o mesmo nível de intensidade.

Embora a lignina promova a lubrificação do PBSA no estado fundido, o comportamento oposto foi verificado para o estado sólido. As propriedades nanomecânicas medidas por AFM indicam que a lignina promove o enrijecimento do PBSA e as análises DMTA indicam um aumento da viscolasticidade. Isto decorre da dualidade partícula-macromolécula da lignina e este comportamento mostrou-se condicionado à temperatura. Em temperaturas consideravelmente abaixo de sua T_g a lignina age como reforço, mas com o aumento da temperatura e início da relaxação de suas moléculas, a lignina começa a perder este caráter e apresenta uma tendência de redução da viscoelasticidade do polímero.

As análises de DSC e MOLP demonstraram que a nucleação e, provavelmente, o crescimento dos cristais do PBSA é restringida na presença de lignina. No entanto, o PBSA demonstrou capacidade de cristalização em temperatura ambiente mesmo na presença de lignina, devido aos valores negativos de T_g do PBSA nos filmes. Com isto, todos os filmes atingiram o mesmo nível de cristalinidade após a extrusão e tempo de estoque, como verificado por DSC, DRX e AFM.

Por fim, a adição de lignina provocou a redução da tensão e deformação de ruptura sob tração. Apesar da dispersão ter sido melhorada na condição 15/150, aglomerados ainda eram visíveis nos filmes, com exceção da concentração nominal de 2,5%. Neste caso, a deformação de ruptura foi superior à do PBSA puro processado na mesma condição.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para um aprofundamento do tema trabalhado e maior compreensão das hipóteses levantadas nesta dissertação, são sugeridas as seguintes análises:

- Avaliação da incorporação de maiores teores de lignina para maior redução de custo dos filmes, visto que na concentração nominal de 15% as propriedades mecânicas ainda foram adequadas para utilização como filmes de cobertura;

- Caracterização das interações intermoleculares entre lignina e PBSA por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);

- Avaliação da dispersão e propriedades nanomecânicas dos filmes processado na condição 130/100 para fins de comparação;

- Confirmação da miscibilidade parcial da lignina por técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (MET) e/ou AFM equipado com FTIR

- Avaliação dos efeitos da radiação solar e outros fatores abióticos nos filmes PBSA/lignina, para adequação de seu desempenho e tempo de vida útil na aplicação visada de filme de cobertura;

- Avaliação da biodegradação dos filmes PBSA/lignina para compreensão de seu impacto ambiental ou não após o seu tempo de vida útil.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] THAKUR, V. K. et al. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1072–1092, 2014.
- [2] HENRIKSSON, G. Lignin. In: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. (Eds.). . **Volume 1 Wood Chemistry and Biotechnology**. Berlin: DeGruyter, 2009. v. 1p. 121–145.
- [3] KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, v. 93, n. April 2017, p. 618–641, 2017.
- [4] MORANDIM-GIANNETTIA, A. A. et al. Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2563–2568, 2012.
- [5] COLLINS, M. N. et al. Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications – A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, n. 15 June 2019, p. 828–849, 2019.
- [6] DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.
- [7] ILYIN, S. O. et al. Phase state and rheology of polyisobutylene blends with silicone resin. **Rheologica Acta**, v. 59, n. 2020, p. 375–386, 2020.
- [8] MUTHURAJ, R. et al. Biopolymer blends from hardwood lignin and biopolyamides: Compatibility and miscibility. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, n. July 2019, p. 439–450, 2019.
- [9] KADLA, J. F.; KUBO, S. Lignin-based polymer blends: Analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 395–400, 2004.
- [10] KUBO, S.; KADLA, J. F. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 3, p. 561–567, 2003.
- [11] MOUSAVIOUN, P.; DOHERTY, W. O. S.; GEORGE, G. Thermal stability and miscibility of poly(hydroxybutyrate) and soda lignin blends. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 656–661, 2010.

- [12] PAOLI, M. A. DE. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.
- [13] TAVARES, L. B. et al. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. **Polymer Testing**, v. 67, n. January, p. 169–176, 2018.
- [14] XING, Q. et al. Biodegradable and High-Performance Poly(butylene adipate-co-terephthalate)-Lignin UV-Blocking Films. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 11, p. 10342–10351, 2017.
- [15] ZHANG, Y. et al. Renewable and flexible UV-blocking film from poly(butylene succinate) and lignin. **European Polymer Journal**, v. 116, n. April, p. 265–274, 2019.
- [16] TOUCHALEAUME, F. et al. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films. **Chemosphere**, v. 144, n. February 2016, p. 433–439, 2016.
- [17] BRIASSOULIS, D.; GIANNOULIS, A. Evaluation of the functionality of bio-based plastic mulching films. **Polymer Testing**, v. 67, n. January 2018, p. 99–109, 2018.
- [18] ABNT. **NBR 15560-2 - Filmes plásticos agrícolas para cultivo protegido: requisitos e métodos de ensaio Parte 2: Filmes mulching**, 2008.
- [19] SCOTT, G. Why degradable polymers? In: SCOTT, G. (Ed.). . **Degradable polymers: principles and applications**. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic Publishers, 2002. p. 1–15.
- [20] GLASSER, W. G. et al. Melt-blown compostable polyester films with lignin. **Tappi Journal**, v. 16, n. 3, p. 111–121, 2017.
- [21] KORBAG, I.; MOHAMED SALEH, S. Studies on mechanical and biodegradability properties of PVA/lignin blend films. **International Journal of Environmental Studies**, v. 73, n. 1, p. 18–24, 2016.
- [22] MOUSAVIOUN, P.; GEORGE, G. A.; DOHERTY, W. O. S. Environmental degradation of lignin/poly(hydroxybutyrate) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 7, p. 1114–1122, 2012.
- [23] YANG, W. et al. Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/poly(lactic acid)

bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting. **European Polymer Journal**, v. 71, n. 2015, p. 126–139, 2015.

[24] POUTEAU, C. et al. Lignin-polymer blends: Evaluation of compatibility by image analysis. **Comptes Rendus - Biologies**, v. 327, n. 9–10, p. 935–943, 2004.

[25] XU, J.; GUO, B.-H. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. In: CHEN, G. G.-Q. (Ed.). . **Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications**. Berlin: Springer, 2010. v. 14p. 348–385.

[26] PUCHALSKI, M. et al. Molecular and supramolecular changes in polybutylene succinate (PBS) and polybutylene succinate adipate (PBSA) copolymer during degradation in various environmental conditions. **Polymers**, v. 10, n. 3, p. 1–12, 2018.

[27] PODOLYÁK, B. et al. Hydrogen bonding interactions in poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/lignin blends. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, n. February 2018, p. 1203–1211, 2018.

[28] SALOMEZ, M. et al. A comparative study of degradation mechanisms of PBSA and PHBV under laboratory-scale composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 167, p. 102–113, 2019.

[29] VERT, M. et al. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). **Pure and Applied Chemistry**, v. 84, n. 2, p. 377–410, 2012.

[30] EUROPEAN BIOPLASTICS. **What are bioplastics?** Disponível em: <https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP_FS_What_are_bioplastics.pdf>. Acesso em: 20 aug. 2019.

[31] BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

[32] BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Shrewsbury: Smithers Rapra Press, 2005.

[33] LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008.

- [34] ALBERTSSON, A. C. et al. Molecular weight changes and polymeric matrix changes correlated with the formation of degradation products in biodegraded polyethylene. **Journal of environmental polymer degradation**, v. 64, n. 4, p. 91–99, 1999.
- [35] WEI, R.; ZIMMERMANN, W. Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? **Microbial Biotechnology**, v. 10, n. 6, p. 1308–1322, 2017.
- [36] RUDNIK, E. Biodegradability testing of compostable polymer materials. In: RUDNIK, E. (Ed.). . **Compostable Polymer Materials**. Amsterdã: Elsevier Science, 2008. p. 112–166.
- [37] NAKAYAMA, A.; YAMANO, N.; KAWASAKI, N. Biodegradation in seawater of aliphatic polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 166, p. 290–299, 2019.
- [38] STLOUKAL, P. et al. Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering. **Chemosphere**, v. 88, n. 10, p. 1214–1219, 2012.
- [39] GÖPFERICH, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. **Biomaterials**, v. 17, n. 2, p. 103–114, 1996.
- [40] LAYCOCK, B. et al. Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 144–189, 2017.
- [41] EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2017.
- [42] RUDNIK, E.; BRIASSOULIS, D. Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 648–658, 2011.
- [43] EUROPEAN BIOPLASTICS. **Global production capacities of bioplastics 2018-2023**. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2016/02/Report_Bioplastics-Market-Data_2018.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2019.
- [44] AHN, B. D. et al. Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1,4-butanediol. **Journal of**

Applied Polymer Science, v. 82, n. 11, p. 2808–2826, 2001.

[45] ZHU, C. et al. Synthesis and Biodegradation of Aliphatic Polyesters from Dicarboxylic Acids and Diols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 4, p. 982–990, 2003.

[46] MONTAUDO, G.; RIZZARELLI, P. Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, n. 2, p. 305–314, 2000.

[47] TSERKI, V. et al. Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 2, p. 367–376, 2006.

[48] DEBUISSY, T.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Synthesis and characterization of biobased poly(butylene succinate-ran-butylene adipate). Analysis of the composition-dependent physicochemical properties. **European Polymer Journal**, v. 87, p. 84–98, 2017.

[49] BIOCHEM, P. M. **BioPBS™ FD92PM / FD92PB Technical Data Sheet Features**, 2011.

[50] PÉREZ-CAMARGO, R. A. et al. Tailoring the structure, morphology, and crystallization of isodimorphic poly(butylene succinate-ran-butylene adipate) random copolymers by changing composition and thermal history. **Macromolecules**, v. 50, n. 2, p. 597–608, 2017.

[51] NIKOLIC, M. S.; DJONLAGIC, J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 263–270, 2001.

[52] PÉREZ-CAMARGO, R. A. et al. Crystallization of isodimorphic aliphatic random copolyesters: Pseudo-eutectic behavior and double-crystalline materials. **European Polymer Journal**, v. 101, n. January, p. 233–247, 2018.

[53] REN, M. et al. Crystallization kinetics and morphology of poly(butylene succinate-co-adipate). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 22, p. 3231–3241, 2005.

[54] SUWANAMORNLEERT, P. et al. Poly(lactic acid)/poly(butylene-succinate-co-adipate) (PLA/PBSA) blend films containing thymol as alternative to synthetic preservatives for active packaging of bread. **Food Packaging and Shelf Life**, v.

25, n. April 2020, p. 100515, 2020.

[55] PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A. DO; MORAIS, A. L. DE. Isolamento e análise estrutural de ligninas .pdf. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435–448, 1993.

[56] SEN, S.; PATIL, S.; ARGYROPOULOS, D. S. Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. **Green Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 4862–4887, 2015.

[57] WANG, H. M. et al. Structural Characteristics of Lignin Macromolecules from Different Eucalyptus Species. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 12, p. 11618–11627, 2017.

[58] CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. Extraction and types of lignin. In: FARUK, O.; SAIN, M. (Eds.). . **Lignin in Polymer Composites**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 13–25.

[59] ROMHÁNYI, V.; KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Correlations among Miscibility, Structure, and Properties in Thermoplastic Polymer/Lignin Blends. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 11, p. 14323–14331, 2018.

[60] POUTEAU, C. et al. Antioxidant properties of lignin in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, n. 1, p. 9–18, 2003.

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

[62] SADEGHIFAR, H.; ARGYROPOULOS, D. S. Correlations of the Antioxidant Properties of Softwood Kraft Lignin Fractions with the Thermal Stability of Its Blends with Polyethylene. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 2, p. 349–356, 2015.

[63] BERTINI, F. et al. Effect of ligno-derivatives on thermal properties and degradation behavior of poly(3-hydroxybutyrate)-based biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1979–1987, 2012.

[64] TAVARES, L. B.; ROSA, D. DOS S. Stabilization effect of kraft lignin into PBAT: Thermal analyses approach. **Revista Materia**, v. 24, n. 3, p. epub 12405, 2019.

[65] ROOPAN, S. M. An overview of natural renewable bio-polymer lignin towards nano and biotechnological applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, n. October 2017, p. 508–514, 2017.

- [66] KLEIN, S. E. et al. Antimicrobial Activity of Lignin-Derived Polyurethane Coatings Prepared from Unmodified and Demethylated Lignins. **Coatings**, v. 9, n. 8, p. 494, 2019.
- [67] KLAPISZEWSKI, Ł. et al. A high-density polyethylene container based on ZnO/lignin dual fillers with potential antimicrobial activity. **Polymer Testing**, v. 73, n. February 2019, p. 51–59, 2019.
- [68] DOMÍNGUEZ-ROBLES, J. et al. Lignin/poly(butylene succinate) composites with antioxidant and antibacterial properties for potential biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, n. 15, p. 92–99, 2020.
- [69] SADEGHIFAR, H. et al. Cellulose-Lignin Biodegradable and Flexible UV Protection Film. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 625–631, 2017.
- [70] ZHOU, Y. et al. Incorporation of nano lignin reverse micelles on the transparency, UV-blocking and rheological properties of high-density polyethylene films. **Holzforschung**, v. 75, n. 9, 2019.
- [71] MIAO, C.; HAMAD, W. Y. Controlling lignin particle size for polymer blend applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 14, p. 1–10, 2017.
- [72] DÖRRSTEIN, J. et al. Effects of high-lignin-loading on thermal, mechanical, and morphological properties of bioplastic composites. **Composite Structures**, v. 189, n. November 2017, p. 349–356, 2018.
- [73] BARZEGARI, M. R. et al. Mechanical and rheological behavior of highly filled polystyrene with lignin. **Polymer Composites**, v. 33, n. 3, p. 353–361, 2012.
- [74] LIU, F. et al. The Rheological and Mechanical Properties of PVC-Lignin Blends. **International Polymer Processing**, v. 27, n. 1, p. 121–127, 2012.
- [75] SONG, P. et al. Effect of Lignin Incorporation and Reactive Compatibilization on the Morphological, Rheological, and Mechanical Properties of ABS Resin. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 51, n. 4, p. 720–735, 2012.
- [76] SZABÓ, G. et al. Structure, properties and interactions in ionomer/lignin blends. **Materials and Design**, v. 152, n. 15 August 2018, p. 129–139, 2018.
- [77] FAN, D. et al. Structure and Properties of Alkaline Lignin-filled Poly(butylene

- succinate) Plastics. **Iranian Polymer Journal**, v. 20, n. 1, p. 3–14, 2011.
- [78] SPIRIDON, I. et al. Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering. **Composites Part B: Engineering**, v. 69, n. February 2015, p. 342–349, 2015.
- [79] XIONG, S. J. et al. Economically Competitive Biodegradable PBAT/Lignin Composites: Effect of Lignin Methylation and Compatibilizer. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 13, p. 5338–5346, 2020.
- [80] ARANCIBIA, M. Y. et al. Release of volatile compounds and biodegradability of active soy protein lignin blend films with added citronella essential oil. **Food Control**, v. 44, n. October 2014, p. 7–15, 2014.
- [81] YANG, W.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D. Structure and properties of biodegradable wheat gluten bionanocomposites containing lignin nanoparticles. **Industrial Crops and Products**, v. 74, n. 15 November 2015, p. 348–356, 2015.
- [82] BAUMBERGER, S.; LAPIERRE, C.; MONTIES, B. Utilization of Pine Kraft Lignin in Starch Composites: Impact of Structural Heterogeneity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 2234–2240, 1998.
- [83] CHEN, L. et al. Preparation and properties of chitosan/lignin composite films. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 27, n. 5, p. 739–746, 2009.
- [84] WANG, G. et al. Electrospun nanofiber: Emerging reinforcing filler in polymer matrix composite materials. **Progress in Polymer Science**, v. 75, n. December 2017, p. 73–107, 2017.
- [85] MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Studies on mechanical, thermal, and morphological characteristics of biocomposites from biodegradable polymer blends and natural fibers. In: **Biocomposites: Design and Mechanical Performance**. 14. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2015. p. 93–140.
- [86] PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros**, v. 16, n. 3, p. 174–181, 2006.
- [87] CUI, C. et al. Toward thermoplastic lignin polymers; Part II: Thermal & polymer characteristics of kraft lignin & derivatives. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 864–886, 2013.
- [88] YE, D. Z. et al. Lignosulfonate as reinforcement in polyvinyl alcohol film:

Mechanical properties and interaction analysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 83, n. 2016, p. 209–215, 2016.

[89] MOUSAVIOUN, P.; HALLEY, P. J.; DOHERTY, W. O. S. Thermophysical properties and rheology of PHB / lignin blends. **Industrial Crops & Products**, v. 50, n. October 2013, p. 270–275, 2013.

[90] PREGI, E. et al. Structure evolution in poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/lignin blends: Effect of interactions and composition. **European Polymer Journal**, v. 111, n. February 2019, p. 74–81, 2019.

[91] LINDSTRÖM, T. The colloidal behaviour of kraft lignin - Part II. Coagulation of kraft lignin sots in the presence of simple and complex metal ions. **Colloid and Polymer Science**, v. 258, n. 1980, p. 168–173, 1980.

[92] AKPAN, E. I. Chemistry and Structure of Lign. In: AKPAN, E. I.; ADEOSUN, S. O. (Eds.). . **Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications**. [s.l.] Springer International Publishing, 2019. p. 1–50.

[93] WANG, J. et al. Atomic Force Microscopy and Molecular Dynamics Simulations for Study of Lignin Solution Self-Assembly Mechanisms in Organic–Aqueous Solvent Mixtures. **ChemSusChem**, v. 13, p. 1–9, 2020.

[94] ZWEIFEL, H.; MAIER, R. D.; SCHILLER, M. **Plastics Additives Handbook**. 6. ed. Munich: Hanser, 2009.

[95] PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends Volume I**. Nova Iorque: Academic Press, 1978.

[96] PAUL, D. R.; BARLOW, J. W. Polymer Blends (or Alloys). **Journal of Macromolecular Science, Part C**, v. 18, n. 1, p. 109–168, 1980.

[97] RIGOLIN, T. R. **Modificação Química De Poli(Ácido Láctico) Com Monômeros Vinílicos, Por Processamento Reativo, Visando Ajuste Molecular E Sua Utilização Em Blendas Poliméricas**. 2018. 202 f. Universidade Federal de São Carlos. 2018.

[98] PAUL, D. R. Polymer Blends: Phase Behavior and Property Relationships. In: PAUL, D. R.; SPERLING, L. H. (Eds.). . **Multicomponent Polymer Materials**. Washington: American Chemical Society, 1985. p. 3–19.

[99] MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. **Journal of Industrial and Engineering**

Chemistry, v. 14, n. 5, p. 535–563, 2008.

[100] YANG, X.; ZHONG, S. Properties of maleic anhydride-modified lignin nanoparticles/polybutylene adipate-co-terephthalate composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 35, p. 1–8, 2020.

[101] HE, X. et al. Thermal, antioxidant and swelling behaviour of transparent polyvinyl (alcohol) films in presence of hydrophobic citric acid-modified lignin nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 127, n. 15 April 2019, p. 665–676, 2019.

[102] PUCCIARIELLO, R. et al. Lignin/Poly(ϵ -Caprolactone) blends with tuneable mechanical properties prepared by high energy ball-milling. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 3, p. 326–334, 2010.

[103] BOZSÓDI, B. et al. Modification of interactions in polypropylene/lignosulfonate blends. **Materials and Design**, v. 103, n. December 2016, p. 32–39, 2016.

[104] NAIR, S. S. et al. High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of nanolignin-polyvinyl alcohol blends. **ChemSusChem**, v. 7, n. 12, p. 3513–3520, 2014.

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

[106] PUKÁNSZKY, B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 4, p. 645–662, 2005.

[107] ALEXY, P.; KOŠÍKOVÁ, B.; PODSTRÁNSKA, G. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. **Polymer**, v. 41, n. 13, p. 4901–4908, 2000.

[108] SZABÓ, G. et al. Competitive Interactions in Aromatic Polymer/Lignosulfonate Blends. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 410–419, 2017.

[109] PUKÁNSZKY, B. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites. **Composites**, v. 21, n. 3, p. 255–262, 1990.

[110] LIU, C.; XIAO, C.; LIANG, H. Properties and structure of PVP-lignin “blend films.” **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, n. 6, p. 1405–1411, 2005.

- [111] RODRIGUES, P. C. et al. Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 11, p. 2213–2217, 2002.
- [112] BAUMBERGER, S. et al. Use of kraft lignin as filler for starch films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1–3, p. 273–277, 1998.
- [113] LIN, N. et al. Structure and Properties of Poly(butylene succinate) Filled with Lignin: A Case of Lignosulfonate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, n. 3, p. 1717–1724, 2011.
- [114] CHEN, S. et al. A lignin-based flame retardant for improving fire behavior and biodegradation performance of polybutylene succinate. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 12, p. 3142–3150, 2018.
- [115] LI, J.; HE, Y.; INOUE, Y. Study on Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Blends of Poly(ϵ -caprolactone) and Lignin. **Polymer Journal**, v. 33, n. 4, p. 336–343, 2001.
- [116] KORBAG, I.; SALEH, S. M. Studies on the formation of intermolecular interactions and structural characterization of polyvinyl alcohol / lignin film Studies on the formation of intermolecular interactions and structural characterization of. **International Journal of Environmental Studies**, v. 73, n. 2, p. 226–235, 2016.
- [117] BITTENCOURT, P. R. S. et al. Studies on the thermal stability and film irradiation effect of poly(vinylalcohol)/kraft lignin blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, n. 2, p. 371–374, 2005.
- [118] SHEVCHENKO, S. M. et al. Comparing surface morphology of lignin-carbohydrate complex and humic substances: AFM/VR approach. **Holzforschung**, v. 52, n. 2, p. 149–156, 1998.
- [119] SPERLING, L. H. Mechanical Behavior of Polymers. In: **Introduction to Physical Polymer Science**. 4. ed. Bethlehem, Pensilvânia: John Wiley & Sons, 2006. p. 557–611.
- [120] CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos polímeros: um texto básicos para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- [121] MEN, Y.; RIEGER, J.; STROBL, G. Role of the Entangled Amorphous Network in Tensile Deformation of Semicrystalline Polymers. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 9, p. 1–4, 2003.

- [122] SEGUELA, R.; RIETSCH, F. Tensile drawing behaviour of ethylene/ α -olefin copolymers: influence of the co-unit concentration. **Polymer**, v. 27, n. 5, p. 703–708, 1986.
- [123] AWAL, A.; SAIN, M. Spectroscopic studies and evaluation of thermorheological properties of softwood and hardwood lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 2, p. 956–963, 2011.
- [124] GELLERSTEDT, G. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. **Industrial Crops and Products**, v. 77, n. 23 December 2015, p. 845–854, 2015.
- [125] MORRISON, F. A. **Understanding Rheology**. New York: Oxford University Press, 2001.
- [126] SILVA, L. DA; BRETAS, R. E. S. Blends of a bottle grade polyethylene terephthalate copolymer and a liquid crystalline polymer. Part I: injection molding morphology and rheological properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 40, n. 6, p. 1414–1428, 2000.
- [127] PORKODI, P. et al. Rheological properties of concentrated polyacrylonitrile co-polymer and lignin blend solution. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 2020, p. 3937–3951, 2019.
- [128] LIU, H. C. et al. Rheological behavior of polyacrylonitrile and polyacrylonitrile/lignin blends. **Polymer**, v. 111, n. 24 February 2017, p. 177–182, 2017.
- [129] KHARCHENKO, S. B. et al. Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials. **Nature Materials**, v. 3, n. 8, p. 564–568, 2004.
- [130] BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos: Edufscar, 2005.
- [131] MACOSKO, C. W. **Rheology: Principles, Measurements and Applications**. New York: Wiley-VCH, 1994.
- [132] MOAN, M.; AUBRY, T.; BOSSARD, F. Nonlinear behavior of very concentrated suspensions of plate-like kaolin particles in shear flow. **Journal of Rheology**, v. 47, n. 6, p. 1493–1504, 2003.
- [133] MARRUCCI, G.; MAFFETTONE, P. L. Description of the Liquid-Crystalline Phase of Rodlike Polymers at High Shear Rates. **Macromolecules**, v. 22, n. 10, p. 4076–1082, 1989.

- [134] NARIMISSA, E. et al. Anomalous First Normal Stress Difference Behavior of Polymer Nanocomposites and Liquid Crystalline Polymer Composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 54, n. 6, p. 1300–1312, 2013.
- [135] HUANG, C.-M.; MAGDA, J. J.; LARSON, R. G. The effect of temperature and concentration on N1 and tumbling in a liquid crystal polymer. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 1, p. 31–50, 1999.
- [136] DAE HAN, C.; CHANG, S. Note: On the first normal stress difference of the thermotropic copolyester 73/27 HBA/HNA. **Journal of Rheology**, v. 38, n. 2, p. 241–244, 1994.
- [137] COCCHINI, F.; NOBILE, M. R.; ACIERNO, D. Letter: About negative first normal stress differences in a thermotropic liquid crystalline polymer. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 7, p. 1307–1311, 1992.
- [138] GU, S. Y. et al. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 1, p. 79–85, 2008.
- [139] SINHA RAY, S. et al. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. **Polymer**, v. 44, n. 3, p. 857–866, 2003.
- [140] RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Poly (butylene succinate- co -adipate) / montmorillonite nanocomposites : effect of organic modifier miscibility on structure , properties , and viscoelasticity. **Polymer**, v. 46, p. 12430–12439, 2005.
- [141] SEGGIANI, M. et al. Processing and mechanical performances of Poly(Butylene Succinate–co–Adipate) (PBSA) and raw hydrolyzed collagen (HC) thermoplastic blends. **Polymer Testing**, v. 77, n. August 2019, p. 105900, 2019.
- [142] ELDER, T. Quantum Chemical Determination of Young's Modulus of Lignin. Calculations on a β -O-4' Model Compound. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 11, p. 3619–3627, 2007.
- [143] COUSINS, W. J.; ARMSTRONG, R. W.; ROBINSON, W. H. Young's modulus of lignin from a continuous indentation test. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 1975, p. 1655–1658, 1975.
- [144] HOSSEINI, S. A.; LIN, L.-T.; KO, F. Investigation of the mechanical properties of lignin nanofibrous structures using statistical modeling. **Textile Research Journal**, v. 88, n. 17, p. 1943–1953, 2017.

- [145] BANERJEE, S. S. et al. Influence of electron-induced reactive processing on structure, morphology and nano-mechanical properties of polyamide 6 / fluoroelastomer blends. **Polymer**, v. 142, n. 25 April 2018, p. 394–402, 2018.
- [146] MEGEVAND, B. et al. Probing nanomechanical properties with AFM to understand the structure and behavior of polymer blends compatibilized with ionic liquids. **RSC Advances**, v. 128, n. 98, p. 96421–96430, 2016.
- [147] GARCIA-GARCIA, D. et al. Improvement of the compatibility between poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) by reactive extrusion with dicumyl peroxide. **European Polymer Journal**, v. 86, n. January 2017, p. 41–57, 2017.
- [148] CHEN, F.; WOLCOTT, M. P. Miscibility studies of paraffin/polyethylene blends as form-stable phase change materials. **European Polymer Journal**, v. 52, n. March 2014, p. 44–52, 2014.
- [149] WANG, D. et al. Investigation of Reactive Polymer - Polymer Interface Using Nanomechanical Mapping. **Macromolecular**, v. 43, n. 13, p. 5521–5523, 2010.
- [150] PAKZAD, A.; SIMONSEN, J.; YASSAR, R. S. Gradient of nanomechanical properties in the interphase of cellulose nanocrystal composites. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 2, p. 314–319, 2012.
- [151] ZHANG, S. et al. Quantitative nanomechanical mapping on poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone)/carbon nanotubes bionanocomposites using atomic force microscopy. **Polymer Testing**, v. 77, n. February, p. 105904, 2019.
- [152] CANEVAROLO, S. V. J. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2004.
- [153] ZHAO, L. et al. Miscibility and Isothermal Crystallization Behavior of Poly(Butylene Succinate-co-Adipate) (PBSA)/Poly(Trimethylene Carbonate) (PTMC) Blends. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 55, n. 6, p. 591–604, 2016.
- [154] LIMINANA, P. et al. Optimization of maleinized linseed oil loading as a biobased compatibilizer in poly(Butylene Succinate) composites with almond shell flour. **Materials**, v. 12, n. 5, p. 1–14, 2019.
- [155] TORREZAN, T. **Avaliação do comportamento reológico, térmico e mecânico de misturas de PBAT com elevados teores de lignina**. 2019. 106

f. Universidad Federal de São Carlos. 2019.

[156] BRAZEL, C. S.; ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

[157] LIMINANA, P. et al. The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly(butylene succinate (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil (MLO). **Materials**, v. 11, n. 11, p. 2179–2192, 2018.

[158] WANG, Y.; BHATTACHARYA, M.; MANO, J. F. Thermal analysis of the multiple melting behavior of poly(butylene succinate-co-adipate). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 21, p. 3077–3082, 2005.

[159] QIU, Z. et al. DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly (butylene succinate) and poly (ethylene succinate). **Polymer**, v. 44, n. 26, p. 7781–7785, 2003.

[160] GODERIS, B.; REYNAERS, H.; KOCH, M. H. J. Primary and secondary crystallization in a homogeneous ethylene-1-octene copolymer: Crystallinity heterogeneity studied by SAXS. **Macromolecules**, v. 35, n. 15, p. 5840–5853, 2002.

[161] SINHA RAY, S.; BOUSMINA, M. Crystallization behavior of poly [(butylene succinate)-co-adipate] nanocomposite. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, n. 14, p. 1207–1219, 2006.

[162] SI, P.; LUO, F. Hydrogen bonding interaction and crystallization behavior of poly (butylene succinate-co-butylene adipate)/thiodiphenol complexes. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 27, n. 11, p. 1413–1421, 2016.

[163] DU, X. C. et al. Graphene oxide induced crystallization and hydrolytic degradation of poly(butylene succinate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 123, p. 94–104, 2016.

[164] SAUER, B. B. et al. Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in polymers exhibiting multiple endotherms. **Polymer**, v. 41, n. 3, p. 1099–1108, 2000.

[165] PAN, P.; INOUE, Y. Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 7, p. 605–640, 2009.

[166] LUO, F. L. et al. Hydrogen-bonding induced change of crystallization

behavior of poly(butylene succinate) in its mixtures with bisphenol A. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, v. 31, n. 12, p. 1685–1696, 2013.

[167] CRIST, B.; SCHULTZ, J. M. Polymer spherulites: A critical review. **Progress in Polymer Science**, v. 56, n. 2016, p. 1–63, 2016.

[168] SCHRAUWEN, B. A. G. **Deformation and failure of semi-crystalline polymer systems: influence of micro and molecular structure**. 2003. 120 f. Eindhoven University of Technology. 2003.

APÊNDICE A

Imagens obtidas por MEV das tentativas de extração da lignina com acetona e solução 0,1 M de hidróxido de sódio (NaOH).

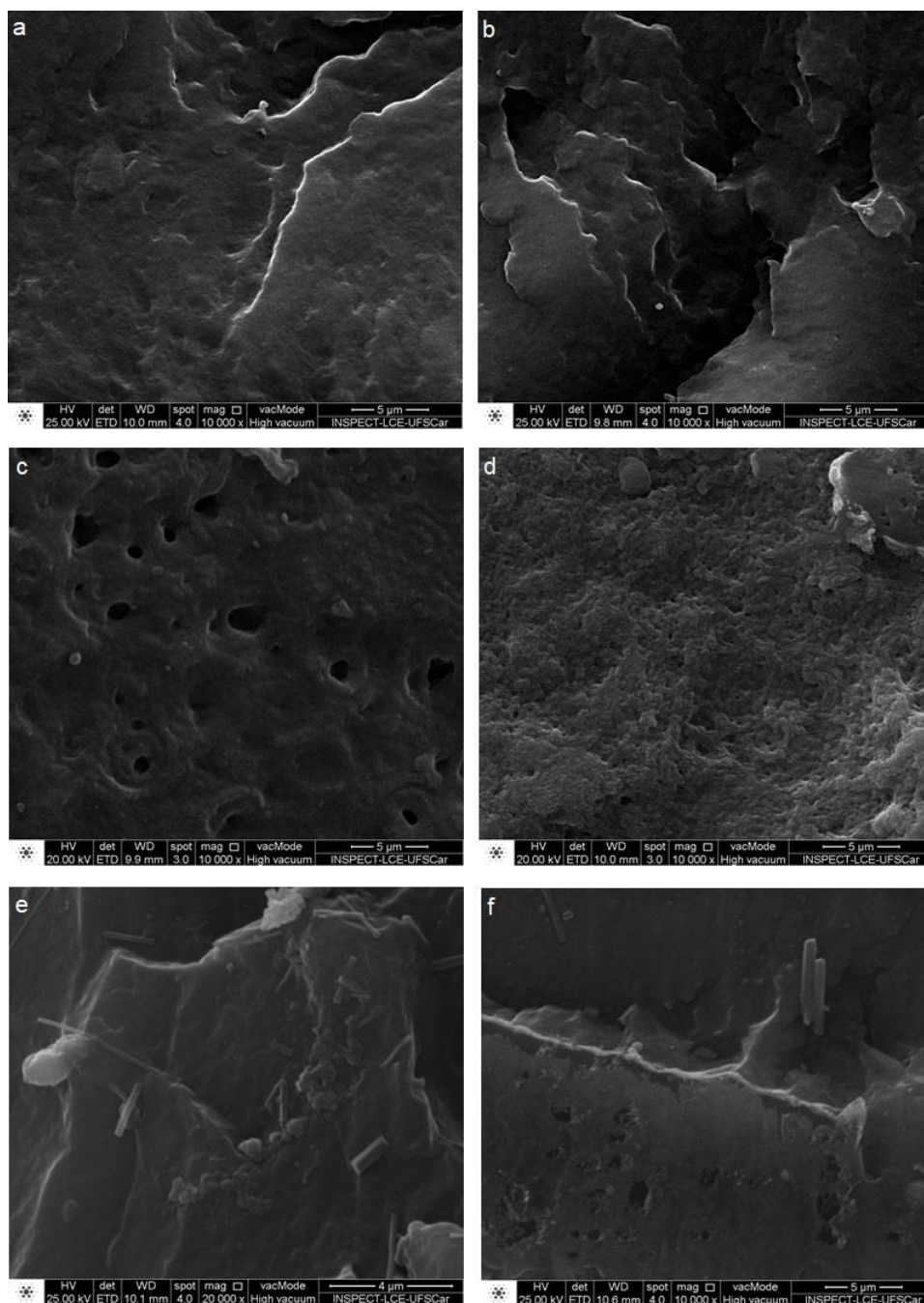


Figura A.1: Imagens de MEV das amostras 150/150/2,5 (esquerda) e 150/150/10 (direita) sem extração da lignina (a, b), extração com acetona (c, d) e extração com solução 0,1 M de NaOH (e, f).