

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - UFABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

EFEITO ESTABILIZANTE DA LIGNINA KRAFT EM PBAT DURANTE
ENVELHECIMENTO TÉRMICO E HIDROTÉRMICO

LARA TAVARES DOS SANTOS

SANTO ANDRÉ

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - UFABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

EFEITO ESTABILIZANTE DA LIGNINA KRAFT EM PBAT DURANTE
ENVELHECIMENTO TÉRMICO E HIDROTÉRMICO

LARA TAVARES DOS SANTOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito para obtenção do título de doutor em Nanociências e Materiais Avançados.

ORIENTADOR: PROF. DR. DERVAL DOS SANTOS ROSA

SANTO ANDRÉ

2018

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Tavares dos Santos, Lara

Efeito estabilizante da lignina Kraft em PBAT durante envelhecimento térmico e hidrotérmico / Lara Tavares dos Santos. — 2018.

128 fls. : il.

Orientador: Derval dos Santos Rosa

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2018.

1. Lignina Kraft. 2. PBAT. 3. polímero biodegradável. I. dos Santos Rosa, Derval. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2018. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 20 de fevereiro de 2019.

Assinatura do autor:

 _____

Assinatura do orientador:

 _____



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Lara Tavares dos Santos, realizada em 13 de dezembro de 2018:


Prof.(a) Dr.(a) **Derval dos Santos Rosa** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Sebastiao Vicente Canevarolo Junior** (Universidade Federal de São Carlos) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Esperidiana Augusta Barretos de Moura** (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Anne Cristine Chinellato** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Danilo Justino Carastan** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Denise Freitas Siqueira Petri** (Universidade de São Paulo) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Mariselma Ferreira** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Mathilde Julienne Gisèle Champeau Ferreira** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Iseli Lourenço Nantes-Cardoso** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Derval Rosa, pela atenção desde o início desta pesquisa, pela amizade e paciência, além da cuidadosa orientação neste trabalho de doutorado. Ao Prof. Wulff Possart da Universidade de Saarland, que me acolheu de braços abertos em seu laboratório, pela inesgotável paciência, desafios a mim impostos e pela isenção de julgamentos. Sinto-me uma pesquisadora um pouco mais completa ao final deste percurso, graças à benevolência destes professores, partilhando comigo o conhecimento que construíram ao longo de suas carreiras.

Aos colegas do grupo de pesquisa Paulo, Alana, Daniel, Lilian, Sueli, Ricardo, Júlio, Rennan, Clara e outros não mais presentes no laboratório, Maíra, Cécile, Rafaela, pelo apoio e troca de experiência em todas as etapas deste trabalho.

Agradeço à banca de qualificação e defesa Prof. Canevarolo, Profa. Anne, Prof. Danilo, Profa. Esperidiana, pelas observações sugeridas e aos professores do programa de Nanociência e Materiais Avançados pelos ensinamentos.

À empresa Suzano Papel e Celulose, em especial Msc. Sérgio Saraiva, pela amostra de lignina, todo o suporte de recursos e valiosas discussões. À Universidade Federal do ABC (UFABC) e CAPES pelo apoio financeiro, viabilizando este trabalho. Este trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

Aos meus pais, José Garduzi Tavares e Mary Basilio Tavares, por investirem e acreditarem na minha educação. À minha sogra, Deolinda Doce dos Santos, pelo carinho e pela doçura que carrega até mesmo no nome.

Não menos importante, ao meu marido Demétrio Santos, pela vida compartilhada com tanto respeito, apoio, maturidade e amor. Por todas as trocas, ideias malucas e discussões. Tudo isso só foi possível com ele ao meu lado, por me dar coragem e acreditar em mim, até mais do que eu acreditei. E, ainda assim, embelezar a minha vida me presenteando com nosso filho Heitor e minhas enteadas Nicole e Alanis. Obrigada!

“O Lobo da Estepe parecia por sua própria independência. Havia alcançado sua meta, seria sempre independente, ninguém haveria de mandar nele, jamais faria algo para ser agradável aos outros. Só e livre, decidia sobre seus atos e omissões. Pois todo homem forte alcança indefectivelmente o que um verdadeiro impulso lhe ordena buscar.”

O Lobo da Estepe, Herman Hesse

RESUMO

A demanda por polímeros ecologicamente sustentáveis e aditivos naturais está crescendo significativamente. Esses sistemas podem reduzir os impactos ambientais, ao mesmo tempo em que podem otimizar o desempenho de produtos finais. O copoliéster poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um polímero biodegradável com elevadas propriedades mecânicas e fácil processabilidade, com potencial para substituir polímeros tradicionais em aplicações como embalagens alimentícias e filmes agrícolas. De forma análoga, a lignina Kraft (LK), resíduo gerado a partir da indústria de papel, tem se mostrado uma matéria-prima de fonte renovável promissora para desenvolvimento de produtos de caráter sustentável. Sua estrutura fenilpropanóica e a presença de diversos grupos funcionais permitem que seja utilizada como alternativa para substituição de materiais sintéticos cuja utilização é restrita em razão do potencial risco à saúde, como por exemplo, os antioxidantes. Este trabalho propõe integrar as características destes dois materiais e investigar o efeito de estabilização termo-oxidativa de diferentes teores de lignina (0, 1, 3, 5 e 10%, em massa), quando incorporada ao PBAT. Devido ao caráter higroscópico da lignina, a absorção de água das formulações foi avaliada, com o objetivo de investigar sua influência no processo de estabilização. Inicialmente, foi realizada a caracterização das matérias-primas, bem como dos filmes obtidos a partir da combinação destes dois materiais. Todos os filmes obtidos com lignina apresentaram aumento da temperatura de degradação oxidativa, em comparação com o PBAT puro. No entanto, as imagens de microscopia de força atômica (AFM) mostraram uma aglomeração de lignina para as composições contendo 5% e 10% LK. Posteriormente, as amostras foram envelhecidas em duas condições ambientais distintas: a temperatura de 60 °C em ar seco e a 60 °C com umidade relativa de 90%, com o intuito de investigar os efeitos da temperatura e umidade (de forma isolada) na degradação do PBAT. Técnicas como microtomia associada à FTIR modo μ -ATR permitiram determinar a variação dos principais grupos químicos, como consequência da degradação em função da profundidade no polímero. Alterações causadas pelo envelhecimento nas propriedades térmicas e reológicas dos materiais foram estudadas por DSC e reômetro de placas paralelas, os quais revelaram a competição entre os efeitos de proteção e absorção de umidade. De forma geral, os resultados evidenciaram a ação estabilizante da lignina, permitindo sugerir uma condição ótima de aplicação.

Palavras-chave: Lignina Kraft, PBAT, polímero biodegradável

ABSTRACT

The demand for environmentally sustainable polymers and natural additives is growing significantly. These systems can reduce environmental impacts while optimizing the performance of end products. The copolyester poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is a biodegradable polymer with good mechanical properties and easy processability, which has the potential to replace traditional polymers in applications such as food packaging and agricultural films. Similarly, Kraft lignin (KL), a paper industry residue, has proved to be a promising renewable raw material for the development of sustainable products. Its phenylpropanoic structure and the presence of several functional groups allow it to be used as an alternative for the replacement of synthetic materials whose use is restricted due to the potential health risk, such as antioxidants. This work proposes to embed the properties of both materials and investigate the effect of thermo-oxidative stabilization of several lignin contents (0, 1, 3, 5 and 10%, by mass) when incorporated into PBAT. Due to the hygroscopic character of lignin, the water absorption of the compositions was evaluated, in order to investigate its influence on the stabilization process. Initially, the characterization of the raw materials, as well as the films obtained from the combination of these two materials, was carried out. All lignin-containing films showed an increase in oxidative degradation temperature compared to pure PBAT. However, the atomic force microscopy (AFM) images showed a lignin agglomeration for the compositions containing 5% and 10% KL. Subsequently, the samples were aged in two different environmental conditions: 60 °C in dry air and 60 °C in 90% relative humidity, in order to investigate the effects of temperature and humidity (on their own) on the PBAT degradation. Techniques such as microtomy associated to FTIR μ -ATR mode determined the main chemical groups variation in function of the depth profile in the polymer, as a consequence of the degradation. Changes caused by aging in the thermal and rheological properties were studied by DSC and parallel plate rheometer, which revealed the competition between the effects of protection and moisture absorption. In general, the results showed the stabilizing action of lignin, suggesting an optimal application condition.

Keywords: Kraft lignin, PBAT, biodegradable polymer

CURRICULUM VITAE

1. Dados pessoais

Nome: Lara Tavares dos Santos

Nascimento: 05/02/1981 – São Paulo/SP

Curriculum lattes: <http://lattes.cnpq.br/5877893211730670>

2. Formação acadêmica

2012 – 2014 Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados

Universidade Federal do ABC, UFAC, Brasil

Título: Deposição e caracterização de óxidos metálicos pré e pós tratamento superficial por conversor de camadas a base de zircônio

Orientador: Demétrio Jackson dos Santos

2001 – 2005 Bacharelado em Química

Universidade de Campinas, UNICAMP, Brasil

3. Produção científica

3.1 Artigos publicados durante o período de doutoramento

Tavares, L.B.; ITO, N.M.; Salvadori, M.C.; Santos, D.J.; Rosa, D.S. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. **Polymer Testing**, v. 67, p. 169, 2018.

Gouveia, J.R.; Costa, C.L.; Tavares, L.B.; Santos, D.J. Synthesis of lignin-based polyurethanes: A mini-review. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 15, p. 000, 2018.

Santos, D.J.; Ito, N.M.; Oliveira, M.; Tavares, L.B.; Salvadori, M.C.; Antunes, R.A. Preparation and characterization of copper thin film obtained by metal plasma immersion ion implantation and deposition. **Thin Solid Films**, v. 649, p. 141, 2018.

Tavares, L.B.; Rocha, R.G.; Rosa, D.S. An organic bioactive pro-oxidant behavior in thermal degradation kinetics of polypropylene films. **Iranian Polymer Journal**, v. 26, p. 273, 2017.

Sugano-Segura, A.T.R.; Tavares, L.B.; Rizzi, J.G.F.; Rosa, D.S.; Salvadori, M.C., Santos, D.J. Mechanical and thermal properties of electron beam-irradiated polypropylene reinforced with Kraft lignin. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 139, p.5,2017.

Tavares, L.B.; Boas, C.V.; Schleder, G.R.; Nacas, A.; Rosa, D.S.; Santos, D.J. Bio-based polyurethane prepared from Kraft lignina and modified castor oil. **Express Polymer Letter**, v. 10, p. 927, 2016.

Santos, D.J.; Tavares, L.B.; Salvadori, M.C. Zirconium based metal pretreatments: A characterization method for ecologically sustainable thin film surface pretreatments. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 693, 2016.

Santos, D.J.; Tavares, L.B.; Antunes, R.A.; Droppa, Roosevelt; Silva, T.F.; Salvadori, M.C. Properties of aluminium oxide thin film obtained by metal plasma immersion ion implantation and deposition after zirconium-based pretreatment. **Vacuum**, v. 121, p. 32, 2015.

3.2 Artigos submetidos para publicação durante o período de doutoramento

Tavares, L.B.; Rosa, D.S. Kraft lignin as antioxidant for thermo-oxidative stability enhancement of poly(butylene adipate-co-terephthalate). Submetido para a revista em 31/10/2018: **Thermal Analysis and Calorimetry**

Tavares, L.B.; Rosa, D.S. Stabilization effect of kraft lignin into PBAT: Thermal analyses approach. **Submetido para a revista em 30/07/2018: Revista Matéria**

4. Experiência profissional industrial

Chemetall do Brasil Ltda

Indústria química alemã na área de tratamento de superfícies metálicas

Cargo: Supervisora dos laboratórios de Desenvolvimento, Suporte ao Cliente e Controle de Qualidade

Período: mar/2012 – jan/2015

Henkel Ltda

Indústria química alemã na área de adesivos

Cargo: Química de Desenvolvimento Pleno

Período: dez/2009 – fev/2012

Química Roveri Comercial Ltda

Distribuidora brasileira de produtos químicos para o mercado de tintas

Cargo: Química

Período: ago/2004 – set/2009

APRESENTAÇÃO

A doutoranda iniciou seus estudos no programa de pós-graduação em Nanociência e Materiais Avançados na UFABC em fevereiro de 2015, integrando-se ao grupo do Laboratório de Polímeros Ambientalmente Amigáveis, coordenado pelo professor Derval dos Santos Rosa. As pesquisas do grupo englobam a caracterização e aplicação de materiais poliméricos biodegradáveis; obtenção, modificação superficial e caracterização de polímeros naturais tais como celulose, nanocelulose e lignina; e desenvolvimento de aplicações tais como filmes agrícolas, membranas e hidrogéis. O grupo conta com significativa produção científica, além de formar ostensivamente recursos humanos em pesquisa e desenvolvimento.

Conforme previamente apresentado no currículo, a doutoranda havia trabalhado em desenvolvimento de formulações de adesivos utilizando biomassa, tais como óleos vegetais, na empresa Henkel. Nesta mesma empresa iniciou um contato preliminar com o prof. Wulff Possart da Universidade de Saarland (Alemanha), professor renomado na área de adesivos, estudos de interface e degradação de polímeros. Ao iniciar o doutorado, restabeleceu contato com o prof. Possart sugerindo uma colaboração na forma de doutorado sanduíche, devido ao interesse no conhecimento do grupo, e disponibilidade de equipamentos. A colaboração se concretizou e as atividades foram desenvolvidas durante um ano (Set/2016 – Out/2017) na Alemanha, as quais permitiram conhecer de maneira aprofundada a técnica de FTIR- μ ATR associada à microtomia, além de melhorar a habilidade no idioma inglês e relação interpessoal. Sem dúvida, o período de doutorado sanduíche possibilitou valiosas experiências nos aspectos acadêmicos, profissional e pessoal.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Frações mássicas das composições estudadas e nomenclatura utilizada.....	37
Tabela 2: Número de onda das absorções e suas respectivas atribuições dos picos obtidos por FTIR da lignina.....	50
Tabela 3: Percentual, em massa, dos elementos nitrogênio (N), carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S) e oxigênio (O) na lignina utilizada no trabalho.	51
Tabela 4: Resultados médios da massa molar ponderal média (Mw), massa molar numérica média (Mn) e polidispersividade da lignina em estudo (Mw/Mn).	52
Tabela 5: Quantidades dos grupos hidroxila alifático e aromático, e unidades siringila (S), guaiacila (G) e p-hidroxifenila (H) na lignina Kraft.....	53
Tabela 6: Valores médios de módulo, máxima tensão de tração e máxima deformação do PBAT puro e composições de PBAT/lignina.	59
Tabela 7: Atribuição dos principais picos de FTIR do PBAT puro.	61
Tabela 8: Resultados obtidos por termogravimetria das curvas de TGA e DTG para o PBAT puro e as composições de PBAT/lignina.....	63
Tabela 9: Valores das temperaturas de transição vítrea (Tg), de fusão (Tm) e de cristalização (Tc) obtidas por DSC.....	65
Tabela 10: Tempo de indução oxidativa (OIT) para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina a 220 °C.	66
Tabela 11: Temperatura de indução oxidativa para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina.....	68
Tabela 12: Valores do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e temperatura de transições vítrea (Tg) obtida a partir das curvas de tan delta para PBAT puro e PBAT/lignina obtidos por DMA.	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 2: Ilustração dos três principais precursores da lignina (monolignóis) e suas estruturas correspondentes no polímero lignina: (a) p-hidroxifenila (H), (b) guaiacila (G) e (c) siringila (S) (Laurichesse e Avérous, 2014).	11
Figura 3: Representação esquemática da estrutura da lignina de madeira hardwood evidenciando as unidades siringila (S – azul), guaiacila (G – verde) e principais ligações (Zakzeski <i>et al.</i> , 2010).	12
Figura 4: Representação esquemática de lignina derivada do processo Kraft (Zakzeski <i>et al.</i> , 2010). As hidroxilas marcadas são sítios doadores de hidrogênio, permitindo que a lignina atue como estabilizante primário de polímeros.	17
Figura 5: Mecanismo de estabilização proposto para lignina.	21
Figura 6: Ilustração da estrutura química do poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).	24
Figura 7: Degradação hidrolítica do PBAT. As linhas pontilhadas indicam outras ligações ésteres da cadeia do PBAT passíveis de cisão (adaptado de Al-Itry, Lamnawar e Maazouz, 2012).	26
Figura 8: Esquema genérico do processo de biodegradação (Bardi e Rosa, 2007).	27
Figura 9: Reação genérica mostrando a policondensação e hidrólise de poliésteres (adaptado de Ashter, 2016).	32
Figura 10: Dimensões das amostras utilizadas para os ensaios de envelhecimento térmico e hidrotérmico.	42
Figura 11: Ilustração do acondicionamento das amostras durante o ensaio de envelhecimento para as duas condições.	43
Figura 12: Ilustração da forma de preparação das amostras para a realização do perfil de profundidade por microtomia (adaptado a partir de Meiser <i>et al.</i> , 2008).	44
Figura 13: Ilustração do princípio da medição de microespectroscopia ATR (Depollier, Huacuja-Sánchez, Possart, 2018).	45
Figura 14: Ilustração das análises realizadas na superfície das amostras.	46
Figura 15: Esquema utilizado para as medidas superficiais pontuais de FTIR modo μ ATR utilizando a microtomia. (adaptado de Meiser <i>et al.</i> , 2008).	47
Figura 16: Espectro obtido por FTIR da lignina Kraft utilizada neste estudo: (a) de 4000 a 2000 cm^{-1} , (b) de 2000 a 1400 cm^{-1} e (c) de 1400 a 600 cm^{-1}	50
Figura 17: Curvas térmicas da lignina Kraft, obtidas por DSC, em atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	54
Figura 18: Curva termogravimétrica e primeira derivada da lignina Kraft em atmosfera inerte (N_2) e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	55
Figura 19: Micrografias da lignina obtidas por MEV com aumento de (a) 100x, (b) 2000x, (c) 5000x e (d) 10000x.	56
Figura 20: Gráficos de módulo elástico (a), limite de resistência (b) e alongamento na ruptura (c) do PBAT puro e composições de PBAT/lignina.	58
Figura 21: Espectros obtidos por FTIR do PBAT puro utilizado neste estudo: a) de 4000 a 2000 cm^{-1} , b) de 2000 a 1300 cm^{-1} e c) de 1300 a 600 cm^{-1}	60

Figura 22: Espectros obtidos por FTIR da lignina Kraft (KL), e dos filmes de PBAT puro e composições de PBAT com lignina: (a) de 4000 a 2500 cm^{-1} , (b) de 1800 a 1550 cm^{-1} , (c) de 1550 a 1050 cm^{-1} e (d) de 1050 a 700 cm^{-1}	62
Figura 23: Curvas (a) termogravimétricas de perda de massa para as amostras de lignina kraft, PBAT sem e com lignina.e (b) DTG para as amostras de PBAT sem e com lignina	63
Figura 24: Curvas térmicas, obtidas por DSC, dos filmes de PBAT puro e suas composições de PBAT/lignina (a) curva de aquecimento e (b) curva de resfriamento.	64
Figura 25: Curvas de OIT para o PBAT sem e com diferentes concentrações de lignina.	66
Figura 26: Curvas térmicas, obtidas por DSC oxidativo, dos filmes de PBAT puro e suas composições de PBAT/lignina.	68
Figura 27: Resultados obtidos por DMA: (a) Módulo de armazenamento elástico E' , (b) módulo de perda E'' e (c) tan delta dos filmes de PBAT e suas composições de PBAT/Lignina.	69
Figura 28: Módulos de armazenamento (G') (a) e de perda (G'') (b) das amostras de PBAT puro e composições de PBAT/lignina.....	72
Figura 29: Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular das amostras de PBAT puro e composições de PBAT/lignina.....	73
Figura 30: Micrografias dos filmes de PBAT e PBAT/Lignina obtidas por AFM (a) PBAT_L0, (b) PBAT_L1, (c) PBAT_L3, (d) PBAT_L5 e (e) PBAT_L10 com varredura de 2,5 x 2,5 μm	76
Figura 31: Absorção de água dos filmes de PBAT puro e PBAT/lignina em função do tempo.	77
Figura 32: Estudo de homogeneidade na superfície dos corpos de prova (a) índice de carbonila (A_{1712}/A_{727}) e (b) índice de metileno (A_{2956}/A_{727}).....	80
Figura 33: Índice em 2956 cm^{-1} (A_{2956}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a 60 °C e ar seco.....	82
Figura 34: Índice em 1712 cm^{-1} (A_{1712}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a 60 °C e ar seco.....	83
Figura 35: Índice em 1269 cm^{-1} (A_{1269}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a 60 °C e ar seco.....	85
Figura 36: Índice em 1167 cm^{-1} (A_{1167}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a 60 °C e ar seco.....	86
Figura 37: Índice em 2956 cm^{-1} (A_{2956}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a 60 °C e umidade.	87

Figura 38: Índice em 1712 cm^{-1} (A_{1712}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade.	88
Figura 39: Índice em 1269 cm^{-1} (A_{1269}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade.	90
Figura 40: Índice em 1167 cm^{-1} (A_{1167}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umido.	91
Figura 41: Variação da temperatura de transição vítrea T_g (a), variação da temperatura de fusão T_m (b) e variação da temperatura de cristalização T_c (c) para as amostras de PBAT puro e composições de PBAT/lignina antes do envelhecimento e após 30, 60 e 90 dias envelhecido em ambiente seco.	93
Figura 42: Variação da temperatura de transição vítrea T_g (a), variação da temperatura de fusão T_m (b) e variação da temperatura de cristalização T_c (c) para as amostras de PBAT puro e composições de PBAT/lignina antes do envelhecimento e após 30, 60 e 90 dias em ambiente úmido.	95
Figura 43: Viscosidade complexa para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ambiente seco.	97
Figura 44: Viscosidade complexa para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ambiente úmido.	99

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 sistema de degradação e estabilização de polímeros	5
3.1.1 Degradação de polímeros	5
3.1.2 Estabilização de polímeros.....	8
3.2 LIGNINA.....	10
3.2.1 Processos de obtenção de lignina	14
3.2.2 Aplicações de lignina Kraft em polímeros.....	18
3.3 Polímeros biodegradáveis	23
3.3.1 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).....	24
3.3.2 Biodegradação.....	26
3.3.3 Efeitos oxidantes na fase abiótica da biodegradação	27
3.3.4 Degradação termo-oxidativa de poliésteres	29
3.3.5 Degradação por hidrólise	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Materiais	34
4.2 Caracterização da lignina KRAFT.....	34
4.2.1 Caracterização da estrutura por espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.2.2 Determinação da composição por análise elementar C, H, N, S e O	35
4.2.3 Determinação da massa molar por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	35
4.2.4 Caracterização por ressonância magnética nuclear (³¹ P RMN).....	35
4.2.5 Estudo do comportamento térmico por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	36
4.2.6 Estudo do comportamento térmico por análise termogravimétrica (TGA)....	36
4.2.7 Caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.3 Preparação e caracterização dos filmes.....	37
4.3.1 Preparação das composições	37
4.3.2 Caracterização das composições	37

4.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA LIGNINA COMO ESTABILIZANTE TERMO- OXIDATIVO	41
4.4.1 Preparação dos corpos de prova para os ensaios de envelhecimento.....	42
4.4.2 Envelhecimento térmico e hidrotérmico	42
4.4.3 Preparação dos corpos de prova por microtomia	43
4.4.4 Caracterização das amostras cortadas	45
5. RESULTADO E DISCUSSÕES.....	49
5.1 Caracterização da lignina KRAFT.....	49
5.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – modo ATR (FTIR-ATR)	49
5.1.2 Análise elementar C, H, N, S e O.....	51
5.1.3 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	51
5.2 caracterização dos filmes de pbat e COMPOSIÇÕES DE PBAT/lignina.....	57
5.2.1 Ensaio mecânico.....	57
5.2.2 Infravermelho com transformada de Fourier - modo ATR (FTIR-ATR)	59
5.2.3 Termogravimetria.....	62
5.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	64
5.2.5 Tempo de indução oxidativa (OIT).....	65
5.2.6 Temperatura de indução oxidativa (DSC oxidativo)	67
5.2.7 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)	68
5.2.8 Análise reológica.....	71
5.2.9 Microscopia de força atômica (AFM).....	74
5.2.10 Absorção.....	76
5.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA LIGNINA COMO ESTABILIZANTE.....	78
5.3.1 Microespectroscopia FTIR-ATR.....	79
5.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	92
6. CONCLUSÕES.....	101
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1. INTRODUÇÃO

O reuso de subprodutos industriais vem emergindo como uma importante alternativa para amenizar os efeitos do descarte de resíduos no meio ambiente. Dentre as indústrias geradoras de resíduos sólidos, a de papel e celulose enfrenta o desafio de reutilizar um de seus principais subprodutos: a lignina. Depois da celulose, a lignina é o segundo polímero natural mais abundante encontrado na natureza (Santos *et al.*, 2014) e pode ser encontrada em plantas na proporção entre 15% e 40%, em massa (Pérez-Guerrero *et al.*, 2014). A lignina é um polímero natural obtido na extração da lignocelulose, como subproduto, durante a manufatura de papel ou produção de biodiesel. A capacidade de produção mundial da lignina pelo processo de separação das fibras da madeira (polpação) em indústrias papeleiras está estimada em torno de 50 milhões de toneladas por ano (Belgacem e Gandini, 2008; Kun e Pukánszky, 2017). O composto é tratado como resíduo e menos de 2% é reaproveitado como produto, sendo a maior parte queimada para produção de energia (Arshanitsa *et al.*, 2013; Azadfar, Gao e Chen, 2015; Belgacem e Gandini, 2008). Esforços vêm sendo direcionados para a reutilização deste alto volume de lignina em produtos com maior valor agregado, já que esta não é reciclada facilmente, destino dado a grande maioria dos materiais poliméricos. Dentre as diversas possíveis aplicações, a utilização de lignina como aditivo antioxidante em polímeros vem sendo amplamente estudada.

As ligninas são potenciais eliminadores de radicais livres devido à presença de hidroxilas dos grupos fenólicos estericamente impedidas, proporcionando a estabilização em reações induzidas por oxigênio e suas espécies radicalares (Domenek *et al.*, 2013; Kirschweng *et al.*, 2017). A atividade antioxidante da lignina tem sido investigada como um possível substituto de antioxidantes sintéticos, cuja utilização é restrita em razão do potencial risco à saúde (Aguié-Béghin *et al.*, 2015) e a crescente demanda de utilização de materiais renováveis. Quando incorporada em diferentes matrizes poliméricas como polietileno (PE) (Sadeghifar e Argyropoulos, 2015), polipropileno (PP) (Gregorova, Košíková e Stasko, 2007; Pouteau *et al.*, 2005), borracha natural (NR) (Gregorová, Košíková e Moravčík, 2006) e poli(ácido láctico) (PLA) (Domenek *et al.*, 2013), a lignina age como estabilizante contra a oxidação térmica ou a degradação ultravioleta (UV) (Duval e Lawoko, 2014; Morsella *et al.*, 2016), sem alterar significativamente a degradação destes materiais após descarte

devido a sua biodegradabilidade (Domenek *et al.*, 2013; Gregorova, Košíková e Stasko, 2007; Kabir *et al.*, 2018). Estudos mostram que a adição de antioxidantes naturais em polímeros biodegradáveis, como PLA (Hwang *et al.*, 2012; Soto-Valdez, Auras e Peralta, 2011), têm menores restrições de uso em produtos alimentícios, o que tem estimulado suas aplicações como aditivos em membranas funcionais (Hwang *et al.*, 2012).

Indústrias, consumidores e autoridades governamentais têm despendido especial atenção aos polímeros biodegradáveis como um potencial substituto de polímeros convencionais para a redução de resíduos sólidos, uma vez que minimizam os impactos ambientais após o seu descarte. Os três principais setores em que os polímeros biodegradáveis são introduzidos incluem embalagens, agricultura e medicina (Shah *et al.*, 2008). Dentre os polímeros biodegradáveis, o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) tem se destacado graças às suas propriedades mecânicas e processabilidade. O PBAT é um copoliéster sintético, flexível, de estrutura aromática e alifática. Possui um alongamento na ruptura superior à maioria dos poliésteres biodegradáveis, como o PLA e, por esta razão, é mais adequado em aplicações como embalagens alimentícias e filmes agrícolas (Bordes, Pollet e Avérous, 2009). Trata-se de um polímero derivado do petróleo, em que a parte alifática é responsável por sua biodegradabilidade, e a parte aromática por elevadas propriedades mecânicas, se comparado com outros biopolímeros (Siegenthaler *et al.*, 2012).

Estudos recentes reportam a inclusão de lignina em PBAT com o objetivo de alterar propriedades mecânicas e térmicas, bem como verificar a compatibilidade destes polímeros (Chen *et al.*, 2014; Nitz, Semke e Mülhaupt, 2001). No entanto, nenhum estudo, até o momento, investiga o efeito da incorporação de lignina em PBAT, quanto à sua ação antioxidante e a dependência deste efeito na sua capacidade de absorção de umidade.

Este trabalho investigou o efeito antioxidante térmico e hidrotérmico da lignina kraft quando incorporada em PBAT e avaliou como a absorção de água da lignina pode afetar este efeito. A técnica de AFM foi aplicada para determinar a concentração, a partir da qual, ocorreu a separação de fase entre LK e PBAT. Análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios de absorção evidenciaram alterações significativas das propriedades dos filmes em função da separação destas fases. Análises termo-

oxidativas, DSC e reologia revelaram o efeito antioxidante da LK quando incorporada em PBAT, além de esclarecer importantes alterações estruturais dos filmes, em função do envelhecimento. Os efeitos da presença de umidade foram confirmados e quantificados. Os resultados definitivamente apontam a LK como uma solução sustentável na proteção de PBAT, abrindo uma larga gama de aplicações deste sistema em embalagens alimentícias, filmes agrícolas entre outras aplicações.

2. OBJETIVOS

Elucidar e quantificar o efeito de estabilização termo-oxidativa e hidrolítica da lignina Kraft em PBAT.

Para tal finalidade, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- Investigar a dispersão e homogeneidade das composições de PBAT/lignina;
- Investigar a absorção de água destes materiais e determinar a influência da hidrólise na degradação do PBAT;
- Entender as alterações químicas e físicas, em função do envelhecimento térmico e hidrotérmico, no PBAT sem e com lignina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os polímeros, macromoléculas constituídas de unidades moleculares repetitivas (meros), podem ser classificados de acordo com sua origem: sintética ou natural. Como exemplos de polímeros sintéticos podem ser mencionados o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinila) (PVC), entre outros. Já os polímeros naturais, encontrados na natureza e usados pela humanidade há milhares de anos, destacam-se as proteínas, polissacarídeos, resinas naturais, látex, celulose, entre outros (Ashter, 2016).

A utilização destes polímeros na forma de produtos muitas vezes exige o uso de um sistema de estabilização, com o objetivo de protegê-los da ação de agentes degradativos como calor e radiação UV. No entanto, para uma proteção adequada é importante o entendimento dos processos de degradação e estabilização dos materiais poliméricos, em especial, dos materiais biodegradáveis que na maioria das vezes sofrem processos de degradação abiótica e biótica.

3.1 SISTEMA DE DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS

3.1.1 Degradação de polímeros

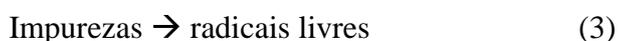
Segundo De Paoli (2008), degradação é qualquer reação química responsável por alterar as propriedades de um material polimérico. Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros, podendo ser pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início ou durante a degradação (cisão de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização) ou pela fonte de energia de iniciação destas reações (térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química, ou fissuramento sob tensão - *stress-cracking*). No entanto, qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a primeira etapa de degradação, conhecida como iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação covalente, na cadeia principal ou lateral, gerando espécies reativas (cisão heterolítica). A cisão de cadeias ou rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação for superior à energia de ligação. Esta energia

pode ser fornecida de diferentes formas: calor (termólise), luz (fotólise), radiação ionizante (radiólise), cisalhamento (carregamento mecânico), ataque químico (por exemplo, a hidrólise) ou biológico (Laycock *et al.*, 2017; De Paoli, 2008). Este rompimento vai gerar espécies reativas, na maioria dos casos são radicais livres, que serão responsáveis pela propagação do processo.

Após a formação de radicais livres na etapa inicial da degradação, a reação radicalar pode se propagar ou pode haver a recombinação intermolecular, ocorrendo a reticulação da cadeia polimérica, ou intramolecular, ocorrendo a ciclização da cadeia. O processo de reticulação é mais comum e acarretará no aumento da massa molar média.

A degradação por oxigênio atmosférico, ou auto-oxidação, ocorre durante o uso do material, normalmente em temperaturas elevadas, ou durante o processamento. A auto-oxidação, descrita de forma genérica a seguir, é um processo autocatalítico, o qual ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou de impurezas presentes. Esta etapa está relacionada à energia (calor, luz, radiação, etc.) fornecida para a clivagem homolítica de ligações químicas covalentes, na cadeia principal ou em cadeia lateral, conforme ilustrado na reação (1) e somente tem continuidade na presença de oxigênio, reação (2). As reações 1-3 representam o processo de iniciação, onde P representa a cadeia polimérica.

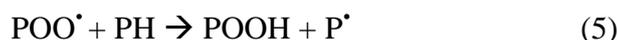
Iniciação:



O rompimento, ou cisão da ligação, gera radicais livres que são responsáveis pela propagação do processo de degradação, reações 4-10. O macrorradical alquila formado (P^{\bullet}) é altamente reativo e na presença de oxigênio forma um macrorradical peroxila (POO^{\bullet}) (4), o qual pode reagir com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando desta maneira um hidroperóxido ($POOH$) e um novo macrorradical alquila (5). É essencialmente na reação (5) que será determinada a taxa de oxidação do polímero, sendo a taxa função da

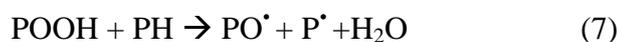
energia da ligação C-H rompida e a estabilidade do radical alquila formado (Fairgrieve, 2009).

Propagação:



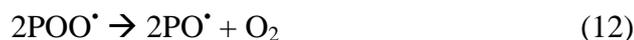
Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente dando prosseguimento às reações oxidativas. O rompimento da ligação O-O do hidroperóxido também é homolítico, formando dois radicais, um alcóxila e um hidroxila ($PO^{\bullet} + HO^{\bullet}$) (reação 6). O radical alcóxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando um grupo álcool e outro macroradical alquila (reações 7-9). O radical hidroxila poderá também reagir com outra cadeia polimérica gerando água e um outro macroradical alquila (reação 10).

Decomposição de hidroperóxidos em radicais, seguida de outras reações de propagação:



A terminação do ciclo autocatalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres, ou pela reação de dois radicais peroxíla com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido, conforme ilustrado nas reações 11-15 (Fairgrieve, 2009; De Paoli, 2008; Rabello, 2007).

Terminação:



Estes fatores, em concomitância com a ação da temperatura, determinam a cinética de degradação e conseqüentemente o número de ciclos oxidativos (reações 4 e 5) antes que a etapa de terminação ocorra. Os radicais formados nas etapas de iniciação e propagação não somente fixam o oxigênio e abstraem o hidrogênio, eles também estão sujeitos a processos de decomposição. Estas reações levam a cisão e, como conseqüência, uma diminuição na massa molar do polímero.

3.1.2 Estabilização de polímeros

Aditivos estabilizantes são compostos químicos que inibem processos degradativos de polímeros, desativando os produtos reativos ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo sua propagação. Portanto, o aditivo estabilizante retarda o processo de degradação e não o elimina. A classificação destes aditivos é determinada em função da reação que eles evitam ou retardam ou em função da etapa do processo onde eles atuam. Assim, antioxidantes são compostos que inibem especificamente as reações de oxidação; foto-estabilizantes são aqueles que inibem reações fotoquímicas. A concentração destes estabilizantes é ajustada para que eles sejam consumidos durante o tempo de armazenamento e uso. Cada estabilizante tem um mecanismo de reação específico para inibir um processo de degradação e geralmente envolve a desativação de radicais livres ou decomposição de hidroperóxidos. Desta forma, a concentração vai depender de diversos fatores tais como o tipo de polímero, modo de processamento, aplicação, condição de uso, etc. (De Paoli, 2008).

O processo de estabilização deve estar presente em todas as etapas da vida de um material polimérico, desde a armazenagem do monômero, produção e processamento da resina, produção do artefato final e até o seu uso final e de reciclagem (De Paoli, 2008). Os estabilizantes que atuam diretamente na desativação de radicais livres são chamados de “estabilizantes primários” e os mais comuns são fenóis estericamente impedidos e aminas secundárias aromáticas. Já os que atuam na desativação ou decomposição de hidroperóxidos são chamados de “estabilizantes secundários”, gerando produtos não radicalares (Rabello, 2009; Fink, 2010).

Antioxidantes fenólicos agem principalmente pela combinação de duas características: alta estabilidade (por ressonância no anel aromático) do radical fenila formado, e impedimento estérico produzido por grupos na posição orto em relação à hidroxila OH (Fink, 2010). O estabilizante sintético (3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil) propionato) (Figura 1a), comercialmente conhecido como Irganox 1010[®], é um dos principais antioxidantes primários utilizado em poliolefinas e/ou poliésteres, e desativa os radicais livres formados durante a degradação oxidativa, formando a estrutura B na Figura 1b. O radical fenila formado tem baixa reatividade devido ao impedimento estérico dos dois grupos *tert*-butila na posição orto em relação ao OH do fenol. Uma de suas estruturas de ressonâncias, a quinona, (estrutura C na Figura 1b), reagirá em seguida com o radical livre do polímero, impedindo a formação de radicais peróxidos através da reação com o oxigênio (Cirillo e Iemma, 2012).

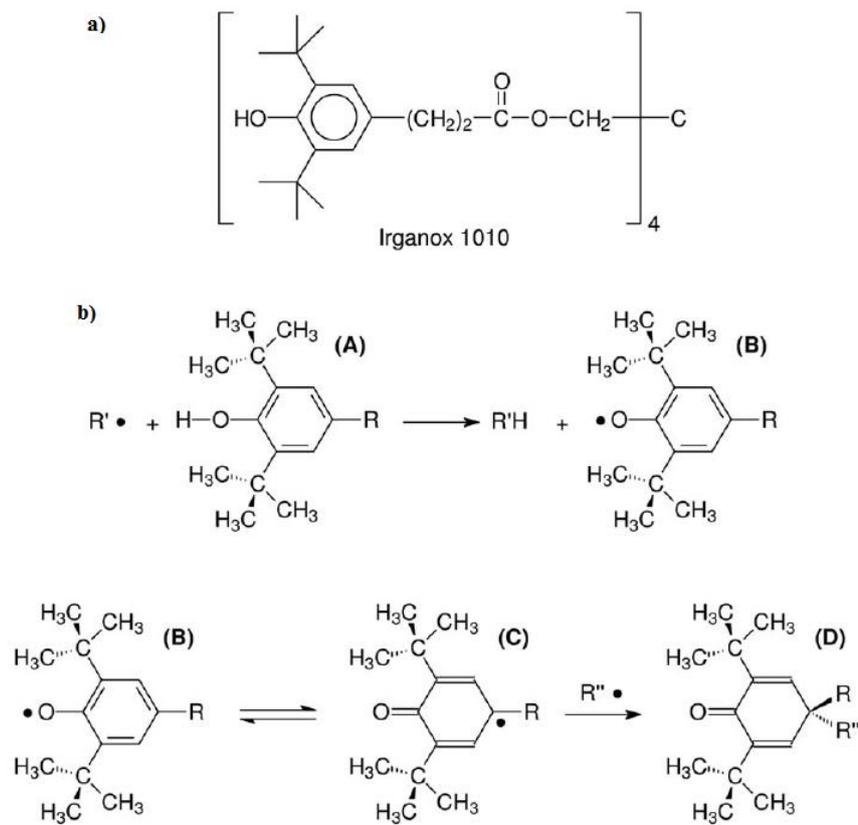


Figura 1: (a) Estrutura química de Irganox 1010 e (b) mecanismo de estabilização proposto pelo Irganox 1010: (A) estrutura do Irganox 1010, (B) radical Irganox 1010 após perda de hidrogênio da hidroxila do grupo fenol, (C) estrutura radicalar quinona e (D) forma “inativa” de C, após reagir com um radical livre polimérico. R é a cadeia longa do Irganox 1010 mostrada em (a); R' e R'' são os radicais poliméricos gerados por degradação oxidativa (Gadioli, Waldman e De Paoli, 2016).

A lignina possui estrutura com regiões análogas ao Irganox 1010, atuando de forma similar no processo de estabilização. Mais informações sobre a lignina se faz necessário para o entendimento do comportamento deste polímero e será apresentado no item a seguir.

3.2 LIGNINA

Ligninas são polifenóis de estrutura tridimensional complexa e amorfa, formada pela polimerização enzimática de três principais monômeros (monolignóis): álcool

coniferílico, álcool sinapílico e álcool p-cumarílico. As subestruturas fenólicas, ou unidades C₆-C₃ (fenilpropanoicas), que se originam a partir destes monolignóis são chamadas de guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H) (Figura 2). A estrutura resultante é uma macromolécula irregular com grande variedade de grupos funcionais, tais como grupos aromáticos, hidroxila alifática e fenólica, metoxila, carbonila e carboxila (Figura 3).

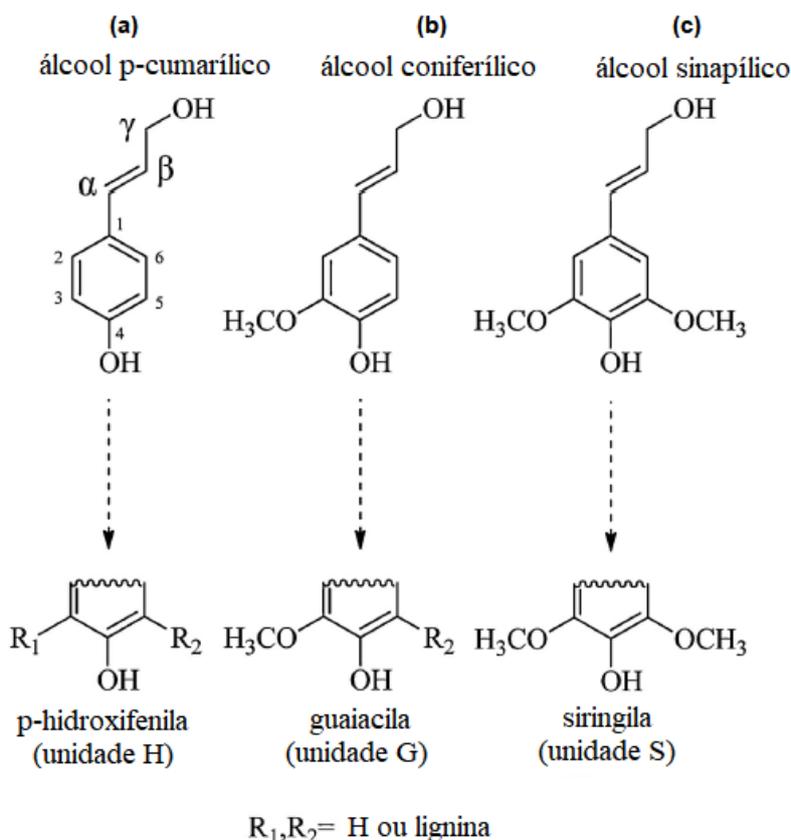


Figura 2: Ilustração dos três principais precursores da lignina (monolignóis) e suas estruturas correspondentes no polímero lignina: (a) p-hidroxifenila (H), (b) guaiacila (G) e (c) siringila (S) (Laurichesse e Avérous, 2014).

As diferentes combinações possíveis entre os monômeros levam à formação de importantes ligações entre as unidades. As mais abundantes envolvem o carbono β de uma unidade e a hidroxila aromática de outra unidade formando a ligação β -O-4, a qual corresponde por quase 50% das ligações da lignina em madeiras. Além desta, outras ligações éter também são formadas (α -O-4, 4-O-5) junto com ligações C-C (β - β , β -5, β -

1) (Duval e Lawoko, 2014; Ponnusamy *et al.*, 2018), apresentadas na Figura 3. A proporção destes três monômeros orienta o tipo de ligações entre as unidades presentes na molécula de lignina, determinando o grau de ramificação e reatividade desta.

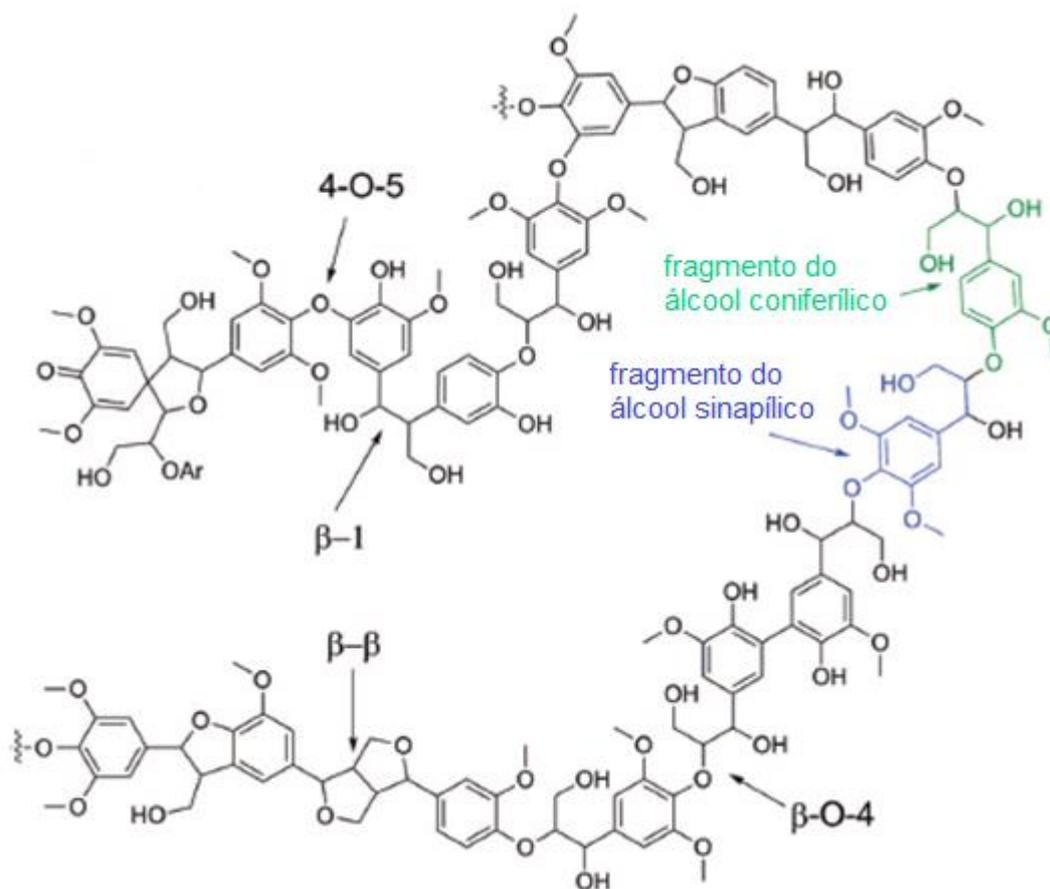


Figura 3: Representação esquemática da estrutura da lignina de madeira hardwood evidenciando as unidades síringila (S – azul), guaiacila (G – verde) e principais ligações (Zakzeski *et al.*, 2010).

A estrutura da lignina também varia com a origem botânica, período da colheita e do processo de extração (Domenek *et al.*, 2013; Gosselink *et al.*, 2004). Ligninas de madeira folhosa (*hardwood*) contêm principalmente unidades G e S (este último em maior quantidade), e traços da unidade H; enquanto que as coníferas (*softwood*) contêm a unidade G em maior quantidade e baixo conteúdo de unidade H (Gellerstedt e Henriksson, 2008; Laurichesse e Avérous, 2014). Já a unidade H é predominante em

folhas (Laurichesse e Avérous, 2014). De modo geral, a diversidade nas ligações entre as unidades resulta em uma macromolécula com alto grau de heterogeneidade, como observado na Figura 3.

A lignina é encontrada em todas as plantas vasculares, forma-se na parede celular e está quimicamente ligada principalmente às hemiceluloses e, em menor quantidade, à celulose (Gellerstedt, 2015; Gellerstedt e Henriksson, 2008). Proporciona a rigidez e reduz a permeabilidade da parede celular da planta, promovendo a resistência mecânica e proteção contra ataques químicos e biológicos, além de contribuir para o transporte de água e nutriente (Lupoi *et al.*, 2015). O isolamento da lignina e dos outros componentes de materiais lignocelulósicos envolve a quebra de ligações através de diferentes processos tais como mecânico, químico, enzimático, entre outros (Roopan, 2017; Zakzeski *et al.*, 2010); e, desta forma, a lignina extraída difere consideravelmente da encontrada na natureza. Durante o processamento, a estrutura da lignina é quebrada em frações de massas molares menores e suas propriedades físico-químicas são diretamente afetadas. Os processos de obtenção da lignina mais usuais no mercado baseiam-se em duas metodologias distintas: processos com enxofre (denominados de Sulfito e Kraft) e sem enxofre (chamados de Organosolv e Soda) (Laurichesse e Avérous, 2014). O tipo de polpação determina o tipo de lignina industrialmente disponível. As ligninas obtidas através de processos utilizando enxofre são produzidas principalmente pelas indústrias de papel e de celulose e correspondem ao principal tipo de extração.

Cada método de isolamento tem suas peculiaridades em relação aos reagentes e energia requerida que afetam a massa molar e pureza do produto final, assim como novas funcionalidades químicas são introduzidas na estrutura, como resultado do processo de obtenção. A compreensão prévia de como cada processo altera a estrutura química da lignina e suas propriedades são de crucial importância para a aplicação da mesma. No tópico a seguir será realizada uma breve descrição dos métodos acima citados e, com maiores detalhes, o processo Kraft, o qual dá origem ao tipo de lignina usada neste trabalho.

3.2.1 Processos de obtenção de lignina

O objetivo de qualquer tratamento químico de polpação é remover o máximo de lignina (e carboidratos, como a hemicelulose) para separar as fibras de celulose umas das outras, produzindo uma polpa adequada para a manufatura de papel ou outros produtos relacionados.

3.2.1.1 Processo Soda

O processo Soda é o método de polpação mais antigo e atualmente é utilizado para a produção de celulose a partir de culturas agrícolas de relativo baixo teor de lignina tais como palha de trigo, sisal, kenaf, cânhamo e bagaço de cana (Kun e Pukánszky, 2017). Neste processo, a biomassa reage com hidróxido de sódio concentrado (1M) em altas temperatura (170 °C) e pressão (10 Psi) (Chung e Washburn, 2015). A principal diferença entre este processo e o Kraft é o meio isento de enxofre. Em termos de estrutura, a lignina Soda é semelhante à lignina Kraft, exceto pela ausência de enxofre (Duval e Lawoko, 2014), o que a torna particularmente atrativa.

Lignina Soda encontra aplicações onde as ligninas Kraft ou Sulfito não são possíveis devido à presença de enxofre. É utilizada como agente de cura em aplicações com aquecimento sem desprendimento de enxofre. É também adequada para aplicações cuja atividade biológica é importante, como alimentação animal e área nutricional (Lora, 2008).

3.2.1.2 Processo Organosolv

No processo de polpação Organosolv, uma mistura de solvente orgânico polar, água e catalisador ácido ou básico são utilizados para a extração da lignina a partir de madeira ou biomassa. Os solventes mais utilizados são: ácido acético, ácido fórmico, etanol e metanol (Mesa *et al.*, 2016). Como consequência, a polaridade, estrutura e propriedades do material extraído dependem especificamente do solvente aplicado (Kun e Pukánszky, 2017). Neste processo, a lignina é separada por solubilização, o que torna possível a obtenção de uma lignina pouco modificada, isto é, de estrutura próxima à encontrada na natureza. Entretanto, o uso de solventes orgânicos aumenta o custo do

processamento e recuperação destes, além de corroer equipamentos da planta produtiva, apesar de não utilizar sulfetos e condições agressivas como as utilizadas nos processos Kraft e Sulfito (Chung e Washburn, 2015; Doherty, Mousavioun e Fellows, 2011). Como outra desvantagem deste processo pode-se mencionar que a polpa de celulose obtida é de baixa qualidade, quando comparada aos processos convencionais, o que torna este processo pouco interessante para as indústrias.

Ligninas Organosolv são usadas como carga em formulações de tintas e vernizes, e também podem ser utilizadas nas mesmas aplicações que lignina Kraft ou Soda (Vishtal e Kraslawski, 2011).

3.2.1.3 Processo Sulfito

O processo de polpação Sulfito consiste na reação da madeira ou biomassa com sulfito (SO_3^{2-}) metálico (cálcio, sódio, magnésio ou amônio) e dióxido de enxofre (SO_2) em altas temperaturas (125-150 °C) por 3 a 7 horas. A principal reação neste processo é a sulfonação de átomos do carbono α da lignina, o que resulta na quebra das ligações α -O-4-éter (Kun e Pukánszky, 2017). A lignina obtida possui uma variedade de grupos funcionais tais como hidroxilas alifáticas e aromáticas, grupos carboxílicos e grupos contendo enxofre, sendo este último responsável por sua solubilidade em água (Vishtal e Kraslawski, 2011).

A lignina extraída pelo processo sulfito tem uma larga distribuição de massa molar e alto teor de cinzas. A razão percentual de ácido carboxílico é de aproximadamente 4%, enquanto que este valor pode chegar a 13% para sulfonato (Mansouri, El e Salvadó, 2007). Com isso, as aplicações são limitadas na área de alimentação animal, surfactantes, adesivos, aditivos para cimento, agentes estabilizante de suspensão coloidal e dispersante (Laurichesse e Avérous, 2014; Vishtal e Kraslawski, 2011). A alta concentração de enxofre, aproximadamente 5-6%, faz com que a maior parte da lignina obtida no processo também seja utilizada para produção de energia para o funcionamento dos equipamentos de polpação e recuperação dos compostos inorgânicos.

3.2.1.4 Processo Kraft

O processo de polpação Kraft é o mais usado mundialmente para a produção de celulose, sendo aproximadamente 90% da produção mundial (Dos Santos, *et al.*, 2014). Neste processo, a madeira em forma de cavaco é digerida em uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), conhecida como licor branco, a 170 °C por aproximadamente 2 horas. É nesta etapa que a celulose é removida para posterior branqueamento, permanecendo lignina e carboidratos (principalmente hemicelulose) dissolvidos no licor, a partir de então denominado como licor negro.

Durante o cozimento, ocorrem diversas reações tais como a quebra de ligações entre a lignina e os carboidratos encontrados na parede celular, a despolimerização da lignina, a reação da lignina com íons hidrosulfeto e sua recondensação (Lora, 2008). A despolimerização da lignina ocorre principalmente por meio da quebra das ligações α e β éter, primeiramente envolvendo os grupos fenólicos seguida com os grupos não fenólicos. Subsequentemente, ocorre a formação de outras estruturas tais como estilbeno, estireno, catecol e bifenila (Barapatre *et al.*, 2016; Lora, 2008) (Figura 4). Estas reações dão origem a grupos fenólicos livres, solúveis no meio alcalino, modificando a estrutura da lignina e enriquecendo sua atividade antioxidante. As ligações C-C, por serem mais estáveis, tendem a ser mantidas no processo. A lignina Kraft é hidrofóbica em pH neutro e contem aproximadamente 1-2% de enxofre (medido em % atômico) na forma de grupos tiol alifático. Outros importantes grupos funcionais estão presentes nesta estrutura, como grupos metoxila, carboxílico, hidroxilas alifática e aromática (Chung e Washburn, 2015; Doherty, Mousavioun e Fellows, 2011).

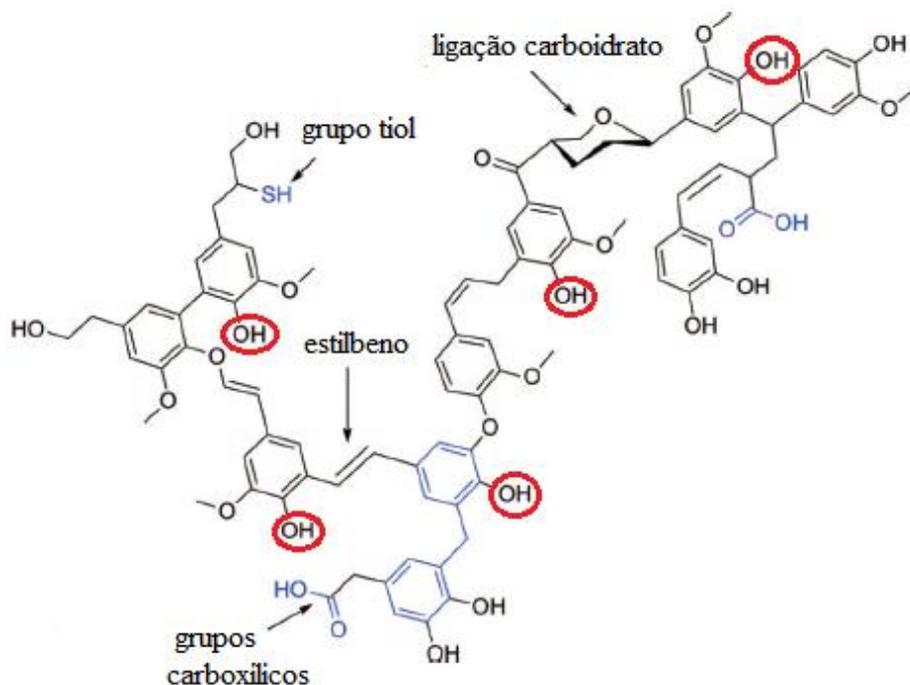


Figura 4: Representação esquemática de lignina derivada do processo Kraft (Zakzeski *et al.*, 2010). As hidroxilas marcadas são sítios doadores de hidrogênio, permitindo que a lignina atue como estabilizante primário de polímeros.

Após o cozimento, o pH é maior que 12 e a composição química do licor negro é aproximadamente 2/3 de material orgânico do processo (sendo a lignina 35 a 45%, em massa, desta fração), o material restante trata-se de material inorgânico (Theliander, 2009). Parte do licor negro diluído, denominado de licor negro fraco, alimenta o tanque de descarga do digestor e o restante segue para a etapa de recuperação. Nesta etapa de recuperação, os objetivos são recuperar, com o mínimo de perdas, os compostos inorgânicos na forma de licor branco para ser reutilizado no digestor e gerar energia elétrica e vapor superaquecido para o processo, minimizando seus custos. A lignina obtida pelo processo Kraft é isolada por precipitação por meio da acidificação do licor negro, pois as moléculas ionizadas são diminuídas a partir da protonação dos grupos fenólicos e se auto-aglomeram. Como os outros componentes do licor negro são solúveis em água em pH maior que 10, a redução deste precipita a lignina com baixo teor de cinzas e de carboidratos (Haddad *et al.*, 2017; Lora, 2008). A lignina Kraft com pH ácido (2-4) apresenta maior teor de hidroxilas fenólicas, enriquecendo assim sua ação antioxidante (Lora, 2008). As hidroxilas fenólicas estericamente impedidas com

grupos laterais na posição orto estão destacadas na Figura 4. São estes sítios que atuam de forma análoga ao mecanismo apresentado na Figura 1.

Como resultado deste processo, obtém-se a denominada lignina técnica, da qual a quantidade comercialmente disponível é muito baixa (aproximadamente 2%, em massa, do total produzido), a maior parte da lignina produzida é queimada para geração de energia elétrica. No entanto, a quantidade de lignina produzida é maior do que a necessária para a produção de energia, fazendo com que este composto seja tratado como resíduo industrial, o que gera um enorme impacto ambiental se descartado de forma inadequada. Por ser um material amplamente disponível, de origem renovável, de baixo custo, de estrutura aromática e potencialmente modificável, esforços têm sido direcionados para a reutilização da lignina industrial em produtos com maior valor agregado. Dentre as diversas possibilidades, blendas de lignina com matrizes poliméricas vêm se destacando (Kun e Pukánszky, 2017). Em razão de sua estrutura aromática e a presença de grupos fenólicos, a lignina tem múltiplas funcionalidades, pode agir como compatibilizante (Graupner, 2008), plastificante (Mousavioun, Halley e Doherty, 2013), retardante de chamas (Guo, Zhou e Lv, 2013; Réti *et al.*, 2008), agente antimicrobiano (Richter *et al.*, 2015) e estabilizante térmico para polímeros (Gadioli, Waldman e De Paoli, 2016).

3.2.2 Aplicações de lignina Kraft em polímeros

Algumas aplicações de lignina Kraft em matrizes poliméricas serão abordadas nos tópicos a seguir. Para algumas aplicações é possível fazer uso direto da lignina, isto é, sem nenhuma modificação química, sendo uma alternativa de baixo custo além de reduzir etapas de processos. Entretanto, muitas aplicações requerem sua funcionalização, potencializando as propriedades dos polímeros obtidos.

3.2.2.1 Poliuretanos à base de lignina Kraft

Poliuretanos (PU) são uma classe de polímeros cujas unidades monoméricas são ligadas por ligações de uretano, produzido pela reação entre o isocianato (NCO) e hidroxila (OH). Dependendo da estrutura e funcionalidade dos monômeros usados (isocianatos e polióis), uma grande variedade de materiais pode ser produzida, entre eles os termoplásticos, elastômeros ou termofixos (Duval e Lawoko, 2014). Poliuretanos

são, portanto, polímeros industrialmente importantes devido à sua versatilidade de propriedades e viabilidade de obtenção utilizando polióis de diversas fontes. Estudos recentes reportam o uso de lignina como poliol para a preparação de PUs como alternativa de fonte renovável (Carricho, Fraga e Pasa, 2016; Mahmood *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2016; Ponnusamy *et al.*, 2018). A macromolécula da lignina pode ser usada como fonte de grupos OH, capazes de reagir com diisocianatos e produzir PU.

A lignina age como um monômero multifuncional de alta rigidez, o que favorece a formação de uma estrutura tridimensional podendo formar materiais frágeis. A utilização de outro poliol como comonômero juntamente com a lignina pode facilitar o processamento destes materiais e aumentar sua ductilidade. Tavares *et al.* (2016) desenvolveram e caracterizaram PU obtidos a partir de óleo de mamona modificada e lignina Kraft não modificada, ou seja, poliol 100% de fonte renovável. Os resultados mostram que a adição de lignina aumentou a densidade de reticulação do material através do aumento do nível de hidroxilas, presentes na lignina e, conseqüentemente, aumentou a temperatura de transição vítrea do material e suas propriedades mecânicas.

A reatividade de grupos hidroxila da lignina é, de certo modo, limitada e é decrescente a partir da OH primária alifática, OH secundária alifática e, por último, OH aromática, cuja reatividade é quase inexistente (Cateto *et al.*, 2011; Gouveia *et al.*, 2018). O impedimento estérico também pode afetar a reatividade. Durante a formação da estrutura tridimensional, algumas hidroxilas aromáticas ficam inacessíveis e não reagem. Uma maneira de superar essa limitação e aumentar a reatividade da lignina é reagí-la com óxido de propileno, reação chamada de oxipropilação, cuja estrutura final possui somente grupos OH alifáticos (Gómez-Fernández *et al.*, 2017; Gouveia *et al.*, 2018; Kühnel, Saake e Lehnen, 2017).

3.2.2.2 Fabricação de hidrogéis à base de lignina Kraft

Hidrogéis são polímeros reticulados hidrofílicos capazes de absorver e manter água ou fluidos biológicos dentro de sua estrutura sem se dissolver em água (Ahmed, 2015). Os hidrogéis têm sido utilizados em diversas aplicações tais como higiene (fraldas descartáveis e cuidados pessoais), agricultura (retenção de água e liberação de pesticidas), biomedicina (transportadores de drogas e curativos de ferimentos). Biopolímeros tais como lignina, celulose, hemicelulose, amido, proteínas, gelatina e

seus derivados, têm sido copolimerizados ou utilizados como blenda com outros polímeros sintéticos para criar compósitos que podem ser usados para manufatura de hidrogéis (Salam *et al.*, 2010, 2011; Stevens, Klamczynski e Glenn, 2010). O principal interesse em hidrogéis a partir de polímeros naturais surge devido às suas propriedades intrínsecas tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixa toxicidade, susceptibilidade à degradação enzimática, entre outros (Thakur e Thakur, 2015).

Farhat *et al.* (2017) desenvolveram hidrogéis a partir de três polímeros naturais: lignina Kraft, amido e hemicelulose. A capacidade de absorção dos hidrogéis produzidos mostraram-se dependentes do pH do meio, o que pode ser usado para controlar a taxa de difusão de água ou moléculas pequenas dentro e fora do gel. Este estudo demonstra as características e o potencial uso de polímeros naturais em sistemas de liberação de drogas, por exemplo.

El-Zawawy (2005) desenvolveu um método para produzir hidrogéis a partir de lignina com alto teor de intumescimento. Os hidrogéis foram sintetizados pela copolimerização entre acrilamida, poli(acetato de vinila) e ligninas Kraft ou Soda. Os resultados mostram que o hidrogel sintetizado a partir de lignina Soda teve maior taxa de intumescimento, menor taxa de absorção de água e menor taxa de desintumescimento comparado ao hidrogel com lignina Kraft. Estas características foram atribuídas à maior compatibilidade da estrutura da lignina Soda com água.

3.2.2.3 Lignina Kraft como estabilizante termo-oxidativo

A lignina é um eficiente sequestrador de radicais livres, processo que retarda e inibe reações de oxidação (Beisl, Friedl e Miltner, 2017). Esta habilidade de interromper a propagação de reações de oxidação está relacionada à sua estrutura, através da doação de hidrogênios de grupos hidroxila fenólicas estericamente impedidas (Azadfar, Gao e Chen, 2015). A presença de grupos metoxila na posição orto no anel aromático das unidades siringila (S) e guaiacila (G) confere esta atividade antioxidante às ligninas, como ilustrado na Figura 5.

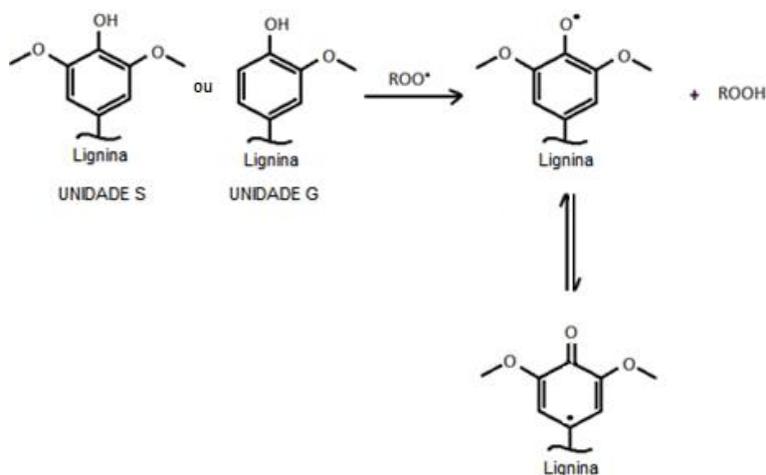


Figura 5: Mecanismo de estabilização proposto para lignina.

Alguns autores compararam a ação antioxidante da lignina e Irganox 1010 em diversos polímeros (Beisl, Friedl e Miltner, 2017; Gadioli, Waldman e Paoli, De, 2016; Kabir *et al.*, 2018; Ponomarenko *et al.*, 2014). As principais diferenças reportadas entre Irganox 1010 e lignina foram: menor impedimento estérico dos grupos posicionados em orto em relação à hidroxila fenólica das principais unidades de repetição da lignina (G e S) e maior mobilidade do Irganox 1010 na matriz polimérica (Gadioli, Waldman e De Paoli, 2016). A estrutura altamente reticulada da lignina impede sua difusão no polímero. A maior eletronegatividade da lignina devido à presença dos grupos alcóxi (R-O-R') pode também reduzir a reatividade dos radicais fenílicos por efeito indutivo, reduzindo a sua densidade eletrônica (Gadioli, Waldman e De Paoli, 2016).

Diversas abordagens de investigação do efeito antioxidante da lignina foram reportadas na literatura. Atualmente existe uma série de métodos *in vitro* para avaliação da atividade antioxidante de polímeros fenólicos naturais, devido à complexidade quanto ao seu modo de combater os distintos radicais livres. Dentre os métodos descritos, os ensaios de captura de radicais livres 2,2-difenil-1-picril-hidrazina (DPPH) e 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico (ABTS) utilizam espécies radicalares estáveis e a detecção do ponto final se realiza geralmente por absorvância, sendo interesse das indústrias farmacêutica, alimentícia, cosmética e de plástico (Arshanitsa *et al.*, 2013; Dizhbite *et al.*, 2004; García, Spigno e Labidi, 2017; Ponomarenko *et al.*, 2014).

A atuação da lignina como antioxidante em matrizes poliméricas também foi largamente investigada de forma diretamente aplicada em polímeros. Tian *et al.* (2017) desenvolveram nanopartículas de lignina extraídas pelo método Organosolv, onde dois tipos de nanopartículas foram preparadas utilizando solventes e catalizadores diferentes. Dentre as várias diferenças entre elas, a quantidade de grupos fenólicos, analisados por ressonância magnética nuclear (RMN P^{31}), foi um dos fatores mais significativos. Os dois tipos de nanopartículas obtidas foram incorporadas em matriz de poli(álcool vinílico) (PVA) por método de *casting*. Os resultados mostraram que ambos os filmes de PVA-nanoligninas apresentaram proteção UV, sem influenciar na transparência dos materiais. Além disso, ao avaliar a ação antioxidante dos filmes, as nanopartículas com maior quantidade de hidroxilas oriundas de grupos fenólicos apresentaram maior habilidade de capturar radicais.

Domenek *et al.* (2013) investigaram o uso de duas ligninas (ambas obtidas por processo Soda, porém com valores de grupos fenólicos diferentes) como antioxidante natural em embalagens alimentícias de PLA. Os polímeros foram extrudados e posteriormente prensados em tempos diferentes com o intuito de avaliar como o efeito térmico do processamento dos filmes influencia na liberação de fenóis livres. Apesar da imiscibilidade entre PLA e lignina, a distribuição desta foi homogênea dentro da matriz. Os resultados mostram que houve um aumento dos compostos fenólicos livres com o aumento do tempo de tratamento térmico, sugerindo uma atividade antirradicalar da lignina.

Pan *et al.* (2006) avaliaram o potencial antioxidante de 21 ligninas obtidas por processo Organosolv, preparadas sob diversas condições, e observaram que as ligninas com maior quantidade de hidroxila fenólica, menor quantidade de hidroxila alifática, baixa massa molar e baixa polidispersividade possuem maior ação antioxidante. Lauberts *et al.* (2017) reportaram que lignina Soda fracionada com tosilato de 1-butil-3-metilimidazólio apresentou menor massa molar e aumento na ação antioxidante. Hussin *et al.* (2015) descobriram que o aprimoramento de grupos fenólicos por ultrafiltração melhorou a ação antioxidante de ligninas a partir de palhas de palmeira.

No entanto, nenhum estudo, até o momento, investigou a adição da lignina Kraft em poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), quanto à sua ação termo antioxidante. Apesar da alta concentração de grupos fenólicos estericamente impedidos na estrutura

da lignina, sua alta capacidade de absorção de umidade pode influenciar de forma negativa na ação estabilizante. Associado a isso, sabe-se que o processo de degradação dos polímeros biodegradáveis acaba sendo mais complexo do que os polímeros como PP, PE ou PET, pois envolve processos degradativos abióticos e bióticos.

3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Diferentes definições de polímeros biodegradáveis foram apresentadas por instituições normativas internacionais. Segundo a *American Society for Testing and Materials*, ASTM D20.96, plásticos biodegradáveis são materiais que apresentam cisão de cadeia polimérica quando submetidos a determinadas interações físicas, químicas ou biológicas, as quais acontecem no meio ambiente e levam a desintegração ou fragmentação do plástico. Já a Sociedade Japonesa de Plásticos Biodegradáveis define que estes são materiais poliméricos, os quais tem sua massa molar reduzida por processos de degradação, desde que um dos processos de degradação ocorram na presença de microrganismos naturais (Chandra, 1998; Kolybaba *et al.*, 2003). Estes podem ser classificados de acordo com sua origem em naturais e sintéticos.

Os polímeros naturais são formados durante o ciclo de crescimento dos organismos vivos. Estes são sintetizados naturalmente a partir de plantas e animais, como a lignina, quitosana, amido e celulose. Também são definidos como polímeros naturais aqueles totalmente sintetizados a partir de fontes renováveis. Materiais poliméricos que respeitem essa definição de origem e concomitantemente sejam biodegradáveis podem ser classificados como polímeros naturais biodegradáveis, como por exemplo: a quitosana, celulose, poli(β -hidroxibutirato) (PHB) e poli(ácido lático) (PLA) (Chandra, 1998; Reddy *et al.*, 2013). As principais desvantagens dos polímeros biodegradáveis naturais são a característica hidrofílica, alta taxa de degradação e, em alguns casos, propriedades mecânicas insatisfatórias, particularmente em ambientes úmidos (Sulong e Rus, 2013).

A segunda categoria de polímeros biodegradáveis não tem origem vegetal ou animal. Este grupo, classificado como polímeros biodegradáveis sintéticos, inclui aqueles obtidos a partir de derivados de petróleo, porém passíveis de biodegradação quando retornam para a natureza. Como exemplo pode-se citar: PBAT, policaprolactona (PCL), poli(vinil álcool) (PVOH) (Reddy *et al.*, 2013; Vieira *et al.*, 2011).

No tópico a seguir será realizada uma descrição aprofundada do polímero PBAT, utilizado neste trabalho.

3.3.1 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)

Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um copoliéster biodegradável, sintetizado pela policondensação do ácido tereftálico (unidade BT), ácido adípico (unidade BA) e 1,4-butanodiol, formando uma estrutura aleatória aromática/alifática (Figura 6). Embora seja biodegradável, é um polímero sintético obtido a partir de derivados de petróleo. De um modo geral, poliésteres alifáticos possuem propriedades mecânicas e térmicas limitadas, enquanto que poliésteres aromáticos têm propriedades superiores, porém com taxa de biodegradabilidade muito inferior (Siegenthaler *et al.*, 2012). Assim, a estrutura do PBAT permite balancear biodegradabilidade, propriedades mecânicas e processabilidade (Shankar e Rhim, 2018). A seguir são apresentados trabalhos recentemente publicados, os quais abordam importantes tópicos relativos às propriedades e estrutura do PBAT.

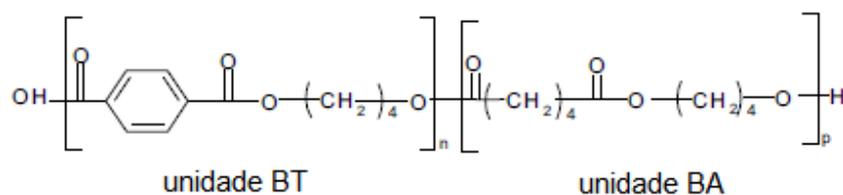


Figura 6: Ilustração da estrutura química do poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).

Jalali Dil *et al.* (2015) caracterizaram dois *grades* comerciais de PBAT: Ecoflex F BX 7011 (de baixa massa molar, denominado L-PBAT) e Ecoflex F Blend C1200 (de alta massa molar, denominado H-PBAT). As massas molares e estruturas moleculares foram determinadas por GPC e RMN H^1 , respectivamente. Foi observado que a massa molar do H-PBAT ($M_w=126.000$ g/mol) é aproximadamente três vezes maior que L-PBAT ($M_w=45.000$ g/mol). Porém, ambos os copolímeros possuem estruturas moleculares similares e mesma razão entre os comonômeros ($BA/BT=1,08$), ou seja, 52% BA e 48% BT em mol. O *grade* utilizado no presente trabalho de tese foi Ecoflex

F Blend C1200. Por ser um polímero flexível, de alta tenacidade e biodegradável, o PBAT é considerado uma alternativa para embalagens plásticas descartáveis e filmes agrícolas. As propriedades mecânicas deste material podem ser comparadas às do polietileno de baixa densidade em relação à resistência a tração (Muthuraj, Misra e Mohanty, 2015).

A literatura reporta que copoliésteres alifáticos/aromáticos com unidades aromáticas (BT) dentro da faixa de 35-55% oferecem um balanço ideal entre biodegradabilidade e propriedades físicas (Gan *et al.*, 2004; Vroman e Tighzert, 2009). Evidentemente que as propriedades de um polímero como biodegradabilidade, propriedades térmicas e mecânicas são também fortemente dependentes de sua estrutura cristalina. O estudo da estrutura cristalina do PBAT também foi reportado na literatura (Cranston *et al.*, 2003; Gan *et al.*, 2004; Kuwabara *et al.*, 2002; Lyu *et al.*, 2007; Shi, Ito e Kikutani, 2005).

De acordo com Herrera *et al.* (2002), o comportamento térmico, mecânico e degradativo deste material são dependentes da razão entre os ácidos adípico (BA) e tereftálico (BT). Os autores sintetizaram copoliésteres PBAT com razão de ácidos adípico/tereftálico variando entre 60/40 e 40/60. O grau de cristalinidade calculado aumentou conforme as unidades rígidas (devido aos anéis aromáticos na estrutura do ácido tereftálico) aumentavam (de 9% para PBAT 60/40 para 18% para PBAT 40/60). As temperaturas de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g) também aumentaram de acordo com o teor de ácido tereftálico. O módulo de Young aumentou com o aumento das unidades rígidas, enquanto a deformação na ruptura diminuiu. As mudanças no espectro de RMN em altas temperaturas mostraram a degradação por hidrólise das amostras, a qual ocorre principalmente pela cisão dos grupos ésteres do ácido adípico.

Muthuraj *et al.* (2015) investigaram as propriedades físico-químicas do PBAT envelhecendo as amostras a 50 °C e umidade relativa de 90% por 30 dias. Após este período, a cristalinidade, medida através dos ensaios de DSC, aumentou de 8% para 14% devido à cisão de cadeias e posterior rearranjo das cadeias menores, a qual pode ser observada indiretamente por microscopia ótica com luz polarizada.

Assim como todos os poliésteres, o PBAT é susceptível a hidrólise quando em contato com água, líquida ou vapor (Muthuraj, Misra e Mohanty, 2015). As ligações

ésteres do PBAT são mais sensíveis em altas temperaturas e teores de umidade (Kim e Kim, 2008). Na presença de umidade, o polímero sofre primeiramente degradação por hidrólise através da cisão dos grupos ésteres na cadeia principal. Além disso, a hidrólise de poliésteres pode ocorrer por mecanismos de despolimerização e cisão aleatória de cadeia (Foulc *et al.*, 2005), apresentada na Figura 7. A cisão da cadeia geralmente termina gerando grupos de ácido carboxílico (Foulc *et al.*, 2005; Lyu *et al.*, 2007) e hidroxila (Dong *et al.*, 2013). Na ausência de água, calor, luz UV, ou estresse mecânico podem produzir radicais primários na cadeia polimérica na presença de oxigênio, que leva à formação de radicais peroxila (Fairgrieve, 2009). Este processo pode ser interrompido por antioxidantes.

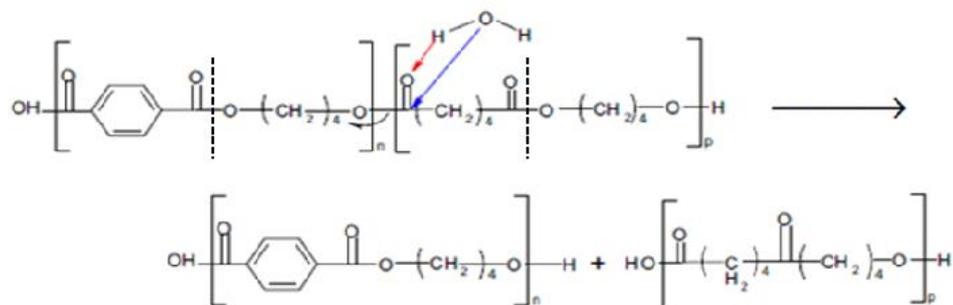


Figura 7: Degradação hidrolítica do PBAT. As linhas pontilhadas indicam outras ligações ésteres da cadeia do PBAT passíveis de cisão (adaptado de Al-Itry, Lamnawar e Maazouz, 2012).

O PBAT é um polímero totalmente biodegradável em ambientes de compostagem e sem efeito toxicológico prejudicial, como reportado por Müller, Kleeberg e Deckwer (2001) e Witt *et al.* (2001).

3.3.2 Biodegradação

Biodegradação é um processo natural, no qual compostos orgânicos são convertidos em substâncias simples, e mineralizadas em grupos como CO₂, CH₄, além de nitratos e sulfetos (Rizzarelli e Carroccio, 2014). A biodegradação se dá por meio da ação de enzimas e/ou deterioração química associada com organismos vivos e ocorre em duas etapas. A primeira etapa é a fragmentação do polímero em moléculas menores

(monômeros e oligômeros) através de reações abióticas (hidrólise, oxidação, termo ou fotodegradação). A segunda etapa é a bioassimilação do polímero fragmentado por meio da ação de microrganismos e a sua mineralização, denominada de fase biótica (Figura 8).

A biodegradabilidade depende da origem do polímero, bem como da sua estrutura química e das condições do meio a que está submetido (Lucas *et al.*, 2008; Mantia, La, Arrigo e Morreale, 2014; Vroman e Tighzert, 2009). Características do polímero tais como mobilidade, taticidade, cristalinidade, massa molar, tipos de grupos funcionais e substituintes presentes na estrutura, bem como aditivos ou plastificantes adicionados, influenciam fortemente na biodegradação (Shah *et al.*, 2008).

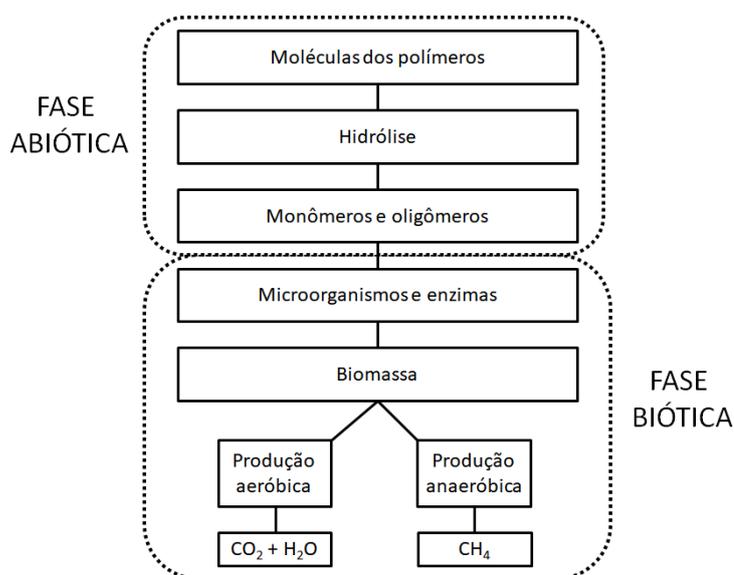


Figura 8: Esquema genérico do processo de biodegradação (Bardi e Rosa, 2007).

3.3.3 Efeitos oxidantes na fase abiótica da biodegradação

A biodegradação é governada por diferentes fatores tais como estrutura e morfologia do polímero, massa molar e resistências foto e termo-oxidativas (Chandra, 1998; Hermanová *et al.*, 2015; Shah *et al.*, 2008), entre outros. Alguns destes fatores atuam na fase abiótica, gerando as condições adequadas para que os microrganismos realizem a conseqüente fase biótica, a qual define um processo de biodegradação.

Os processos abióticos químico e físico podem agir sobre o polímero como a primeira etapa da biodegradação ou em paralelo à ação catalítica de enzimas. Inclui-se

nos processos abióticos: hidrólise química, degradação térmica e oxidativa, ou cisão das cadeias poliméricas por irradiação (fotodegradação) (Hermanová *et al.*, 2015).

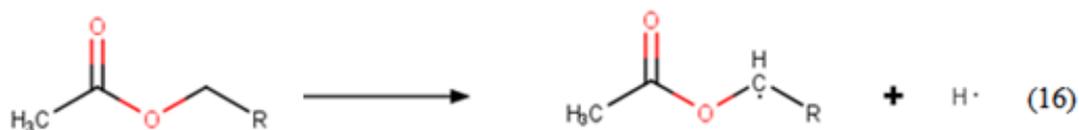
A hidrólise leva à formação de oligômeros e monômeros, os quais são bioassimilados por microorganismos. Macromoléculas naturais como proteínas, celulose e amido são geralmente degradadas por sistemas biológicos por hidrólise seguida por oxidação. Por este motivo, a maioria dos polímeros biodegradáveis sintéticos contém ligações hidrolisáveis como éster, carbonato, amida e uretano em sua estrutura. A introdução de substituintes como grupos hidroxila, carboxila, metila e fenila também aumentam o potencial de biodegradação (Ashter, 2016; Chandra, 1998). A oxidação também leva à redução da massa molar do polímero e ocorre essencialmente pela ação do oxigênio, podendo ser catalisado pela ação da temperatura, radiação UV, metais ou enzimas que pertencem à classe oxi-redutase (Hermanová *et al.*, 2015).

Como visto anteriormente, a degradação térmica de polímeros é a deterioração molecular devido à exposição constante a energia térmica. Em altas temperaturas, ocorre a cisão das cadeias poliméricas em moléculas menores que reagem umas com as outras, permitindo a biodegradação. Estas reações alteram as propriedades do polímero como diminuição da ductilidade e fragilização do polímero, mudança de coloração ou embranquecimento, e presença de trincas (Shah *et al.*, 2008). Estas alterações podem ser evitadas ou controladas, com a incorporação de aditivos estabilizantes em matrizes poliméricas tais como estabilizante térmico de base fenólica estericamente protegido. Estes antioxidantes são de origem sintética que, além de alto custo, desaceleram o processo de decomposição do polímero, quando descartados no meio ambiente. A incorporação de um polímero natural antioxidante, como por exemplo, a lignina, pode ser uma forma de controle da fase abiótica sem o comprometimento da biodegradação.

Neste contexto, faz-se necessária a compreensão do mecanismo de degradação de poliésteres. A elucidação de possíveis modificações causadas na estrutura química deste material, pode auxiliar na determinação do mecanismo anti termo-oxidante da lignina.

3.3.4 Degradação termo-oxidativa de poliésteres

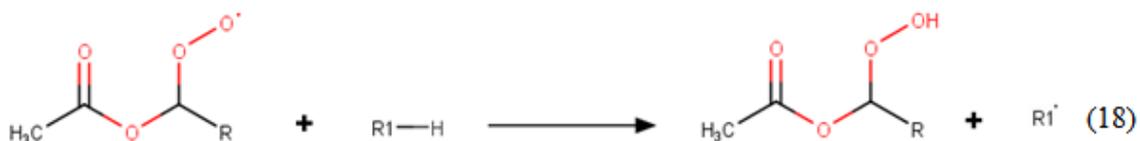
Estudos da termo-oxidação de poliésteres foram mostrados por diversos autores na literatura (Al-Ittry, Lamnawar e Maazouz, 2012; Botelho *et al.*, 2001; Rizzarelli e Carroccio, 2009; Romão *et al.*, 2009). Um esquema geral termo-oxidativo de um poliéster é mostrado nas equações 16-20, similar ao apresentado anteriormente nas equações 1-15 (item 3.1.1 Degradação de polímeros) e adaptado de Fairgrieve (2009). Os hidrogênios mais vulneráveis à abstração e conseqüentemente à etapa de iniciação de formação de radicais livres são aqueles na posição α ao grupo éster na cadeia do poliéster:



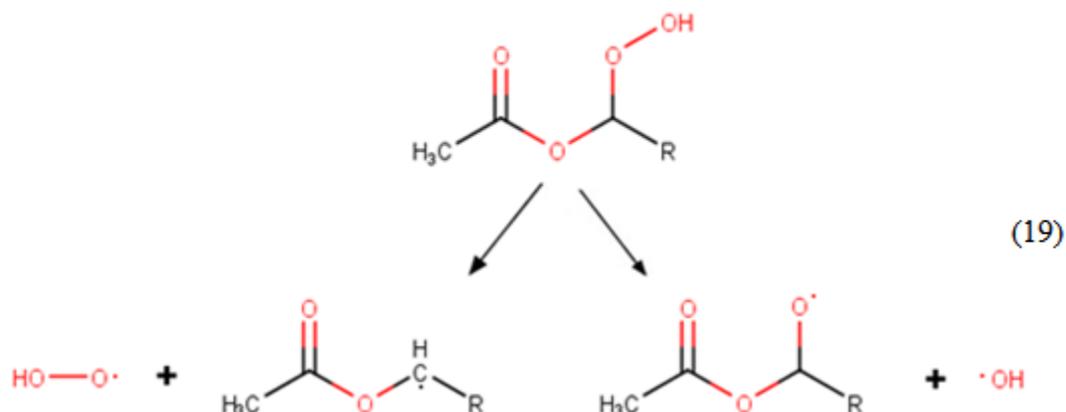
Na presença de oxigênio, o radical alquila formado irá rapidamente reagir com oxigênio e formar um radical peroxila:



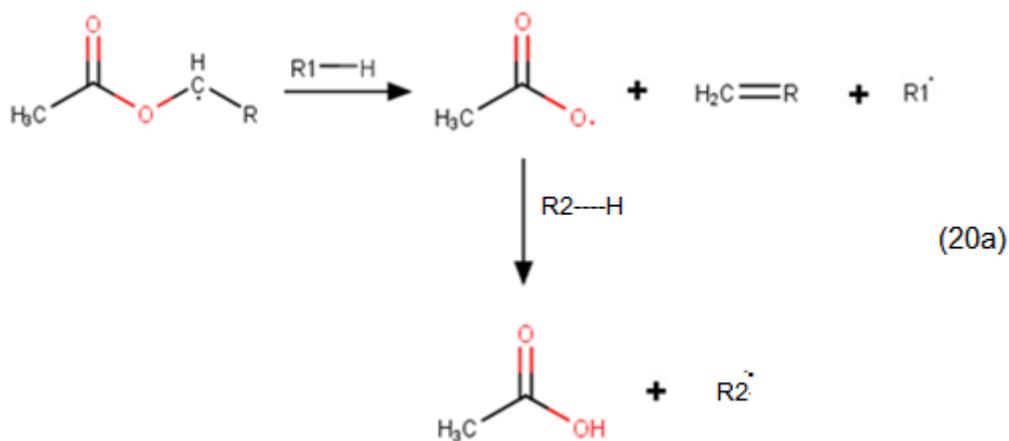
O radical peroxila irá, em seguida, abstrair um hidrogênio da mesma ou de outra cadeia polimérica para formar um hidroperóxido:



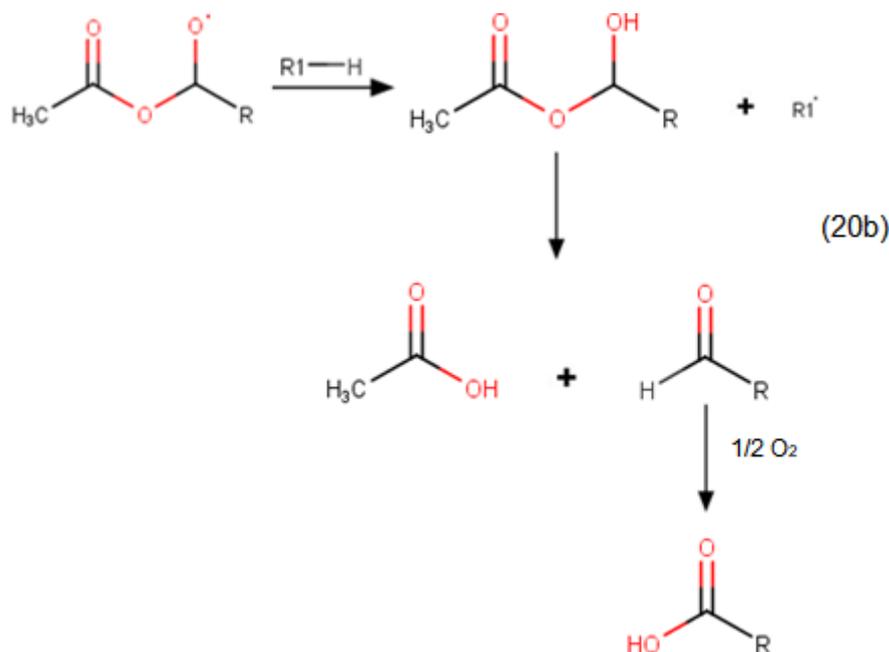
A próxima etapa é a quebra do hidroperóxido o qual, em teoria, pode ocorrer de duas formas: quebra da ligação C-O para formar um macrorradical alquila e $\text{HOO}\cdot$ (reação à esquerda) ou quebra da ligação O-O para formar um macrorradical alcóxila e $\text{HO}\cdot$ (reação à direita):



O radical peroxila pode sofrer cisão da cadeia homoliticamente e formar uma ligação dupla e um ácido carboxílico:



No caso da segunda possível forma de quebra do hidroperóxido, o macrorradical alcoxila pode abstrair um hidrogênio e formar um grupo hidroxila, e estas espécies podem também sofrer cisão de cadeia e formar uma terminação ácida e uma terminação aldeídica. A terminação aldeídica é então oxidada e forma ácido carboxílico:



Portanto, de acordo com o mecanismo proposto acima, os possíveis grupos formados são: carbonila (C=O), ácido carboxílico (COOH), álcool (OH) e insaturação (C=C).

3.3.5 Degradação por hidrólise

Concomitantemente à termo-oxidação, outro processo de degradação deve afetar o PBAT, na presença de umidade: a hidrólise. Este processo consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico. No caso de poliéster trata-se da reação reversa da polimerização por condensação, a molécula de água reage com a ligação C-O-C do poliéster regenerando o ácido carboxílico e a hidroxila. Poliésteres são altamente susceptíveis à hidrólise, sendo a velocidade de degradação baixa quando expostos ao ar ou água em pH neutro (Figura 9). Por outro lado a reação é potencializada na presença de ácido, base e/ou altas temperaturas (Shankar, Rhim e Won, 2018). A taxa de degradação também depende de outros fatores tais como cristalinidade, geometria da matriz polimérica, porosidade, tamanho e distribuição de poros, distribuição da massa molar, condições de processo, difusão da água na matriz polimérica, entre outros (Lucas *et al.*, 2008; Reddy *et al.*, 2013; Vroman e Tighzert, 2009).

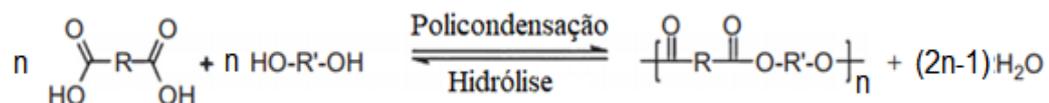


Figura 9: Reação genérica mostrando a policondensação e hidrólise de poliésteres (adaptado de Ashter, 2016).

As regiões amorfas são mais susceptíveis à degradação do que as regiões cristalinas em polímeros semicristalinos, pois a água penetra mais rapidamente em regiões desorganizadas (Herrera *et al.*, 2002). Com a penetração das moléculas de água, haverá mais espaço entre as cadeias do polímero e, assim, as cadeias não degradadas podem prontamente se reorientar e se empacotar gerando novas estruturas cristalinas (Laycock *et al.*, 2017). Este aumento da heterogeneidade da estrutura pode resultar em uma tensão localizada que excede o limite de resistência mecânica local da matriz, formando microcraqueamento (Naebe *et al.*, 2016). Em filmes poliméricos muito finos, o craqueamento pode causar uma fragilização no material. Em filmes mais espessos, a propagação do craqueamento sob ação de um esforço mecânico pode resultar em perda de propriedades mecânicas com a redução da deformação. Além disso, o aumento de espaços vazios após a degradação, bem como o aumento da mobilidade do polímero e a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) permitem maior absorção de água (Laycock *et al.*, 2017).

Uma característica comum entre os processos de degradação oxidativa e hidrolítica é que um aumento no grau de cristalinidade do material reduz a taxa de degradação (Laycock *et al.*, 2017). No caso da degradação por hidrólise, a água é impossibilitada de penetrar prontamente na região altamente ordenada do polímero, e a variação das propriedades mecânicas frente à hidrólise depende, portanto, da estrutura e reatividade da região amorfa, conseqüentemente da cinética de absorção, e difusão, de água no polímero.

A compreensão da absorção e do mecanismo de transporte de água em materiais poliméricos é de grande importância, especialmente para aplicações onde são requeridas elevadas propriedades mecânicas e de barreira. É um fenômeno complexo já que a absorção pode alterar a estrutura dos materiais. A penetração de moléculas de água pode, por exemplo, plastificar o polímero (Harley, Glascoe e Maxwell, 2012; Metz *et*

al., 2003), e como consequência resultar na diminuição da temperatura de transição vítrea, perda de rigidez e resistência mecânica (Zhang, Hu e Guo, 2015). Associado à plastificação pode ocorrer a formação de *clusters* ou agrupamento de moléculas de água, a partir das ligações de hidrogênio formadas por estas moléculas quando absorvidas no polímero (Dubelley *et al.*, 2017; Zhang, Hu e Guo, 2015). Estes *clusters* podem, por sua vez, impactar na difusão do vapor d'água através do polímero, consequentemente aumentando a massa relativa de água absorvida pelo polímero (Dubelley *et al.*, 2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho são:

- i) Polímero biodegradável PBAT, produzido e fornecido na forma de grânulos pela empresa BASF, denominado comercialmente como Ecoflex F Blend C1200[®] (densidade: 1,25-1,27 g/cm³ a 23 °C; temperatura de fusão: 110-120 °C; índice de fluidez: 2,7 – 4,9 g/10 min, 190 °C, 2,16 kg, T_m = 110-120 °C);
- ii) Lignina técnica obtida pelo processo Kraft, produzida e fornecida pela Empresa Suzano Papel e Celulose na forma de pó (pH: 3,8%; teor de sólidos: 95%; teor de cinzas: 2%);

A parte experimental deste trabalho está dividida em três partes: caracterização da lignina, preparação e caracterização dos filmes, e estudo da ação termo estabilizante da lignina durante o envelhecimento térmico e hidrotérmico dos materiais.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT

A estrutura da lignina depende fortemente de sua origem vegetal e processo de obtenção. Considerando que o efeito de estabilização termo-oxidativa depende da estrutura deste biopolímero, as técnicas descritas a seguir são propostas para caracterizar a composição, morfologia e comportamento térmico da lignina utilizada.

4.2.1 Caracterização da estrutura por espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de caracterização por FTIR, em modo ATR, foi utilizada para identificar os grupos químicos presentes na lignina. O equipamento utilizado foi Thermo Nicolet Nexus 4700, com varredura de 400 a 4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, 64 scans, em ar e temperatura ambiente, localizado no Laboratório de Polímeros Ambientalmente Amigáveis na UFABC.

4.2.2 Determinação da composição por análise elementar C, H, N, S e O

A análise elementar da lignina determina o percentual em massa dos elementos carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio na amostra. O equipamento utilizado foi Analisador Elementar Flash EA 1112, localizado na Central Multusuário da UFABC.

4.2.3 Determinação da massa molar por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A distribuição da massa molar da lignina foi determinada por SEC usando o equipamento Cromatógrafo Líquido HP-SEC Shimadzu, equipado com bomba modelo LC-20 AD; controlador de sistema modelo CBM-20 A; detector de índice de refração diferencial modelo RID 20 A; forno para coluna modelo CTO-10 A; injetor manual Rheodyne modelo 7125 com Loop de 20 uL. Três colunas Ultrahydrogel (7,8 mm DI x 300 mm cada) foram utilizadas em série (1000 Å + 250 Å + 120 Å), marca Waters. O eluente utilizado foi uma solução tampão de dihidrogenofosfato de sódio monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / 13,8 g) / NaOH (12,8 g) em 2 L água milli-Q (pH = 12,2), fluxo de 0,8 mL/min e temperatura de análise de 60 °C. Para a calibração foi utilizado o padrão poliestirenosulfonato de sódio (PSSNa) (Fluka) variando de 200.000 a 206 g/mol. A solubilidade da lignina no solvente utilizado é de aproximadamente 95%. O ensaio foi realizado na empresa Suzano Papel e Celulose.

4.2.4 Caracterização por ressonância magnética nuclear (31P RMN)

A determinação da quantidade e tipos de hidroxilas, aromáticas ou alifáticas, presentes na estrutura da lignina foi realizada por ressonância magnética nuclear em modo fósforo 31 (P31). A análise foi realizada pela empresa especializada Scion, na Nova Zelândia, de acordo com o método proposto por Granata e Argyropoulos (1995). Não obtivemos maiores informações sobre o equipamento. Esta técnica é utilizada para examinar amostras de lignina e carboidratos após fosfatizar com cloreto de 1,3,2-dioxafosfolanila. Esta reação determina as três principais formas de hidroxilas fenólicas presentes na estrutura da lignina: p-hidroxifenila, guaiacila e siringila. Além destas, hidroxilas primárias e ácidos carboxílicos presentes na lignina também podem ser determinadas através deste ensaio (Argyropoulos, 1995).

4.2.5 Estudo do comportamento térmico por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A lignina foi aquecida até 175 °C a uma taxa de 10 °C/min para eliminação do histórico térmico, seguido por isoterma de 10 minutos. Posteriormente, o material foi resfriado até -75 °C à taxa de 10 °C/min, novamente seguido por isoterma de 10 minutos. Para determinação da T_g , a amostra foi reaquecida até 175 °C, com a mesma taxa e mesmo tempo de isoterma. Foi utilizado um equipamento modelo TA instrument-DSC Q200, localizado na Central Multiusuário da UFABC. Os ensaios foram feitos em atmosfera de N_2 , utilizando amostras com 4-5 mg de massa em panela de alumínio com tampa perfurada.

4.2.6 Estudo do comportamento térmico por análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica fornece informações sobre a perda de massa da lignina diante de um aumento progressivo de temperatura. Os ensaios foram realizados em atmosfera de N_2 , usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min ao longo de uma faixa de temperatura de 25 a 1100 °C utilizando um equipamento modelo STA 449 F3 Jupiter da Netzsch, localizado na Central Multiusuário na UFABC.

4.2.7 Caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para caracterizar a morfologia da superfície da lignina, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipamento NeoScope, modelo JCM-6000, a alto vácuo, operando a 25 kV. Inicialmente uma fina camada de lignina foi depositada sobre fita condutiva de carbono. O filme de lignina foi então revestido com uma camada de aproximadamente 15 nm de ouro, com o objetivo de evitar o carregamento e degradação da superfície. A deposição de ouro foi realizada por *sputtering*. O equipamento utilizado está localizado no laboratório de Filmes Finos (LFF) na USP.

4.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.3.1 Preparação das composições

Diferentes frações mássicas de PBAT/lignina e PBAT puro (Tabela 1) foram inicialmente homogeneizadas em equipamento Drais (equipamento MH Ltda, modelo MH-100). Em seguida, as pré-misturas foram estufadas por 24 horas à temperatura de 60 °C e processadas em extrusora dupla rosca THERMO HAAKE Minilab Rheomex, modelo CTW5, equipamento localizado disponibilizado pelo laboratório de Polímeros e Nanotecnologia no IPEN. As temperaturas de processamento foram 132 °C, 135 °C, 138 °C, 138 °C, 140 °C da primeira à sexta zona, respectivamente. A velocidade de rotação da rosca foi de 60 rpm e as amostras foram extrudadas uma única vez. As condições de processamento foram as mesmas para todas as composições, inclusive PBAT puro. Após extrusão, as composições foram resfriadas a ar e granuladas.

Tabela 1: Frações mássicas das composições estudadas e nomenclatura utilizada.

Amostra	Nomenclatura	PBAT (% em massa)	Lignina (% em massa)
1	PBAT_L0	100	-
2	PBAT_L1	99	1
3	PBAT_L3	97	3
4	PBAT_L5	95	5
5	PBAT_L10	90	10

4.3.2 Caracterização das composições

Para as caracterizações descritas a seguir, placas de PBAT e suas composições com lignina foram preparadas. Os corpos de prova foram preparados utilizando moldes de aço inoxidável, com cavidades de dimensões de 100,0 x 100,0 x 0,3 mm ou 100,0 x 100,0 x 1,5 mm e termo prensados entre folhas de poli(tetrafluoretileno) (PTFE) por 90 segundos, a 5 MPa e 140 °C e resfriados em temperatura ambiente.

4.3.2.1 Caracterização mecânica

As placas termoprensadas de PBAT e suas composições (1,5 mm de espessura) foram utilizados para obtenção de corpos de provas para ensaio uniaxial de tração. Os corpos de prova foram cortados com metodologia e dimensões baseadas na ASTM D638-14, tipo IV. Os ensaios uniaxiais de tração foram realizados em equipamento da marca Instron, com taxa de deslocamento de 50 mm/min e temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. A deformação foi medida por extensômetro laser, sem contato, com distância entre marcas de 10 mm. Cinco réplicas foram ensaiadas de cada condição, através das quais foram obtidos o valor médio do módulo elástico, deformação e tensão na ruptura por esforço uniaxial de tração destes materiais. Os ensaios foram realizados no laboratório de ensino da UFABC.

4.3.2.2 Caracterização espectroscópica (FTIR - ATR)

Idem ao item 4.2.1.

4.3.2.3 Caracterização térmica por termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) permite obter informações sobre o comportamento térmico dos materiais em condições programadas de aquecimento. Os resultados deste ensaio possibilitam compreender a degradação e a cinética de degradação dos polímeros em atmosfera controlada (Canevarolo Jr., 2007).

Neste trabalho, este ensaio teve o intuito de investigar a perda de massa das amostras de PBAT puro e as composições de PBAT/lignina, quando submetidos às rampas de aquecimento sob taxas constantes de aquecimentos em atmosfera oxidativa. O equipamento utilizado foi o mesmo descrito no item 4.2.6, empregando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até 500°C , com fluxo de oxigênio de $50\text{ mL}/\text{min}$. A massa utilizada para este ensaio foi de aproximadamente 20 mg para todas as amostras.

4.3.2.4 Caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por DSC foi utilizada para determinar as temperaturas, e suas possíveis variações, de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) das

composições. Os materiais foram aquecidos até 150 °C a uma taxa de 10 °C/min para eliminação da história térmica dos materiais, sendo posteriormente resfriados até -75 °C a taxa de 10 °C/min e reaquecidos até 150 °C, com a mesma taxa, fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. O equipamento utilizado foi o mesmo descrito no item 4.2.5, as amostras ensaiadas possuíam aproximadamente 5 mg, as quais foram acondicionadas em panela de alumínio com tampa perfurada para os ensaios.

4.3.2.5 Caracterização térmica por tempo de indução oxidativa (OIT)

Estes ensaios foram realizados para determinação do tempo de indução oxidativa (OIT) do PBAT puro e suas composições contendo lignina. Neste ensaio foram obtidas medidas relativas da resistência do material ao início de sua degradação oxidativa, possibilitando identificar o tempo de degradação (Fitaroni *et al.*, 2015). Estas medidas permitem determinar a eficiência dos aditivos nos materiais estabilizados (Schmid, Ritter e Affolter, 2004).

Para realizar esta análise, as amostras foram aquecidas em atmosfera inerte (nitrogênio) com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 220 °C. Após atingir a temperatura de 220 °C, as amostras permaneceram em isoterma por 5 minutos, quando ocorreu a alteração do gás (50 mL/min) em fluxo para oxigênio até o início da oxidação. O equipamento utilizado foi o mesmo utilizado no item anterior. A massa utilizada foi de 5 mg de amostra, panela de alumínio sem tampa. As medidas foram realizadas em triplicata, sendo que o valor apresentado é a média aritmética dos valores obtidos.

4.3.2.6 Caracterização térmica por temperatura de indução oxidativa (DSC oxidativo)

O ensaio de temperatura de indução oxidativa, ou DSC oxidativo, permite investigar de forma complementar ao OIT, o efeito estabilizante da lignina. Porém, em vez da aplicação de uma isoterma, este ensaio consiste em submeter as amostras a uma rampa de aquecimento constante em atmosfera de oxigênio. Os resultados deste ensaio permitem identificar a temperatura de início das reações exotérmicas (Schmid, Ritter e Affolter, 2004).

Este ensaio foi realizado no mesmo equipamento descrito no item 4.3.2.4. Foram medidos aproximadamente 5 mg de material, com a panelinha de alumínio aberta até a temperatura de 400 °C, fluxo de oxigênio de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura de indução oxidativa foi determinada no início das transições exotérmicas do material (*onset*), definida através da intersecção de retas tangentes na região do início da transição térmica. As medidas foram realizadas em triplicata.

4.3.2.7 Caracterização térmica por análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise por DMA foi utilizada para obter informações sobre o módulo de armazenamento elástico (E') das amostras e miscibilidade das composições através da análise da temperatura de transição vítrea (módulo de perda (E'')). O equipamento utilizado foi Perkin Elmer DMA 8000. O ensaio foi realizado em modo de tração, variação de temperatura de -60 °C a 110 °C (abaixo da temperatura de fusão do PBAT), frequência de 1 Hz, atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 3,0 °C/min. As dimensões das amostras foram de 30,0 x 12,0 x 0,3 mm, as quais foram obtidas a partir dos filmes termoprensados. Os ensaios foram realizado pelo empresa Afinko.

4.3.2.8 Caracterização reológica por reometria de placas paralelas

A análise de reometria de placas paralelas foi realizada no regime oscilatório dinâmico na região de viscoelasticidade linear com reômetro MCR 502 (Anton Paar) localizado no laboratório de Reologia e Caracterização de Polímeros na UFABC. Utilizou-se a geometria de placas paralelas com diâmetro de 25 mm e distância de 0,8 mm entre a placa e a base, em temperatura de 140 °C e atmosfera ambiente durante todo o ensaio.

As análises de propriedades reológicas foram realizadas pelo ensaio de varredura de varredura de frequência (*frequency sweep*). O ensaio de varredura de frequência foi realizado em regime oscilatório com deformação de 1% em uma faixa de frequência 0,01 a 300 rad/s. A deformação de 1% foi determinada na região de viscoelasticidade linear com ensaio de frequência de 1 rad/s e 100 rad/s, avaliando a deformação na faixa entre 1 e 10%. Pelos resultados das medidas, foi possível obter os módulos de armazenamento (G') e de perda (G''), e a viscosidade complexa η^* .

4.3.2.9 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de AFM foi utilizada para investigar a morfologia das composições e observar a homogeneidade das amostras. O equipamento utilizado foi Nanoscope IIIA da Digital (Bruker), localizado no laboratório de Filmes Finos (LFF) na USP, no modo *tapping* em modulação de força, em temperatura ambiente, área de varredura de 2,5 x 2,5 µm, frequência de varredura de 1 Hz e variação no eixo Z de 0,2 V (800 nm). As amostras foram fraturadas criogenicamente antes do ensaio. As análises foram feitas na região da fratura.

4.3.2.10 Caracterização higroscópica

O ambiente utilizado para a absorção de água foi 60 °C e 90% de umidade relativa, o mesmo da condição de envelhecimento em presença de umidade. As amostras, com dimensões de 35,0 x 35,0 x 1,5 mm, foram acondicionadas no aparato que será descrito no item 4.4.2. O objetivo deste ensaio foi estudar a cinética do fenômeno de absorção de água no material. Antes do início do ensaio, as amostras foram acondicionadas em ambiente seco (0% U.R.) e temperatura ambiente (± 23 °C) por 7 dias, para obter e estabilizar a massa seca. Durante o ensaio, as amostras foram pesadas em balança analítica periodicamente e a concentração de água foi calculada segundo a Equação 21:

$$C_{sat} = \frac{m}{m_0} \times 100\% \quad (21)$$

Onde, C_{sat} é a concentração de água na amostra, m é a massa total de água absorvida e m_0 é a massa da amostra seca (Huacuja-Sánchez, Müller e Possart, 2016). O ensaio foi realizado com 5 réplicas para cada condição.

4.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA LIGNINA COMO ESTABILIZANTE TERMO-OXIDATIVO

Buscando o entendimento do processo de estabilização abiótico, investigou-se o comportamento das amostras sob dois principais fatores: temperatura (envelhecimento

térmico sem a presença de água) e temperatura/umidade (envelhecimento térmico com a presença de água). Para tanto, os corpos de prova foram preparados e submetidos a envelhecimentos em estufa e ambiente com alta taxa de umidade. As amostras em diferentes tempos de envelhecimento (0, 30, 60 e 90 dias) foram retiradas, cortadas por microtomia para análise de microspectroscopia de FTIR, DSC e reometria de placas paralelas.

4.4.1 Preparação dos corpos de prova para os ensaios de envelhecimento

Para estas caracterizações as amostras foram prensadas entre folhas de PTFE em cavidade de molde de aço inox de 100,0x 100,0 x 1,5 mm, por 90 segundos, a 5 MPa e 140°C. As amostras foram posteriormente cortadas com lâmina com dimensões 12,0 x 8,0 x 1,5 mm, como ilustrada na Figura 10. Parte desta etapa do trabalho foi realizada durante o período de estágio na Universidade de Saarland, Saarbrücken, Alemanha.

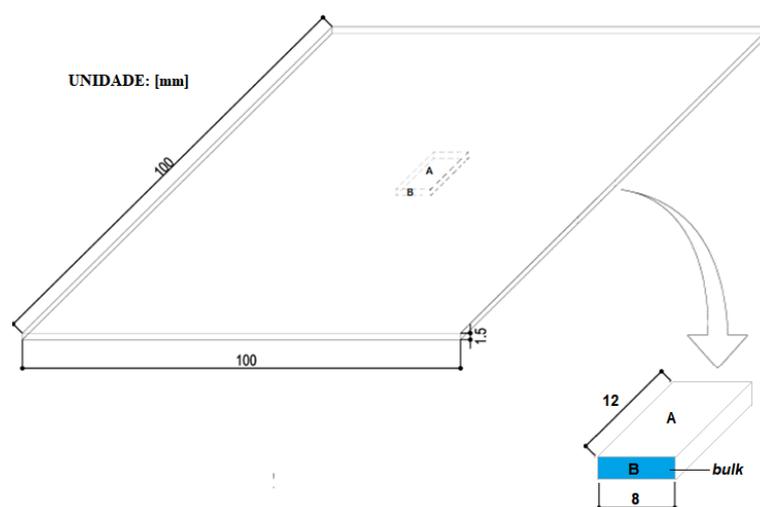


Figura 10: Dimensões das amostras utilizadas para os ensaios de envelhecimento térmico e hidrotérmico.

4.4.2 Envelhecimento térmico e hidrotérmico

As amostras foram expostas à duas diferentes condições de envelhecimento: estufa a 60 °C com 0% de umidade relativa ou estufa a 60 °C com 90% de umidade relativa, ambos por até 90 dias protegidas de iluminação. Para obtenção do ambiente seco, uma solução aquosa supersaturada com brometo de lítio (LiBr) com uma porção

visível de sal não dissolvido foi colocada no fundo de um dessecador. Esta solução, dentro de uma estufa e sob agitação magnética, garante uma umidade relativa de até 2% em um volume fechado de ar dentro do dessecador a 60 °C. As amostras foram depositadas sobre um suporte de polipropileno sobre a solução salina, porém sem contato com esta. Para o ambiente úmido, o mesmo aparato para o ambiente seco foi utilizado. No entanto, uma solução aquosa supersaturada de cloreto de bário (BaCl_2) garantiu uma umidade relativa 90% a 60 °C (Huacuja-Sánchez, Müller e Possart, 2016). A Figura 11 ilustra o aparato de ensaio colocado na estufa com circulação de ar. As amostras foram retiradas do dessecador e analisadas periodicamente (0, 30, 60 e 90 dias) em triplicata nas duas condições de envelhecimento.

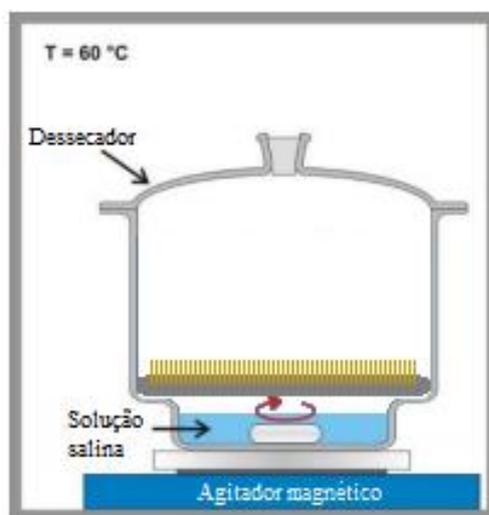


Figura 11: Ilustração do acondicionamento das amostras durante o ensaio de envelhecimento para as duas condições.

4.4.3 Preparação dos corpos de prova por microtomia

A degradação de um material polimérico determina sua durabilidade. De uma forma geral, a degradação química dos polímeros depende de fatores ambientais tais como temperatura, umidade, irradiação, gases, etc., e da estrutura do polímero. Para uma melhor compreensão do envelhecimento de um material polimérico, é importante investigar as mudanças químicas da superfície do material até o seu interior, traçando um perfil de profundidade, em função do tempo exposto à condição ambiental.

A literatura mostra que a técnica de microtomia combinada com outras técnicas de caracterização como espectroscopia de transmissão e microscopia pode ser usada como um método para monitorar o perfil de profundidade em função do envelhecimento (Meiser *et al.*, 2008; Adamsons, 2002). Outros trabalhos também descreveram a utilização da técnica de microtomia para estudo de interfaces entre polímeros (Hinder *et al.*, 2005; Hinder *et al.*, 2004; Watts, 2005). Nestes trabalhos, a amostra é cortada à um baixo ângulo em relação à interface. Em seguida, a superfície cortada é analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS) e espectrômetro de massa por íons secundários por tempo de voo (ToF-SIMS).

A face superior das amostras prensadas (1,5 x 8,0 mm) foi debastada com o auxílio de um micrótopo Ultra Cut E (Reichert, Alemanha) e faca de diamante Diatome ultra AFM 35° (Diatome, Suíça), equipamento localizado na Universidade de Saarland. O desbaste foi realizado nas amostras retiradas após as etapas do envelhecimento e para as duas condições de meio ambiente, seco e úmido. Seu comprimento corresponde à direção do corte, cuja inclinação é de $\alpha = 6^\circ$ horizontalmente, para produzir um corte de baixo ângulo em relação ao topo da superfície. A Figura 12 demonstra as etapas do corte descrito.

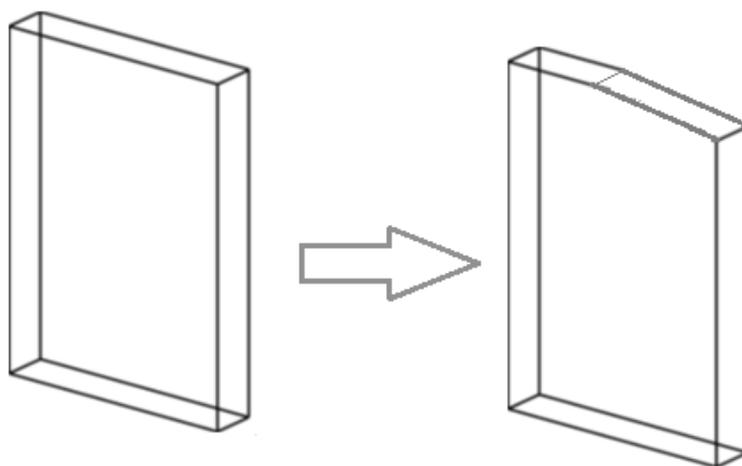


Figura 12: Ilustração da forma de preparação das amostras para a realização do perfil de profundidade por microtomia (adaptado a partir de Meiser *et al.*, 2008).

Com auxílio da faca de diamante, o topo da superfície foi cortado na inclinação desejada até 2/3 do topo da superfície a ser removida. Uma parte do topo da superfície permaneceu sem corte para o estudo do envelhecimento da superfície (parte exposta) ao *bulk* (parte não exposta) das amostras de PBAT sem e com lignina. Os parâmetros do corte foram: ângulo de corte de 6°, avanço de 0,3 μm , velocidade de 10 mm/s e temperatura ambiente.

4.4.4 Caracterização das amostras cortadas

4.4.4.1 Microespectroscopia FTIR-ATR

A caracterização por microespectroscopia foi utilizada inicialmente para avaliação da homogeneidade do material. A Figura 14 ilustra o princípio de medição. Resumidamente, um cristal ATR em forma de cone é submetido ao contato óptico com a superfície da amostra. O feixe IR focalizado ilumina a região de contato em um ângulo de incidência maior do que o ângulo crítico da reflexão total. O contato óptico tem um diâmetro máximo de 100 μm e isso fornece a resolução lateral correspondente para os espectros IR coletados de uma superfície de amostra. Desta forma, a superfície é escaneada ponto a ponto e os espectros coletados contêm informação do estado químico local (Depollier, Huacuja-Sánchez, Possart, 2018).

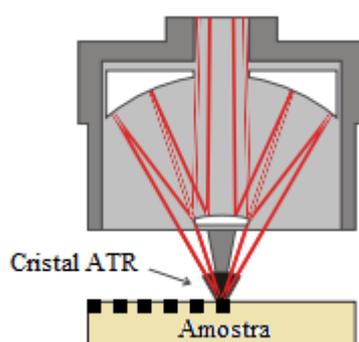


Figura 13: Ilustração do princípio da medição de microespectroscopia ATR (Depollier, Huacuja-Sánchez, Possart, 2018).

Antes de realizar o ensaio de envelhecimento, com subsequente corte por microtomia, foi necessário investigar a homogeneidade do material. O PBAT é um

copolímero, heterogêneo em relação à sua estrutura molecular e, ao adicionar a lignina, o material se torna ainda mais heterogêneo. Porém, em uma análise microscópica, de mesma ordem de grandeza do diâmetro do cristal do equipamento (100 μm), o material pode ser considerado homogêneo. Para investigar a homogeneidade dos materiais, realizou-se uma varredura sobre a superfície de cada composição por FTIR- μATR , conforme ilustrado na Figura 14.

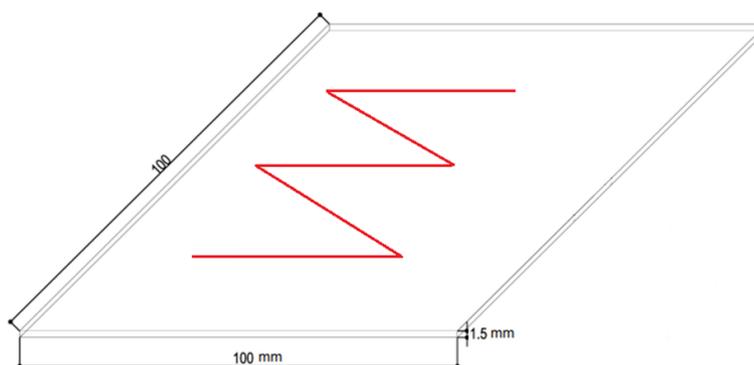


Figura 14: Ilustração das análises realizadas na superfície das amostras.

Foram realizadas 45 medições ao longo de cada amostra, em uma área de 9 x 5 cm^2 , a uma distância de 1 cm entre cada medição sob ar seco, 500 scans e resolução de 4 cm^{-1} . Todos os espectros foram normalizados em relação ao pico referência 727 cm^{-1} . Dois picos foram selecionados para avaliar a homogeneidade das amostras: 1712 cm^{-1} , referente ao grupo carbonila C=O, e 2956 cm^{-1} , referente ao grupo metileno CH_2 .

Finalizada a investigação sobre homogeneidade das amostras, a determinação do perfil de variação dos grupos químicos em função da profundidade foi iniciada através da mesma técnica de micro-ATR. Nesta parte do estudo foram utilizados corpos de prova com dimensões de 8 x 12 x 1,5 mm, a superfície denominada como “B” (Figura 10) foi utilizada para posterior corte e análise de envelhecimento. O perfil de profundidade das variações dos grupos químicos durante o envelhecimento foi monitorado ponto a ponto na superfície cortada realizando uma varredura a partir da extremidade da superfície da amostra em contato com o ar até seu interior (*bulk*). O estado químico das amostras foi estudado em função da distância em relação à superfície. Para este propósito, foi utilizado o microscópio Hyperion 2000 FTIR modo

ATR, localizado na Universidade de Saarland, no infravermelho médio ($700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) com um cristal de germânio da objetiva μ -ATR e diâmetro da ponta de $100\text{ }\mu\text{m}$. A distância lateral “ l ” da superfície cortada corresponde a uma profundidade “ z ”, abaixo da superfície inicial ou interface ar-polímero, de acordo com a Equação (22).

$$z = l \cdot \text{seno } \alpha \quad (22)$$

Como resultado, uma resolução lateral de $100\text{ }\mu\text{m}$ foi estabelecida, o que corresponde à resolução de profundidade de $10,45\text{ }\mu\text{m}$ em uma inclinação de 6° . Os espectros de ATR foram obtidos ponto a ponto, a uma distância de $100\text{ }\mu\text{m}$, perpendicularmente do corte da superfície à extremidade, como mostrado na Figura 15. A realização de 500 varreduras (*scans*) em cada posição resultou em uma boa razão de sinal/ruído, de forma, que foi possível monitorar as modificações dos grupos químicos nos corpos de prova.

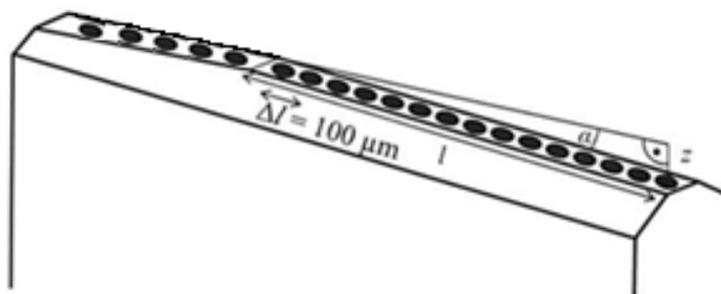


Figura 15: Esquema utilizado para as medidas superficiais pontuais de FTIR modo μ ATR utilizando a microtomia. (adaptado de Meiser *et al.*, 2008).

Foi coletado um total de 38 espectros para cada amostra, em cada tempo de envelhecimento. Destes 38 espectros, os 10 primeiros foram medidos na região da superfície exposta. Os 28 espectros restantes foram medidos na região desbastada, medida a diferentes profundidades. Todos os espectros foram normalizados em relação ao pico referência 727 cm^{-1} , pico característico e exclusivo do PBAT.

4.4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por DSC foi utilizada para determinar variações nas temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização em função do envelhecimento. Amostras foram retiradas e analisadas em todos os tempos propostos de envelhecimento. Durante a análise, as amostras foram resfriadas até -75 °C a uma taxa de 10 °C/min para eliminação da história térmica, sendo posteriormente aquecidas até 150 °C a taxa de 10 °C/min. Para todas as análises foram realizados 2 ciclos de aquecimento e 1 ciclo de resfriamento. O equipamento utilizado foi do modelo TA instrument-DSC Q100, localizado na Universidade de Saarland, 4,5-5,5 mg de amostra, panela de alumínio com tampa perfurada.

4.4.4.3 Viscosidade Complexa

A análise de reometria de placas paralelas foi realizada no mesmo equipamento e nas mesmas condições descritas no item 4.3.2.7.

5. RESULTADO E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – modo ATR (FTIR-ATR)

O FTIR foi utilizado para caracterizar os principais grupos presentes na lignina. Os picos foram assinalados no espectro, apresentados na Figura 16, o qual foi dividido em três diferentes regiões, de 4000 a 2000 cm^{-1} (Figura 16(a)), de 2000 a 1400 cm^{-1} (Figura 16(b)) e de 1400 a 600 cm^{-1} (Fig. 16(c)), para melhor identificação dos picos. A Tabela 2 apresenta cada um dos picos identificados no espectro de FTIR e suas respectivas atribuições (Calvo-Flores *et al.*, 2015; Kaur e Uppal, 2015; Tejado *et al.*, 2007).

Na Figura 16(a) observa-se o estiramento da banda OH centralizada na região entre 3450-3400 cm^{-1} e estiramento dos grupos metila e metileno em 2936 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} . O pico em 1710 cm^{-1} corresponde ao grupo carbonila (Figura 16(b)), presente com maior intensidade em ligninas Kraft de pH ácido devido ao processo de oxidação da lignina (Mansouri, El e Salvadó, 2007), quanto menor o pH maior a concentração de carbonila (Santos *et al.*, 2014). Os picos em 1325 cm^{-1} e 1113 cm^{-1} (estiramento C-O e deformação no plano C-H aromático, respectivamente) confirmam a presença da unidade siringila, enquanto que os picos em 1270 cm^{-1} e 1152 cm^{-1} (estiramento C-O e deformação no plano C-H aromático, respectivamente) confirmam a presença da unidade guaiacila (Figura 16(c)). As maiores intensidades dos picos relacionados com a siringila indicam uma maior quantidade deste grupo em relação ao grupo guaiacila, o que associado à ausência de p-hidroxifenila confirma a estrutura de lignina a partir de *hardwood* (Laurichesse e Avérous, 2014). A ação estabilizante da lignina está relacionada com a quantidade de unidades siringila e guaiacila presentes na estrutura, pois estas estruturas possui substituintes na posição orto (Gadioli, Waldman e Paoli, De, 2016).

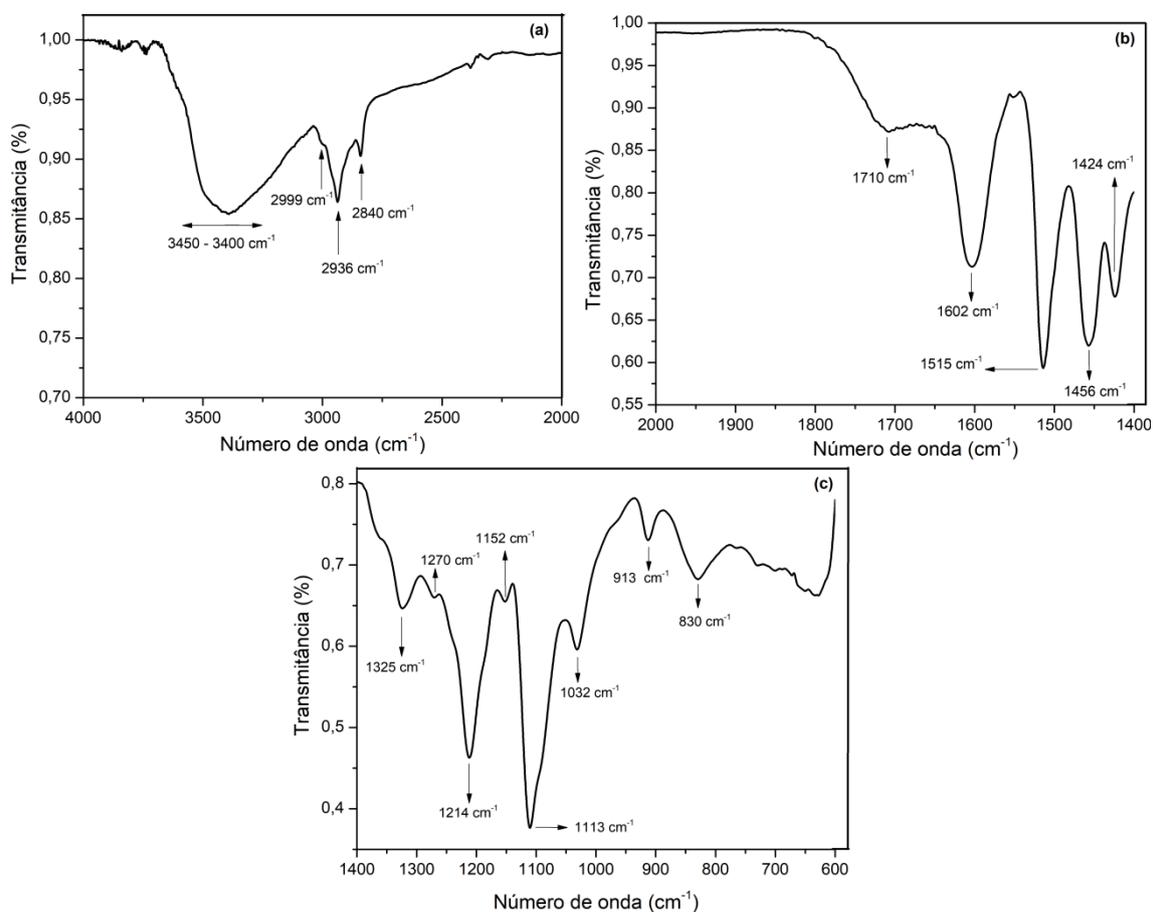


Figura 16: Espectro obtido por FTIR da lignina Kraft utilizada neste estudo: (a) de 4000 a 2000 cm^{-1} , (b) de 2000 a 1400 cm^{-1} e (c) de 1400 a 600 cm^{-1} .

Tabela 2: Número de onda das absorções e suas respectivas atribuições dos picos obtidos por FTIR da lignina.

Atribuições	Nº de onda (cm^{-1})
Estiramento O-H fenólico e alifático	3450-3400
Estiramento C-H assimétrico e simétrico em CH_3 e CH_2	2999, 2936
Estiramento C-H em OCH_3	2840
Estiramento C=O não conjugada	1710
Vibração do anel aromático da estrutura fenilpropanóica	1602, 1515, 1424
Deformação assimétrica C-H em CH_3 e CH_2	1456
Estiramento C-O do grupo siringila	1325
Estiramento C-O do grupo guaiacila	1270
Estiramento C-OH fenólico e C-O éter aromático	1214
Deformação no plano C-H aromático do grupo guaiacila	1152
Deformação no plano C-H aromático do grupo siringila	1113
Deformação C-O de álcool primário	1032
Deformação C-H aromático fora do plano	913, 830

5.1.2 Análise elementar C, H, N, S e O

A Tabela 3 mostra o percentual em massa dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) da amostra de lignina Kraft utilizada neste trabalho. A composição elementar da lignina praticamente não varia com a origem ou o método de isolamento. A lignina, de modo geral, é composta por 60-65% carbono, 5-7% hidrogênio, 28-35% oxigênio (Calvo-Flores *et al.*, 2015). A literatura reporta resultados de análise elementar com valores similares para lignina Kraft aos encontrados neste estudo (Le *et al.*, 2017). A relação mássica C:O de aproximadamente 2:1 está presente mesmo nas ligninas Kraft a partir de origem *softwood* (Le *et al.*, 2017). O percentual de enxofre presente na amostra (2,3%) converge com a literatura em relação à lignina obtida pelo processo Kraft, cujo percentual está entre 1,5-3,0% (Lora, 2008). Este percentual é relativamente baixo visto que se utiliza sulfeto durante o processo de obtenção da celulose. Durante a polpação para a formação da lignina Kraft, forma-se um composto intermediário heterocíclico constituído de dois átomos de carbono e um de enxofre, chamado epissulfito. A ligação C-S é facilmente quebrada, surge uma ligação dupla e eliminação do enxofre no meio. A eliminação do enxofre do intermediário explica o relativo baixo teor deste elemento nas ligninas Kraft (Lora, 2008; Tejado *et al.*, 2007).

Tabela 3: Percentual, em massa, dos elementos nitrogênio (N), carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S) e oxigênio (O) na lignina utilizada no trabalho.

Amostra	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Lignina Kraft	0,2	61,2	5,5	2,3	30,8

5.1.3 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Os resultados de massa molar ponderal média, massa molar numérica média e polidispersividade da amostra de lignina, determinados a partir da análise de SEC, estão apresentados na Tabela 4. A lignina utilizada apresenta massa molar ponderal média de 3360 g/mol. Comparativamente, a massa molar média do estabilizante sintético Irganox 1010[®] é 1177 g/mol, quase um terço comparando com a lignina, o que proporciona

maior mobilidade na matriz polimérica (Gadioli, Waldman e De Paoli, 2016). Kirschweng *et al.* (2017) afirma que estabilizantes de baixa massa molar e de baixa miscibilidade prejudicam a ação do aditivo e podem levar à migração para superfície na matriz polimérica. No entanto, de acordo com Pouteau *et al.* (2003), baixas massas molares de lignina apresentaram boa compatibilidade com polipropileno e, conseqüentemente, apresentaram atividade antioxidante. As ligninas Kraft testadas no estudo de Pouteau variaram de 9500-500 g/mol. Gregorová *et al.* (2005) observaram boa atividade antioxidante de lignina Kraft com massa molar média de 2000 g/mol em polipropileno. Os autores afirmam que, além da baixa massa molar, outro fator que também influencia positivamente na atividade antioxidante é a baixa polidispersividade (no estudo foi de 1,2), pois apresenta uma estrutura mais regular. Desta forma, os resultados de massa molar e polidispersividade da lignina utilizada neste estudo encontram-se dentro de uma faixa aceitável para aplicação como estabilizante.

Tabela 4: Resultados médios da massa molar ponderal média (Mw), massa molar numérica média (Mn) e polidispersividade da lignina em estudo (Mw/Mn).

	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
Lignina Kraft	3360	2278	1,48

5.1.5 Ressonância magnética nuclear (RMN 31P)

A Tabela 5 mostra as quantidades dos grupos hidroxila alifático e aromático, subdivididas em unidades siringila (S), guaiacila (G) e p-hidroxifenila (H) encontradas na lignina estudada, obtidas por RMN 31P. Um dos grupos mais importantes que afeta propriedades física e química da lignina é o grupo hidroxila, mais especificamente a hidroxila aromática (fenólica). Este grupo funcional tem influência na reatividade da lignina em relação à degradação oxidativa e síntese de materiais como o poliuretano (Castro, de *et al.*, 2016). A análise quantitativa de RMN 31P permite determinar cada tipo de hidroxila presente na estrutura da lignina. A lignina Kraft utilizada apresenta maior quantidade de unidade S (1,81 mmol/g) que G (1,74 mmol/g) e apenas traços da unidade H (0,18 mmol/g), como já indicado por Gellerstedt e Henriksson (2008). A

quantidade de siringila encontrada foi de 1,81 mmol/g, valor próximo ao encontrado para a lignina Kraft utilizada por Gadioli *et al.* (2016) de 1,87 mmol/g. A ação estabilizante da lignina está relacionada com a quantidade de unidades siringila presentes na estrutura, pois esta estrutura possui as duas posições orto substituídas.

Tabela 5: Quantidades dos grupos hidroxila alifático e aromático, e unidades siringila (S), guaiacila (G) e p-hidroxifenila (H) na lignina Kraft.

	OH Alifático	OH fenólico				OH Total	OH Ácido
		S	G condensada	G não condensada	H		
Lignina Kraft (mmol/g)	1,33	1,81	0,85	0,89	0,18	3,73	0,42

5.1.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A curva de DSC da lignina estudada está apresentada na Figura 17. O resultado sugere uma estrutura amorfa, pois não foi possível identificar transições térmicas como temperatura de fusão e temperatura de cristalização. No entanto, a temperatura de transição vítrea (T_g) foi identificada em 147 °C, obtida através do pico máximo da derivada da curva de aquecimento.

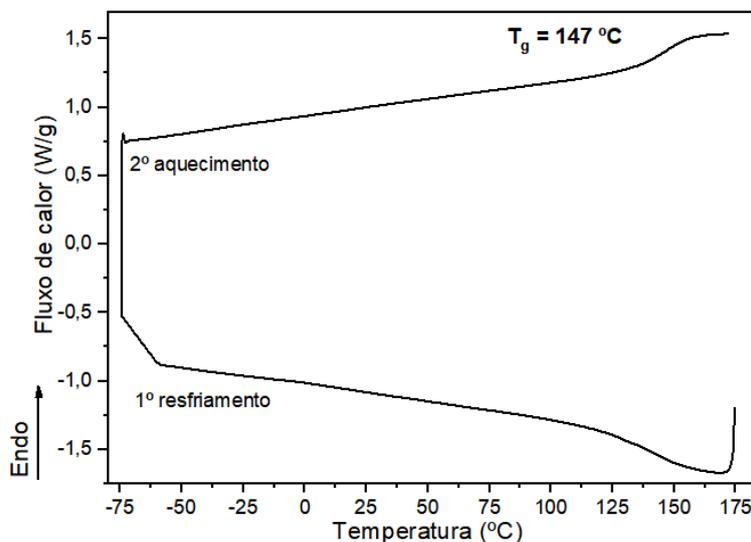


Figura 17: Curvas térmicas da lignina Kraft, obtidas por DSC, em atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Segundo Gandini e Belgacem (2008), todas as ligninas, independentemente de como tenham sido obtidas e de qual sua origem vegetal, são amorfas, sólidas e com T_g entre 70 °C e 170 °C, dependendo de sua estrutura e massa molar. Quanto mais estruturas aromáticas, bem como uma massa molar mais alta, maior será sua T_g . Segundo Cui *et al.* (2013) quando a lignina é submetida à temperatura superior à sua temperatura de transição vítrea, mesmo que por curtos períodos de tempo, tem início um processo de reação química entre grupos da lignina a partir da formação de radicais livres altamente reativos e instáveis que podem reagir entre si e se rearranjarem, que resulta em um aumento da sua massa molar. No estudo de Cui *et al.* (2013), uma lignina Kraft (*softwood*) foi submetida a 173 °C (sendo a $T_g = 153$ °C, ou seja, 20 °C acima) por apenas 20 min apresentou um aumento significativo de sua massa molar média, passando de um valor inicial de 7800 g/mol para 543000 g/mol. O mesmo material apresentou alta densidade de reticulação quando submetido por 30 min a 173 °C, tornando-se insolúvel em THF. Para evitar um possível aumento da massa molar da lignina durante a extrusão do material investigado, as temperaturas de processamento devem ser inferiores à temperatura de transição vítrea da lignina, uma vez que o aumento da massa molar pode comprometer a ação estabilizante do material.

5.1.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A curva térmica e a sua primeira derivada (DTG), obtidas por análise termogravimétrica, da lignina são mostradas na Figura 18. Observa-se uma perda de massa abaixo de 100 °C, a qual se relaciona à evaporação de água. A primeira etapa de degradação foi identificada com sua máxima em 181 °C, envolvendo a quebra de ligações de menor energia como aril-éter (C-O) (Lotfi, Mollaabbasi e Patience, 2018). Neste contexto, mais uma vez é reforçada a necessidade de processamento do material em baixas temperaturas, abaixo da T_g conforme discutido anteriormente para evitar aumento da massa molar da lignina, bem como abaixo da temperatura de início da primeira fase de degradação. A segunda etapa de perda de massa relevante, a qual apresenta a maior temperatura de degradação, ocorre a 358 °C (máxima DTG). A degradação pirolítica nesta região pode ser atribuída à quebra das ligações β - β e C-C entre as unidades monoméricas da lignina (Zhang *et al.*, 2015), enquanto que as perdas de massa acima de 500 °C ocorrem devido à decomposição dos anéis aromáticos (Tejado *et al.*, 2007). A massa residual, relativa a resíduos não voláteis como cinzas é de 30,5%, em massa, a 1000°C.

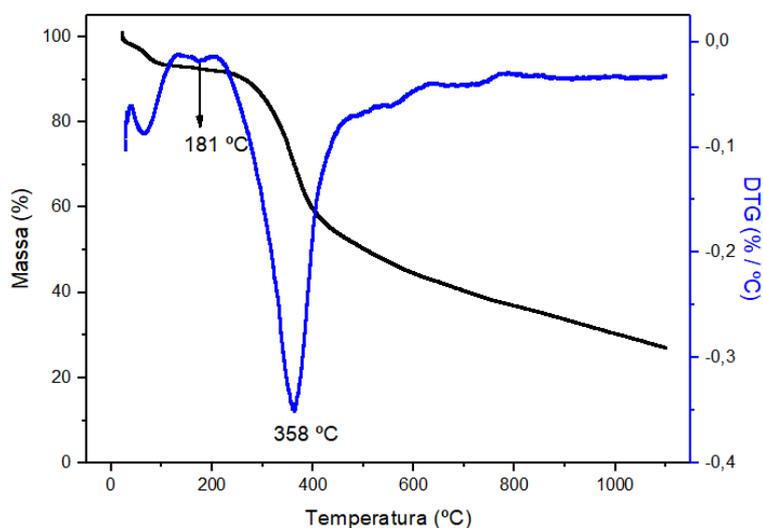


Figura 18: Curva termogravimétrica e primeira derivada da lignina Kraft em atmosfera inerte (N_2) e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

5.1.8 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A Figura 19 mostra as micrografias da lignina estudada neste trabalho, obtidas por MEV com diferentes aumentos. De acordo com as imagens, a lignina é apresentada como um aglomerado de partículas irregulares, com dimensões inferiores a 1 μm . Estas informações de tamanho e forma das partículas da lignina são importantes para posterior análise da dispersão desta na matriz de PBAT. Zhang *et al.* (2015) estudaram a morfologia da lignina oriunda de plantas de biorefinaria em diferentes condições de pré-tratamento térmicos e as variações morfológicas foram relacionadas às mudanças químicas e termoestabilidade. A forma da partícula da lignina tratada em temperatura ambiente é relativamente esférica com aglomeração aleatória, cuja imagem se assemelha com a lignina mostrada neste trabalho. Os autores afirmam que esta morfologia é mantida e organizada a uma energia superficial mínima devido ao caráter anfifílico da lignina.

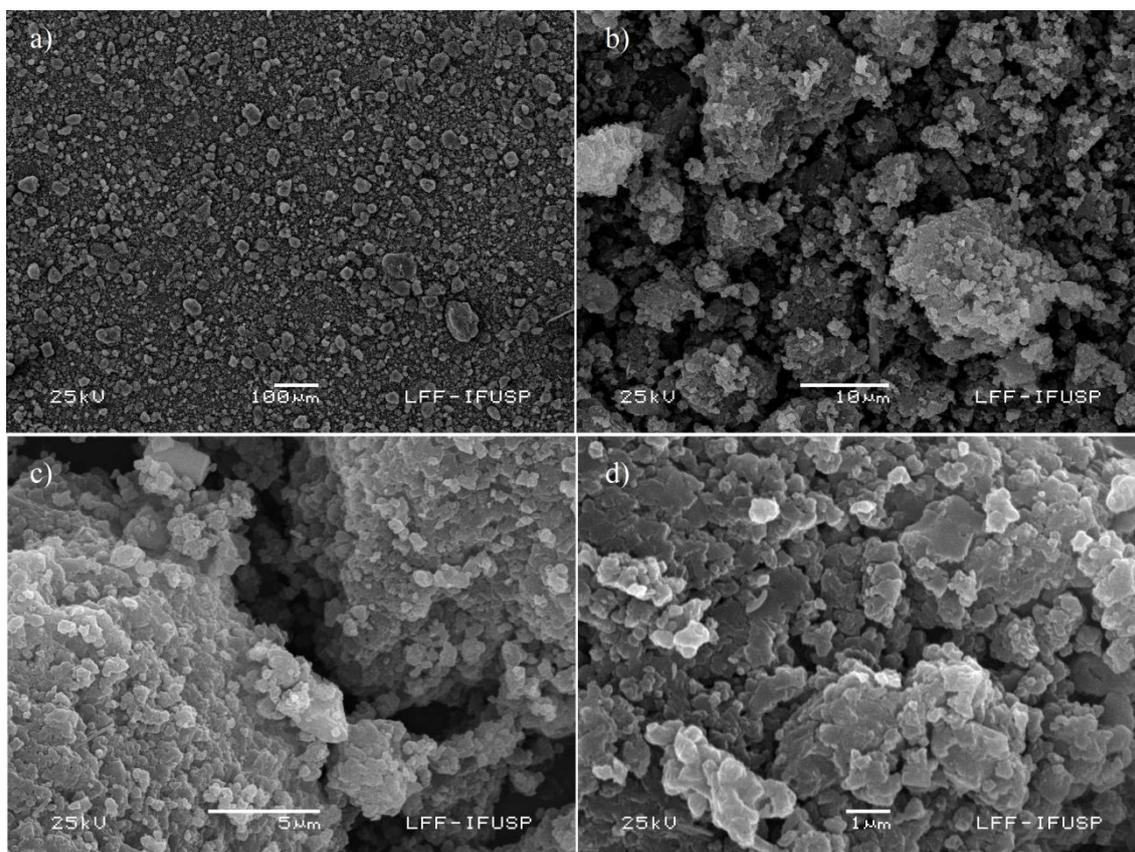


Figura 19: Micrografias da lignina obtidas por MEV com aumento de (a) 100x, (b) 2000x, (c) 5000x e (d) 10000x.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PBAT E COMPOSIÇÕES DE PBAT/LIGNINA

5.2.1 Ensaio mecânico

Os valores do módulo elástico, limite de resistência e alongamento na ruptura do PBAT puro e composições de PBAT/lignina estão apresentados na Figura 20 e seus valores listados na Tabela 6. Os valores discutidos abaixo se referem à média dos resultados em questão. A Figura 20(a) ilustra a variação do módulo elástico do material em função da incorporação da lignina. A composição com 1% de lignina apresentou módulo elástico similar ao PBAT puro, considerando a barra de erro. A contribuição do alto módulo elástico da lignina torna-se aparente nas composições com 3, 5 e 10% de lignina incorporada. O módulo elástico aumenta com o aumento da concentração da lignina na amostra, chegando a 41,6 MPa para a amostra PBAT_L5. Por sua vez, a amostra PBAT_L10 apresenta um início de redução do módulo, em relação ao PBAT_L5, 35,6 MPa, porém valor maior que PBAT puro. Os valores do módulo elástico do PBAT variam na literatura entre 20 e 59 MPa (Abdelwahab *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2014; Pinheiro *et al.*, 2017; Xing *et al.*, 2017). Esta variação pode estar relacionada aos diferentes tipos de processamento em que o PBAT foi submetido. A lignina apresenta alto módulo elástico, calculado em valores entre 2,5 e 4,0 GPa, desta forma a incorporação da lignina aumenta o módulo do material. Xing *et al.* (2017) incorporou 10% de lignina Soda em PBAT, processados em um extrusora dupla rosca, e o módulo aumentou de 46 MPa (PBAT puro) para 63 MPa (PBAT - 10% lignina).

O maior limite de resistência (Fig. 20(b)) foi obtido ao incorporar 1% de lignina na matriz de PBAT, alcançando o valor médio de 5,48 MPa, enquanto a condição de PBAT proporcionou resistência de 3,69 MPa. Materiais com 3 e 5% de lignina apresentaram uma tendência de valores superiores ao PBAT puro, divergindo do resultado obtido com PBAT_L10, condição na qual o limite de resistência foi inferior até mesmo ao PBAT puro. Este comportamento pode estar associado à má dispersão da lignina na matriz polimérica.

O alongamento na ruptura (Fig. 20(c)) apresentou a mesma tendência dos resultados de limite de resistência. A composição com 1% de lignina desenvolveu a maior deformação entre as amostras, apresentando um aumento de 74% em relação ao

PBAT puro. O aumento combinado destas duas propriedades mecânicas para a amostra com 1% de lignina (limite de resistência e alongamento na ruptura) aponta-a como condição ótima dentre as condições testadas. Esta afirmação baseia-se no fato que a adição de 1% de lignina aumentou a capacidade de absorção de carregamento mecânico do PBAT, indicando a transferência adequada de esforço entre as fases, sem comprometer a deformação, o que sugere que a adição do material (neste teor) não configurou formação de concentração de tensões. A adição de 3 e 5% de lignina proporcionou valores superiores ao obtido na condição pura, enquanto o PBAT_L10 apresentou uma redução acentuada desta propriedade, reforçando a hipótese de má dispersão da lignina na matriz e consequente concentração de tensões.

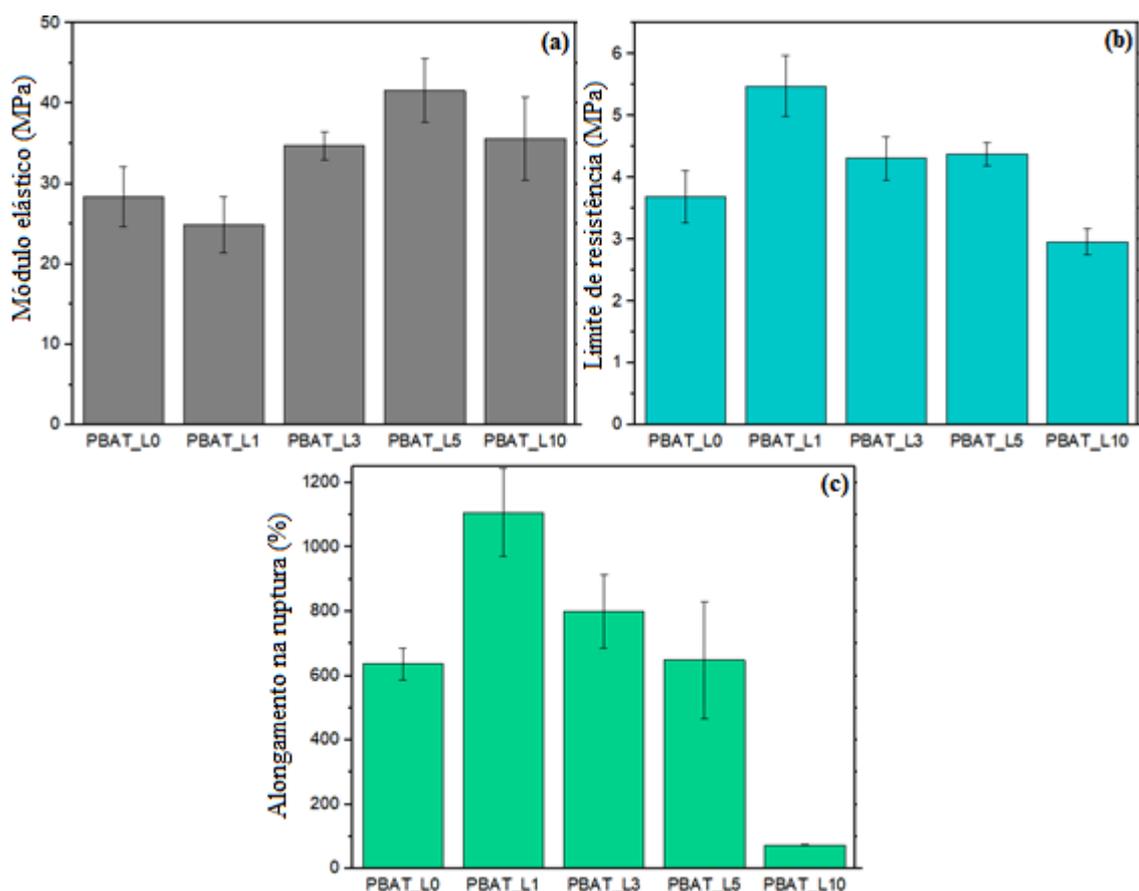


Figura 20: Gráficos de módulo elástico (a), limite de resistência (b) e alongamento na ruptura (c) do PBAT puro e composições de PBAT/lignina.

Tabela 6: Valores médios de módulo, máxima tensão de tração e máxima deformação do PBAT puro e composições de PBAT/lignina.

	Módulo (MPa)	Desvio padrão	Máx. tensão de tração (MPa)	Desvio padrão	Máxima deformação (%)	Desvio padrão
PBAT_L0	28	3,7	3,7	0,4	637	49
PBAT_L1	25	3,5	5,5	0,5	1108	137
PBAT_L3	35	1,7	4,3	0,4	799	113
PBAT_L5	42	4,0	4,4	0,2	649	181
PBAT_L10	36	5,2	3,0	0,2	74	2

5.2.2 Infravermelho com transformada de Fourier - modo ATR (FTIR-ATR)

A Figura 21 apresenta o espectro de FTIR do PBAT puro, no qual é possível identificar suas principais bandas características. Adicionalmente são apresentadas na Tabela 7 as relações entre os picos encontrados e respectivas atribuições dos grupos químicos. O espectro foi separado por regiões, de 4000 a 2000 cm^{-1} (Fig. 21(a)), de 2000 a 1300 cm^{-1} (Fig. 21(b)) e de 1300 a 600 cm^{-1} (Fig. 21(c)), para melhor identificação dos picos.

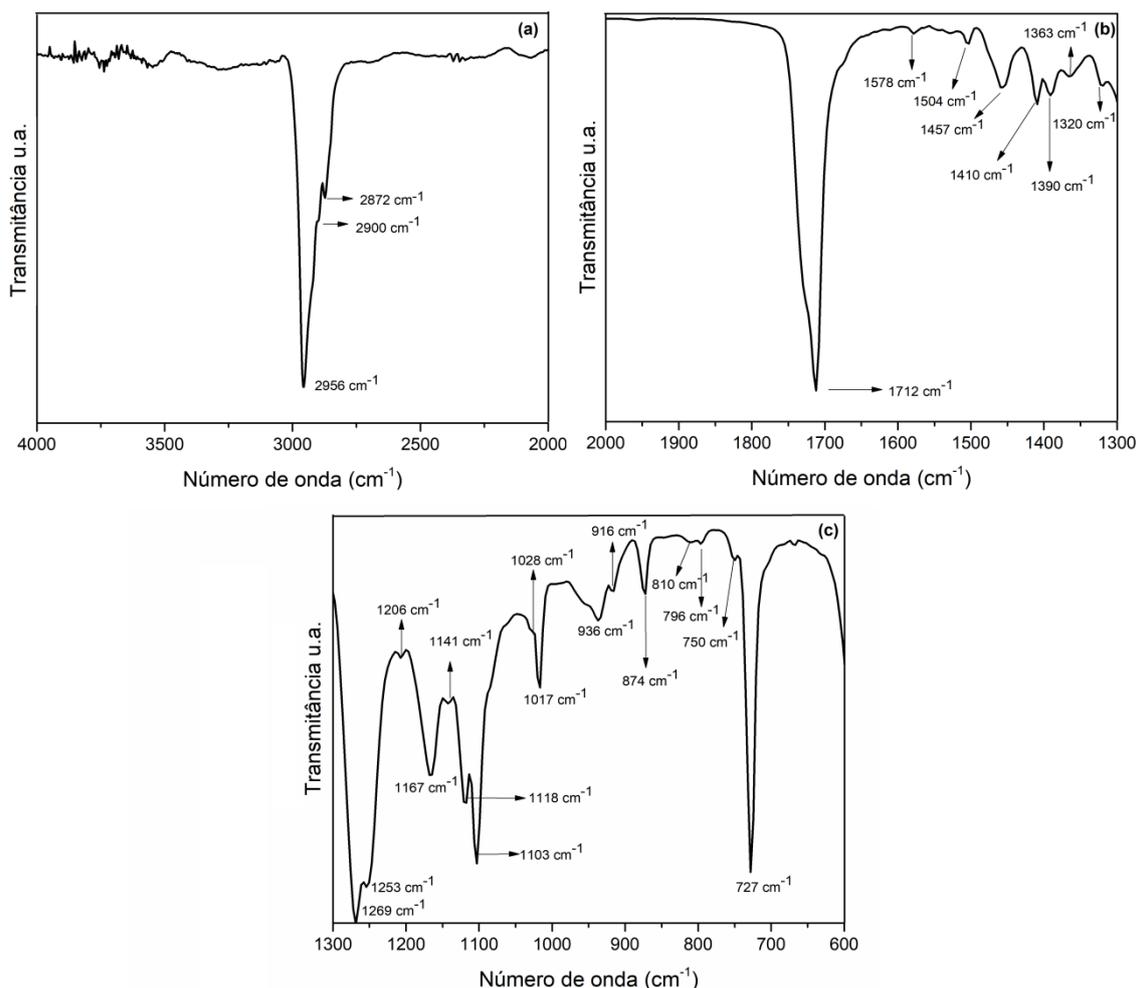


Figura 21: Espectros obtidos por FTIR do PBAT puro utilizado neste estudo: a) de 4000 a 2000 cm^{-1} , b) de 2000 a 1300 cm^{-1} e c) de 1300 a 600 cm^{-1} .

O pico na região de 2956 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico C-H no grupo metileno (CH_2) da estrutura de PBAT e os picos em 2900 cm^{-1} e 2872 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico C-H no grupo metileno. O PBAT apresenta uma banda localizada em 1712 cm^{-1} e um ombro em 1730 cm^{-1} , os quais são atribuídos aos grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) alifático e aromático na ligação éster, respectivamente (Sangroniz *et al.*, 2018). Na Figura 21(c) é possível identificar a presença de dois picos relacionados ao grupo C-O da ligação éster, o primeiro pico em 1269 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo C-O da ligação éster de origem alifática, enquanto em 1167 cm^{-1} está presente ao mesmo grupo C-O, porém de origem aromática. Outros autores

verificaram picos similares ao encontrado neste trabalho (Cai, Lv e Feng, 2013; Castro, de *et al.*, 2016).

Tabela 7: Atribuição das principais bandas de FTIR do PBAT puro.

Atribuições	Nº de onda (cm ⁻¹)
Estiramento assimétrico C-H em CH ₂	2956
Estiramento simétrico C-H em CH ₂	2900, 2872
Estiramento C=O	1712, 1730
Estiramento C=C do anel aromático	1578, 1504, 1457
Deformação trans-CH ₂ do anel aromático	1410, 1390
Deformação simétrica C-H	1363
Estiramento C-O no anel aromático	1320
Estiramento assimétrico C-O-C alifático	1269, 1103
Estiramento assimétrico C-O-C aromático	1167
Deformação C-H fora do plano do anel aromático	1017, 936, 874
Deformação C-H do grupo alifático (CH ₂) n > 4	727

Os espectros de FTIR da lignina Kraft, dos filmes de PBAT e PBAT/Lignina estão apresentados na Figura 22. Os espectros dos filmes de PBAT, com e sem lignina, foram normalizados em relação ao pico de 727 cm⁻¹. De forma geral, as principais bandas da lignina estão em regiões do espectro análogas às do PBAT. A incorporação de 1% e 3% de lignina (PBAT_L1 e PBAT_L3) não causou alterações significativas nos espectros, quando comparado ao PBAT puro. Picos exclusivamente relacionados à lignina não foram identificados nos espectros das amostras com estas concentrações de lignina (1 e 3%), tais como a larga banda de OH centralizada entre 3450 e 3500 cm⁻¹, os estiramentos C-H em 2936 e 2840 cm⁻¹ e o pico em 1514 cm⁻¹ relacionado à vibração do anel aromático da lignina. A presença da lignina na matriz de PBAT começou a ser identificada somente nas concentrações de 5% (PBAT_L5) e 10% (PBAT_L10), devido ao surgimento dos picos relacionados à lignina em 2936 e 2840 cm⁻¹. Os espectros relacionados ao PBAT com 5 e 10% de lignina revelam outro pico, exclusivamente relacionado à lignina, localizado em 1514 cm⁻¹. Apesar da intensa e larga banda de hidroxilas, presente no espectro da lignina, a incorporação deste biopolímero não causou variação significativa nesta região de número de onda, nem mesmo para a condição com 10% de lignina.

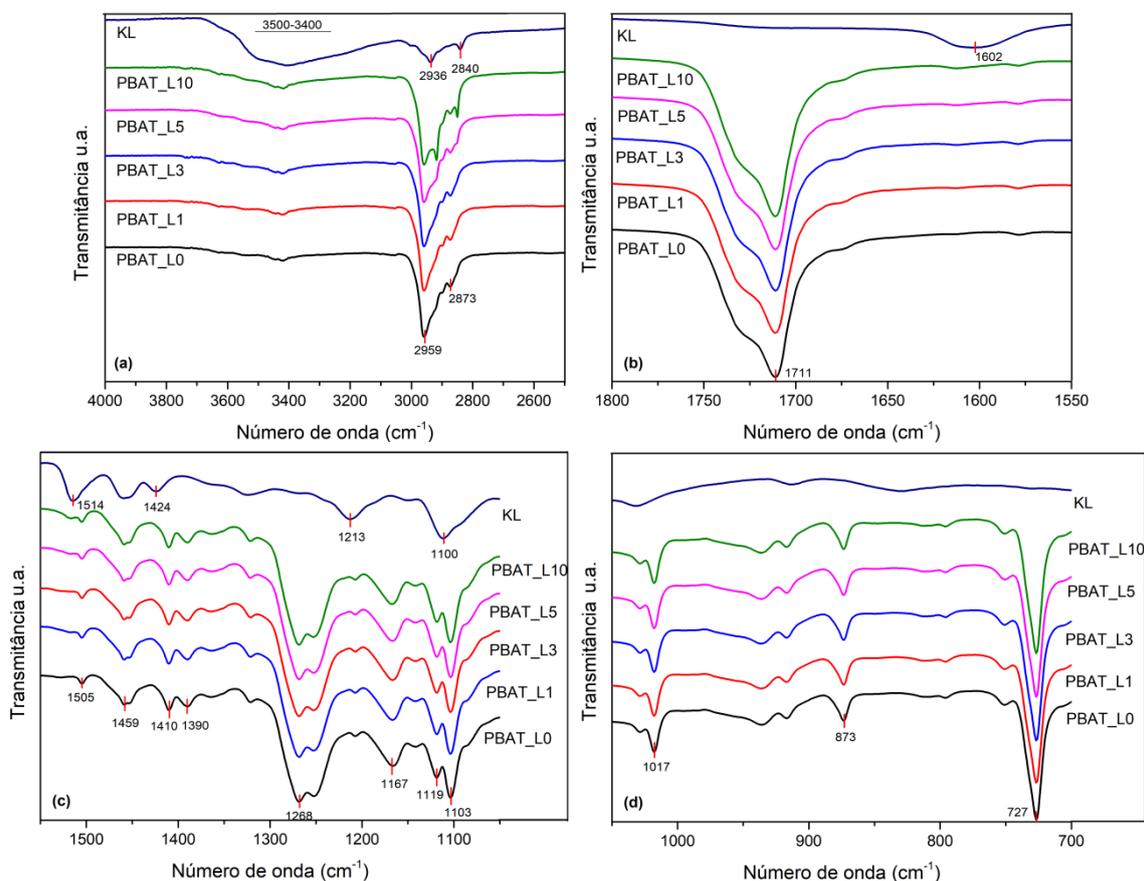


Figura 22: Espectros obtidos por FTIR da lignina Kraft (KL), e dos filmes de PBAT puro e composições de PBAT com lignina: (a) de 4000 a 2500 cm⁻¹, (b) de 1800 a 1550 cm⁻¹, (c) de 1550 a 1050 cm⁻¹ e (d) de 1050 a 700 cm⁻¹.

5.2.3 Termogravimetria

Os resultados obtidos a partir das análises termogravimétrica (TGA) e de sua primeira derivada (DTG) permitiram avaliar a perda de massa e o comportamento das amostras de PBAT, sem e com lignina, quando submetidas a uma rampa de aquecimento constante em atmosfera de oxigênio. A Tabela 8 lista os parâmetros das curvas, tais como a temperatura de degradação inicial ($T_{10\%}$), considerada após 10% de perda de massa, e a temperatura de máxima degradação (T_{max}), obtida pela curva de primeira derivada que apresenta a temperatura de maior taxa de perda.

Tabela 8: Resultados obtidos por termogravimetria das curvas de TGA e DTG para o PBAT puro e as composições de PBAT/lignina.

Amostra	$T_{10\%}$ (°C)	T_{max} (°C)
PBAT_L0	339	388
PBAT_L1	371	392
PBAT_L3	370	393
PBAT_L5	368	391
PBAT_L10	360	388

As curvas de TGA e DTG das amostras estão apresentadas na Figura 23. Todas as curvas exibem apenas uma etapa de degradação (Figura 23(a)), o mesmo comportamento foi reportado por Xing *et al* (2017). A adição de lignina aumentou a temperatura de degradação inicial $T_{10\%}$ do PBAT, sugerindo que a lignina inibe a termo-oxidação do polímero. PBAT_L0 apresentou $T_{10\%}$ de 339 °C, seguido por PBAT_L10 de 360 °C. As composições de 1, 3 e 5% de lignina não apresentaram variação significativa, sendo a amostra PBAT_L1 a mais estável termicamente. No entanto, conforme a degradação continua a ocorrer em temperaturas maiores, não há diferenças significativas entre todas as amostras, como mostrado nas curvas de DTG, uma variação de apenas 5 °C (Figura 23 (b)).

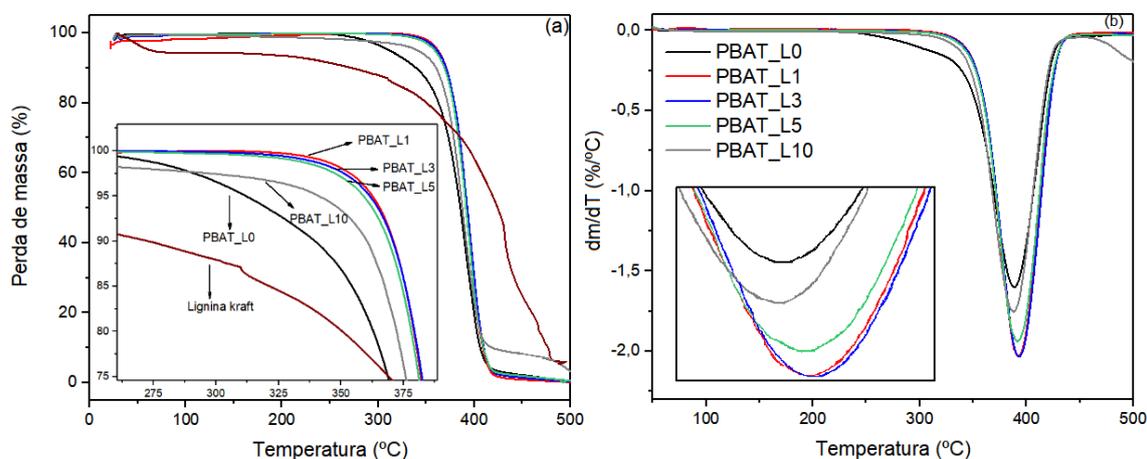


Figura 23: Curvas (a) termogravimétricas de perda de massa para as amostras de lignina kraft, PBAT sem e com lignina.e (b) DTG para as amostras de PBAT sem e com lignina.

5.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 24 mostra as curvas de DSC dos filmes de PBAT puro e composições de PBAT/lignina. A Tabela 9 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão do PBAT (T_m), obtidas a partir da derivada da curva de aquecimento na análise de DSC, assim como a temperatura de cristalização (T_c) obtida a partir da derivada da curva de resfriamento das amostras. Os resultados mostram que a T_g do material apresenta uma tendência de aumentar com o aumento da concentração de lignina, de $-32\text{ }^\circ\text{C}$ (PBAT_L0) para $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (PBAT_L10). O deslocamento da T_g em função da adição da lignina sugere que a lignina interfere, mesmo que de forma amena, na fase amorfa da matriz de PBAT. O mesmo efeito na T_g pela incorporação de lignina foi reportado por outros autores (Chen *et al.*, 2014; Xing *et al.*, 2017). Xing *et al.* (2017) estudaram as propriedades físicas da incorporação da lignina Soda em PBAT por DSC. Os resultados mostram que a incorporação de 10%, em massa, de lignina aumentou a T_g do PBAT de $-33\text{ }^\circ\text{C}$ para $-29\text{ }^\circ\text{C}$. Este aumento é justificado devido à presença de estruturas fenólicas e fortes interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio na lignina com o polímero biodegradável, o que restringe a mobilidade da cadeia polimérica.

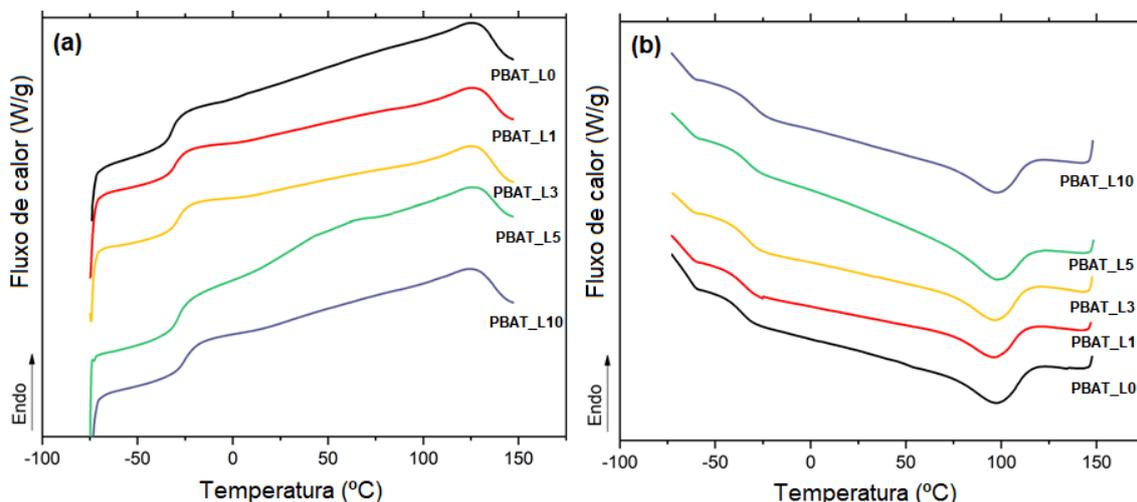


Figura 24: Curvas térmicas, obtidas por DSC, dos filmes de PBAT puro e suas composições de PBAT/lignina (a) curva de aquecimento e (b) curva de resfriamento.

Como pode ser verificada a partir da Figura 24(b), a curva de resfriamento das amostras, PBAT puro e as composições de PBAT/lignina são polímeros semicristalinos,

devido ao surgimento de um pico de cristalização na curva de resfriamento. Adicionalmente, pode-se verificar que não houve alteração significativa nas temperaturas de transição térmica T_m e T_c (Figuras 24(a) e 24(b)) em função da adição de lignina, o que indica que a lignina não interfere na cristalinidade da matriz polimérica, ou seja, não atua como um agente nucleante no PBAT. Os valores das temperaturas de fusão e cristalização para PBAT puro foram de 126 °C e 97 °C, respectivamente. Estes resultados convergem com resultados publicados na literatura (Lendvai, Apostolov e Karger-Kocsis, 2017; Zehetmeyer *et al.*, 2016).

Tabela 9: Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) obtidas por DSC.

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)
PBAT_L0	-32	126	97
PBAT_L1	-30	126	96
PBAT_L3	-29	125	97
PBAT_L5	-28	126	98
PBAT_L10	-25	124	98
Lignina	147	-	-

5.2.5 Tempo de indução oxidativa (OIT)

Os resultados de tempo de indução oxidativa (OIT) para o PBAT sem e com lignina estão apresentados na Tabela 10 e Figura 25. As medidas de OIT fornecem uma comparação da resistência à oxidação térmica dos materiais. No ensaio de OIT, a fusão do material ocorre em atmosfera inerte e posteriormente a amostra entra em contato com o oxigênio, desta forma as reações de degradação ocorrem no estado fundido. Os resultados deste trabalho foram obtidos em isoterma de 220 °C.

Tabela 10: Tempo de indução oxidativa (OIT) para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina a 220 °C.

Amostra	Tempo (min)
PBAT_L0	6
PBAT_L1	>120
PBAT_L3	>120
PBAT_L5	>120
PBAT_L10	31

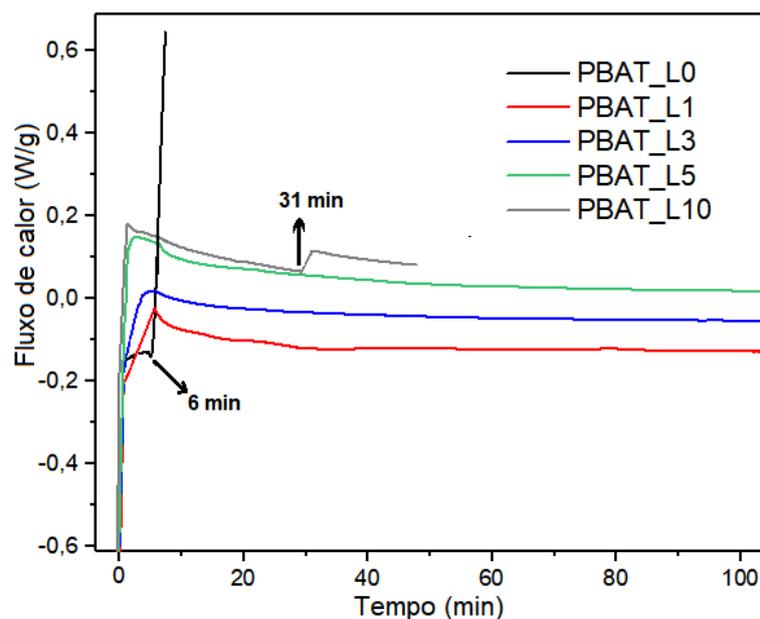


Figura 25: Curvas de OIT para o PBAT sem e com diferentes concentrações de lignina.

De acordo com os resultados, o tempo de oxidação para o PBAT puro foi de 6 minutos. A adição da lignina aumentou a resistência termo-oxidativa dos materiais em todas as condições. As amostras PBAT_L1, PBAT_L3 e PBAT_L5 não apresentaram um pico exotérmico durante os 120 minutos de ensaio, confirmando que estas composições suportam maiores temperaturas em ambiente oxidativo. No entanto, a PBAT_L10 apresentou um pico oxidativo após 31 minutos de exposição ao oxigênio,

indicando que a adição de 10% de lignina tem a termoestabilidade reduzida em comparação a outras amostras com o aditivo. Estes resultados corroboram as medições realizadas por TGA, as quais indicaram que amostras com concentração de 10% de lignina em massa apresentaram comportamento térmico inferior às demais composições com lignina (TGA).

5.2.6 Temperatura de indução oxidativa (DSC oxidativo)

O ensaio de temperatura de indução oxidativa propicia identificar a temperatura em que se iniciam as reações exotérmicas. Diferentemente do ensaio de OIT, neste ensaio não há mudança de gases em um tempo definido ou aplicação de isoterma. As amostras são aquecidas continuamente em atmosfera oxidante até o surgimento de um pico exotérmico. A Figura 26 mostra as curvas de DSC para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina e os valores das temperaturas estão apresentados na Tabela 11. Observa-se uma mesma tendência de resultados que os ensaios de OIT e TGA. O início das reações oxidativas para as composições PBAT/lignina ocorre em temperaturas maiores quando comparadas ao PBAT puro (214 °C), confirmando que a adição da lignina proporciona maior termoestabilidade ao PBAT. Mais uma vez, a composição PBAT_L10 apresentou a menor temperatura oxidativa entre as amostras que contém lignina, 222 °C, e a amostra PBAT_L1 apresentou a maior temperatura oxidativa, 299 °C.

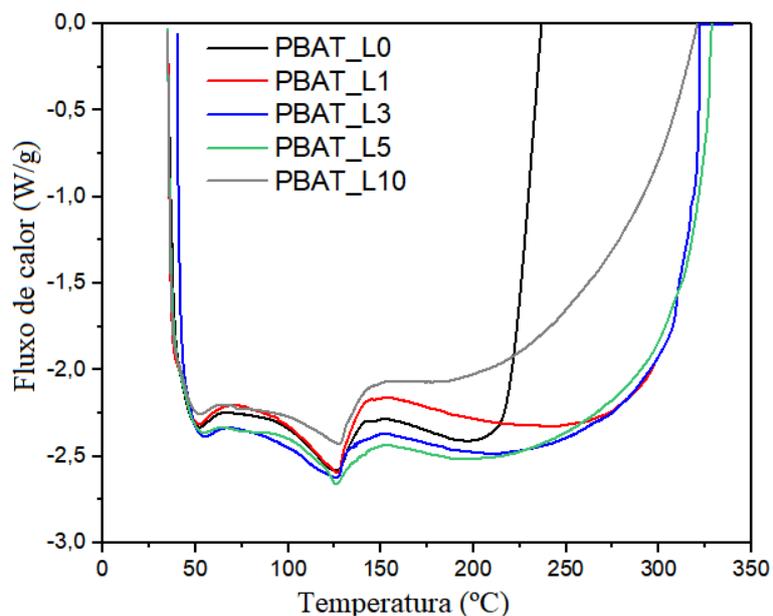


Figura 26: Curvas térmicas, obtidas por DSC oxidativo, dos filmes de PBAT puro e suas composições de PBAT/lignina.

Tabela 11: Temperatura de indução oxidativa para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina.

Amostra	Temperatura oxidativa (°C)
PBAT_L0	214
PBAT_L1	299
PBAT_L3	245
PBAT_L5	259
PBAT_L10	222

5.2.7 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)

Para avaliar a influência da lignina nas propriedades termomecânicas do PBAT, realizou-se o ensaio de DMA e os resultados estão apresentados na Figura 27.

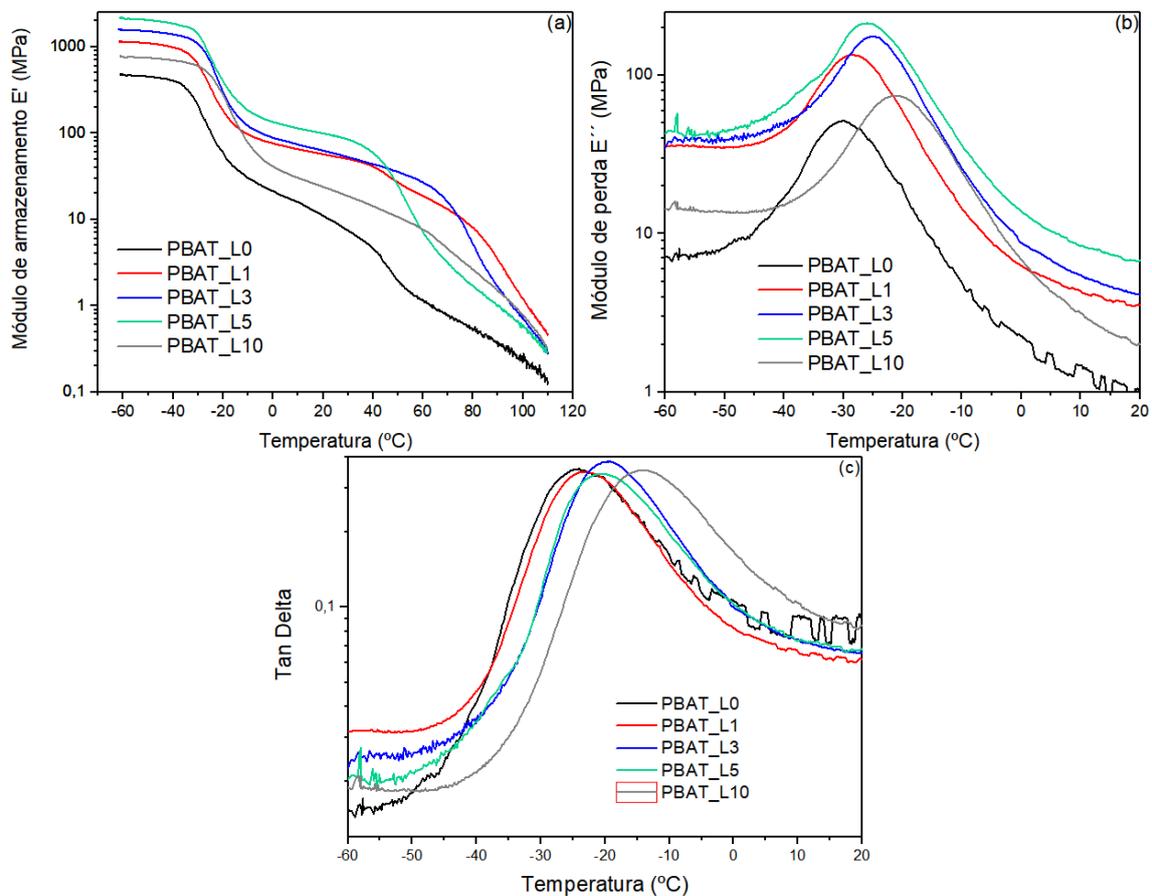


Figura 27: Resultados obtidos por DMA: (a) Módulo de armazenamento elástico E' , (b) módulo de perda E'' e (c) tan delta dos filmes de PBAT e suas composições de PBAT/Lignina.

A Figura 27(a) mostra a evolução do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para as amostras de PBAT e suas composições com diferentes teores de lignina. As curvas indicam um típico comportamento de polímero semicristalino, com duas regiões distintas: um platô elástico ou região vítrea e uma região de transição vítrea (Sallem-Idrissi *et al.*, 2016). Observa-se que, quanto maior a concentração de lignina, maior o módulo E' para toda a faixa de temperatura ensaiada. Na região vítrea, o módulo de armazenamento (E') do material aumentou de 466 MPa (PBAT_L0) para 2113 MPa (PBAT_L5). Este aumento pode estar relacionado à presença de uma fase de maior módulo, como o caso da lignina. No entanto, PBAT_L10 apresentou o menor valor de E' entre as composições PBAT/lignina, 760 MPa. Este resultado pode estar relacionado à má dispersão ou aglomeração para a maior concentração de lignina.

Uma deflexão na faixa entre -30°C e -20°C foi observada na curva de E' para todas as condições ensaiadas, mesma faixa de temperatura onde ocorre um pico na curva do módulo de perda (E'') das amostras (Figura 26(b)). Este pico pode ser relacionado à temperatura de transição vítrea (T_g), assim como o usualmente utilizado pico de tan delta (E''/E') (Figura 27(c)). A variação do pico na curva tan delta aponta que a adição de lignina apresenta uma tendência de aumento da T_g de -24°C (PBAT_L0) para -14°C (PBAT_L10). O aumento pode estar relacionado à alta T_g da lignina, consequência de sua estrutura aromática. O deslocamento do pico de tan delta para temperaturas maiores e a presença de um único pico para as misturas PBAT/lignina corroboram com os resultados de DSC e sugerem que os polímeros apresentam algum nível de compatibilidade, possivelmente devido às interações intermoleculares desenvolvida entre as estruturas (Chen *et al.*, 2014; Morelli *et al.*, 2016; Sugano-Segura *et al.*, 2017). Os valores de E' na região vítrea (-55°C), E' em temperatura ambiente (temperatura de uso do material), módulo de perda E'' e T_g para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina estão listados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores do módulo de armazenamento (E') na região vítrea, módulo de armazenamento (E') na temperatura ambiente, módulo de perda (E'') e temperatura de transições vítrea (T_g) obtida a partir das curvas de tan delta para PBAT puro e PBAT/lignina obtidos por DMA.

Amostra	E' (MPa) a -55°C	E' (MPa) a 25°C	E'' (MPa)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PBAT_L0	466	9	-30	-24
PBAT_L1	1127	54	-28	-23
PBAT_L3	1565	58	-25	-20
PBAT_L5	2113	92	-26	-20
PBAT_L10	760	21	-21	-14

Os valores de T_g para os ensaios de DSC e DMA apresentaram a mesma tendência, ou seja, aumentaram com o aumento da concentração de lignina na amostra de PBAT, com valores ligeiramente diferentes. Esta diferença é aceitável já que são técnicas com abordagens e taxas de aquecimento diferentes. No caso do DMA, utiliza-

se uma abordagem dinâmica baseada na variação de comportamento mecânico, enquanto que para o DSC, utiliza-se a variação do fluxo de calor ou entalpia em condição quase estática.

5.2.8 Análise reológica

Esta análise reológica inicial foi realizada para determinar os parâmetros ideais de ensaio, assim como verificar as propriedades dos filmes antes do envelhecimento (Pinheiro *et al.*, 2017).

Primeiro, foi necessário definir uma amplitude de deformação na qual os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') apresentassem comportamento linear e valores constantes. Para tal, os materiais com condições extremas de concentração de lignina, PBAT puro e PBAT_L10, foram ensaiados em duas frequências específicas: baixa (1 rad/s) e alta frequência (100 rad/s). Desta forma, os materiais em estado fundido (140 °C) foram submetidos a variação da deformação, na faixa de 0,1 a 10%, em cada uma das frequências selecionadas. A deformação de 1% foi definida como ideal, por apresentar comportamento linear e valores constantes de (G') e (G'') nas duas frequências medidas, ou seja, por se situarem na região de viscosidade linear (Mariano *et al.*, 2016). Uma vez definida a deformação ideal, todas as composições foram submetidas ao ensaio sob variação de frequência, de 0,001 a 300 rad/s. A Figura 28 mostra os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência (ω) para o PBAT com e sem adição de lignina.

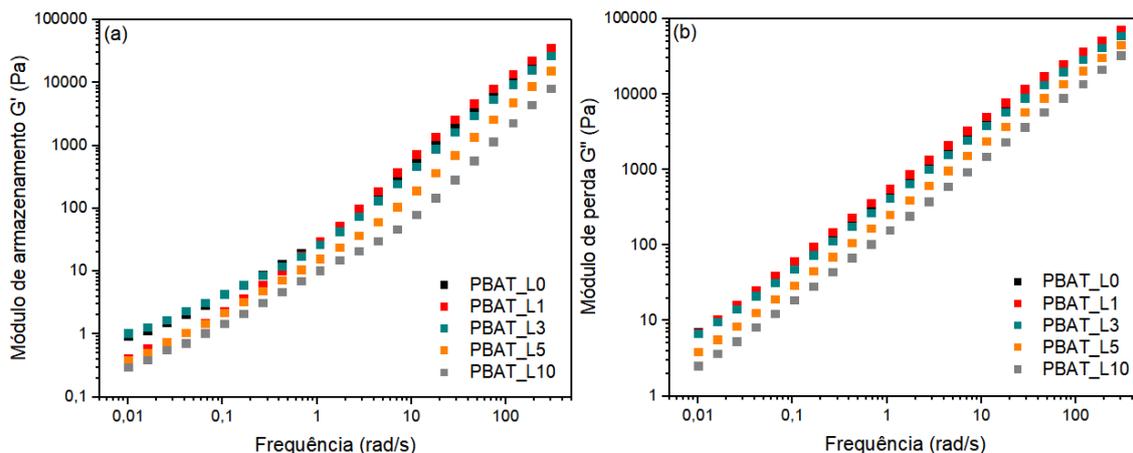


Figura 28: Módulos de armazenamento (G') (a) e de perda (G'') (b) das amostras de PBAT puro e composições de PBAT/lignina.

O módulo de armazenamento (G') corresponde à capacidade de armazenamento de energia elástica do material polimérico. Este parâmetro pode ser relacionado ao emaranhamento do polímero (quantidade de contatos intermoleculares). O emaranhamento atua como pontos que ancoram a movimentação molecular (Han, 2007). A restrição a esta movimentação contribui para o aumento do módulo de armazenamento. O módulo de perda (G'') corresponde à energia dissipada por eventos termomecânicos. Um comportamento típico de um sistema líquido (com $G'' > G'$) foi observado, comportamento esperado para um polímero fundido.

Analisando os resultados na Figura 28(a), é possível verificar que as amostras de PBAT_L5 e PBAT_L10 apresentam valores inferiores de G' ao longo de toda a faixa de frequência medida. Por outro lado, as amostras PBAT puro, PBAT_L1 e PBAT_L3 apresentam uma inversão de comportamento em frequência próxima a 1 rad/s. A partir deste ponto, o ensaio passa a ser realizado em frequências relativamente altas, região onde as cadeias poliméricas não possuem tempo hábil para relaxação. Desta forma, interações intermoleculares ou de emaranhamento, passam a ter maior influência no resultado. Sendo assim, pode-se afirmar que a adição de 1% de lignina afetou a resposta do PBAT nesta faixa de frequência, possivelmente pelo aumento de resistência à deformação imposta, como consequência do aumento de interações intermoleculares.

Tal resultado, hipoteticamente pode estar relacionado com melhor dispersão de lignina nesta condição.

Em relação ao módulo de perda (G'') (Figura 28(b)), todas as curvas aumentam proporcionalmente com o aumento da frequência e o valores de G'' diminuem com o aumento da concentração de lignina. A exceção está para a amostra PBAT_L1, a qual apresentou maiores valores de módulo, aumentando de 124 Pa (PBAT_L0) para 150 Pa (PBAT_L1) em $\omega = 0,03$ rad/s. Nos trabalhos apresentado por Mariano *et al.* (Mariano *et al.*, 2016; Mariano, Kissi, El e Dufresne, 2016) e Pinheiro *et al.* (Pinheiro *et al.*, 2017), os autores estudaram o comportamento reológico de nanopartículas de celulose (CNC) em PBAT. Segundo os autores, a adição de CNC em uma matriz polimérica, quando homogeneamente dispersa, aumenta ambos os módulos, G' e G'' . A diminuição dos módulos mostra uma tendência à aglomeração das partículas. Baseado nesta premissa, as amostras PBAT_L5 e PBAT_L10 podem apresentar esta tendência.

Na Figura 29 é apresentada a viscosidade complexa (η^*) das amostras em função da frequência angular.

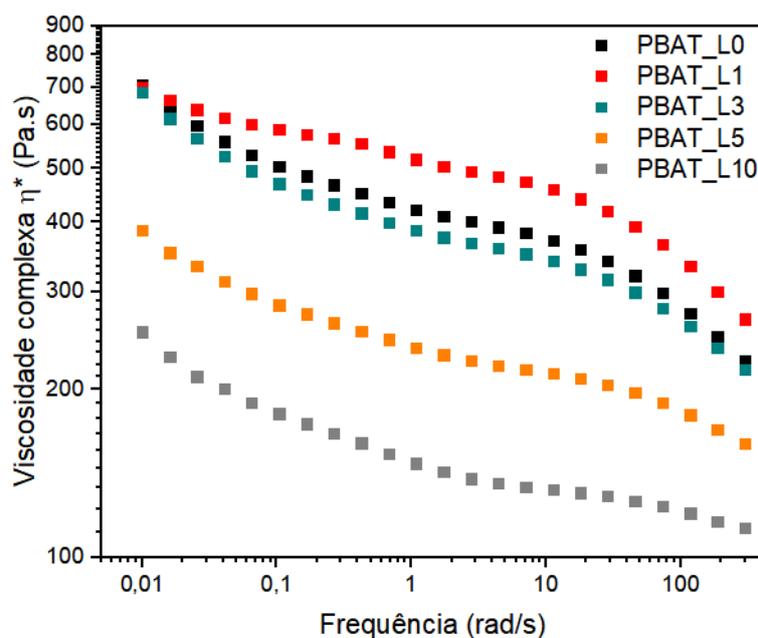


Figura 29: Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular das amostras de PBAT puro e composições de PBAT/lignina.

A adição de partículas a uma matriz polimérica pode induzir a modificações na viscosidade do material, por diversos mecanismos, como aumento da massa molar ou intensificação das interações intermoleculares (Bretas e D'Ávila, 2005). Neste estudo, a adição de lignina ao PBAT diminuiu a viscosidade complexa do polímero por toda a faixa de frequência angular, exceto para a adição de 1% lignina cuja viscosidade complexa aumentou em relação ao PBAT puro, na mesma faixa de frequência. Como exemplo, o valor da viscosidade complexa em $\omega = 0,1$ rad/s para o PBAT puro foi de 504 Pa.s, enquanto que para PBAT_L1 foi de 587 Pa.s. Para composições com lignina (3, 5 e 10%), esta diminuição de η^* pode também ser resultado de uma organização assimétrica da fase dispersa, a qual também começa a se alinhar gradualmente por um movimento rotacional individual na direção do fluxo oscilatório (Mariano, Kissi, El e Dufresne, 2016). Mais uma vez, os resultados da condição PBAT_L1 revelam propriedades superiores do material. A verificação da elevada viscosidade complexa pode ser tomada como um indicativo da intensificação das interações intermoleculares, como consequência de melhor dispersão da lignina na matriz.

5.2.9 Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de AFM pode fornecer imagens de alta resolução e variação de módulo com contraste de fase em escala nanométrica (Jalali Dil, Carreau e Favis, 2015). Isso permite uma investigação da dispersão da lignina na matriz de PBAT e verificar se há uma separação de fases entre os polímeros ou segmentos no PBAT. A Figura 30 apresenta as micrografias, obtidas por AFM em modo de modulação de força, para PBAT puro e as composições de PBAT/lignina. A micrografia para PBAT_L0 é apresentada na Figura 30(a). Observam-se regiões de deformação plástica na superfície (setas brancas), sem variação de intensidade e módulo homogêneo, apesar da fratura em estado criogênico. Este comportamento é esperado para polímero puro e homogêneo (na escala investigada), consequência da alta ductilidade do PBAT (Pinheiro *et al.*, 2017). Conforme a lignina é incorporada, regiões com módulos heterogêneos e pequenos domínios dispersos (concentrados) são observados (setas pretas). Estes domínios podem

ser atribuídos à lignina devido ao seu alto módulo elástico proveniente da concentração de anéis aromáticos (Elder, 2007; Tavares *et al.*, 2016). No entanto, para PBAT_L10 (Figura 30(e)), os domínios são maiores, na ordem de 500 nm ou maiores, o que indica uma aglomeração da lignina na concentração mais elevada estudada. Este resultado corrobora os resultados de DMA, cujo E' diminuiu para a amostra com 10% lignina, quando comparado às outras composições onde a lignina está presente.

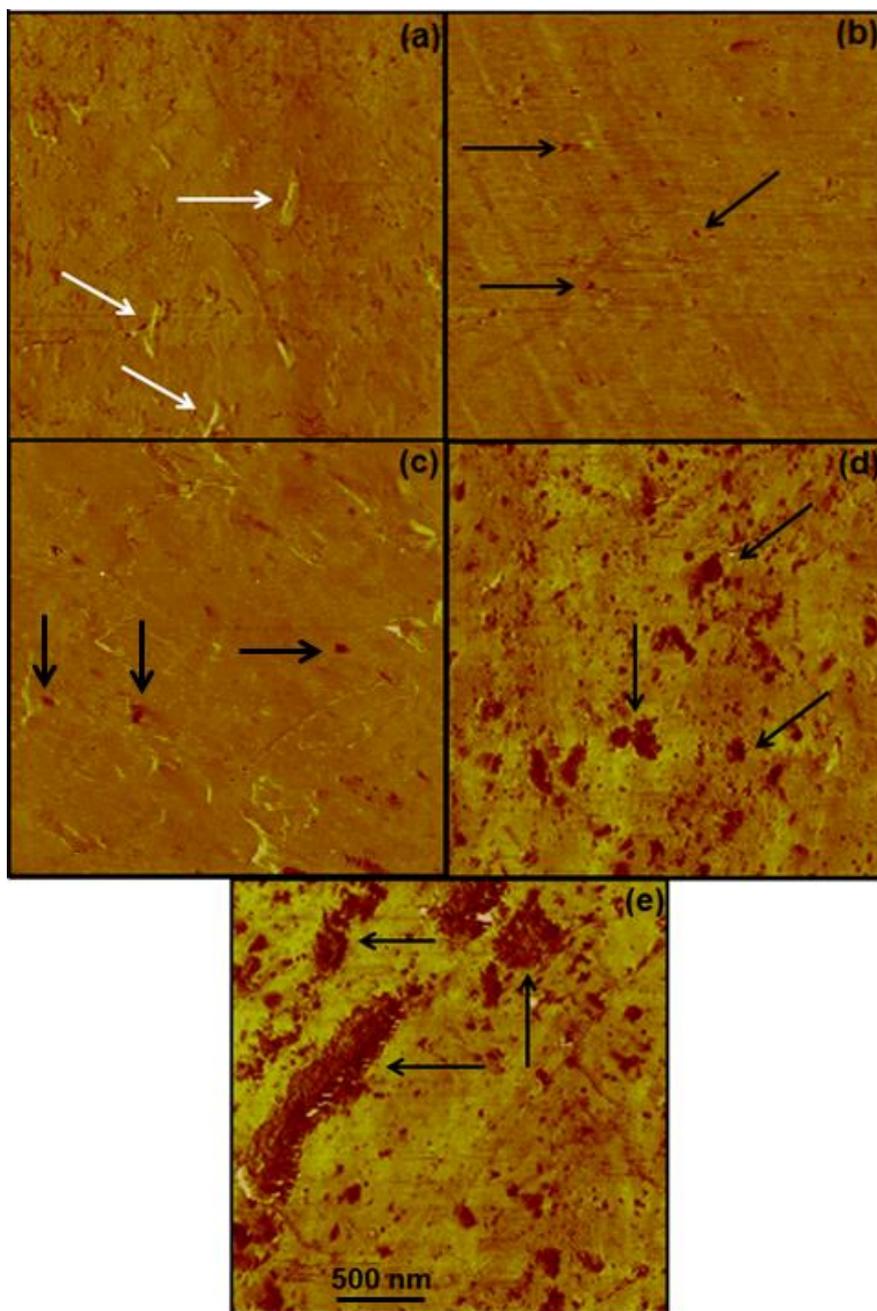


Figura 30: Micrografias dos filmes de PBAT e PBAT/Lignina obtidas por AFM (a) PBAT_L0, (b) PBAT_L1, (c) PBAT_L3, (d) PBAT_L5 e (e) PBAT_L10 com varredura de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$.

5.2.10 Absorção

A Figura 31 mostra os resultados dos ensaios de absorção de umidade do PBAT e suas composições com lignina, em função do tempo, durante aproximadamente 70

dias. Nas primeiras horas de ensaio a taxa de absorção de água é elevada e existe uma relação praticamente linear entre a absorção de umidade e o tempo. Após 24 h, o percentual de água absorvida atinge um pseudo platô, mantendo-se relativamente constante até 14 dias de absorção. Este aparente estado de equilíbrio é característico de comportamento Fickiano e relaciona-se à movimentação aleatória das moléculas de água, ocupando os volumes livres, sem causar alteração na estrutura do polímero (Dubelley *et al.*, 2017).

As amostras de PBAT_L0 e PBAT_L1 apresentaram comportamento semelhante, com 0,98% e 1,02% de absorção de água em massa na região do pseudo platô, respectivamente, em 14 dias de ensaio. De forma geral, quanto maior a concentração de lignina, maior foi a absorção de água. Neste contexto, a amostra PBAT_L10 apresentou 1,52% de absorção de água em massa, o que mostra que a lignina Kraft é higroscópica, apesar de ser insolúvel. Vale ressaltar, que apesar de aumentar o percentual de água absorvida, a lignina não interferiu no perfil de absorção, ou seja, todas as curvas apresentaram um mesmo comportamento.

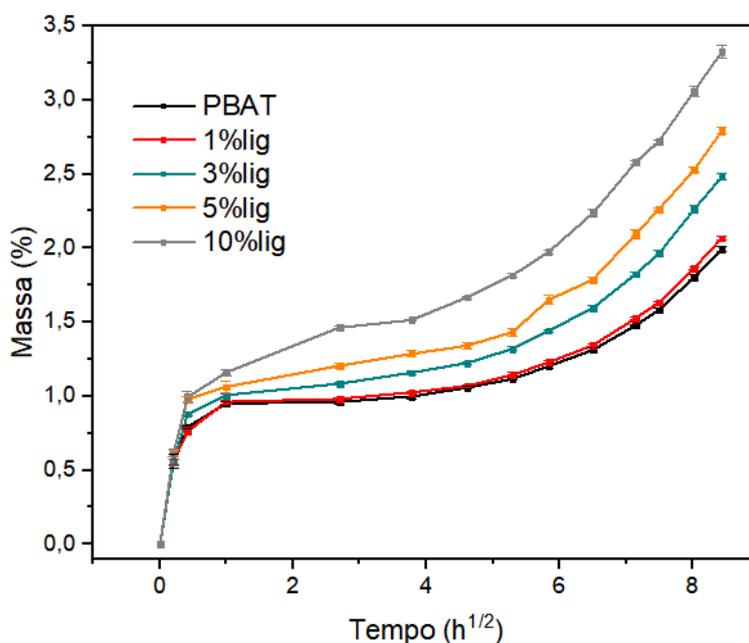


Figura 31: Absorção de água dos filmes de PBAT puro e PBAT/lignina em função do tempo.

Após 14 dias de ensaio, todas as amostras continuaram a absorver água, outra vez com taxa elevada. Um comportamento de relaxação não-Fickiano é observado (Visser e Wessling, 2007) nesta fase. Este comportamento pode ser associado com mudanças morfológicas no polímero, tais como plastificação, degradação e aumento no volume livre. A plastificação é geralmente associada com a diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g), combinado com a perda de rigidez e resistência mecânica (Zhang, Hu e Guo, 2015). Alguns autores associam a relaxação não-Fickiana à degradação química do polímero por moléculas de água. Popineau *et al.* (2005, 2006) relacionaram a absorção de água de epóxi à hidrólise dos grupos ésteres (Popineau *et al.*, 2005; Popineau e Shanahan, 2006). A plastificação é um fenômeno reversível, enquanto que a degradação (p.e. hidrólise), durante longos períodos, afeta irreversivelmente a estrutura molecular induzindo à quebra das cadeias e, conseqüentemente, fragilização do material e diminuição da massa molar (Foulc *et al.*, 2005). Além disso, os resultados de AFM mostraram que as maiores concentrações de lignina (5 e 10%) apresentaram aglomeração, possivelmente devido a má dispersão, o que pode ter levado à formação de uma rede de percolação da lignina dentro da matriz polimérica. As partículas de lignina estão mais próximas, estabelecendo interações físicas entre elas, formando túneis. Estes túneis facilitam a difusão da água, aumentando sua disponibilidade para hidrólise do PBAT. A análise da Figura 31 permite sugerir uma concentração crítica de percolação entre $1\% < c < 3\%$, com base no aumento acentuado entre os níveis de absorção a partir destas concentrações.

5.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA LIGNINA COMO ESTABILIZANTE

Após análise minuciosa dos filmes de PBAT puro e composições de PBAT/lignina através das caracterizações realizadas no item anterior, podemos afirmar que a lignina proporcionou efeito estabilizante na matriz de PBAT. A adição de lignina kraft aumentou a temperatura de início de degradação térmica dos filmes de PBAT em atmosfera oxidativa, sendo que os melhores valores foram obtidos com uma concentração ideal de 1% em massa. Uma vez confirmado o efeito estabilizante da lignina em PBAT, neste capítulo será apresentado um estudo aprofundado das modificações estruturais, físicas, reológicas e mecânicas das composições estudadas em

dois ambientes distintos, a 60 °C com e sem a presença de umidade. Desta forma, pode-se investigar a influência da temperatura e da umidade de forma isolada no efeito estabilizante da lignina, assim como compreender as modificações causadas no PBAT.

5.3.1 Microespectroscopia FTIR-ATR

A técnica de FTIR- μ ATR foi utilizada para caracterizar a variação dos grupos químicos em várias regiões da amostra. Em um primeiro momento, uma varredura linear foi feita sobre a superfície das amostras, com o objetivo de verificar a homogeneidade dos corpos de prova e definir um pico de referência para normalização dos espectros. Posteriormente, cortes angulares foram realizados na superfícies das amostras, antes e após tratamento, permitindo acessar regiões expostas de maneiras diferentes ao ambiente de envelhecimento. As regiões cortadas tornaram possível acessar diferentes profundidades (z - μm) das amostras, enquanto a região externa (preservada) releva informações sobre a região diretamente exposta as condições de envelhecimento.

No que diz respeito à homogeneidade superficial das amostras, a Figura 32 apresenta os valores dos índices de carbonila e metileno, calculados a partir dos 45 espectros medidos na superfície de cada condição (como mostrado na Figura 14) para os estudos dos filmes termo prensados. A Figura 32(a) apresenta o índice de carbonila em 1712 cm^{-1} , normalizado em relação ao pico 727 cm^{-1} , para as amostras de PBAT puro e composições de PBAT/lignina. A intensidade dos picos apresentou variação entre 1,25 e 1,50, ao se comparar todas as amostras. Porém, cada composição isoladamente apresentou índices relativamente constantes, com baixa variação. A maior variação foi encontrada nas composições PBAT_L0 e PBAT_L1. Estes resultados nos mostram de maneira complementar, que a adição de lignina aumento o índice de carbonila das amostras, possível consequência da presença de carbonila na estrutura da lignina utilizada. Para confirmar o nível de homogeneidade das amostras, um segundo pico foi analisado.

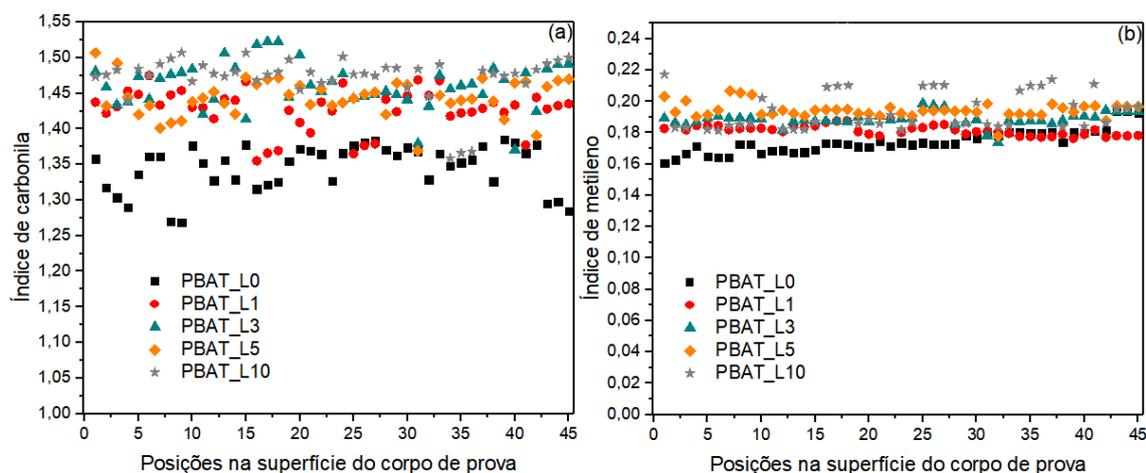


Figura 32: Estudo de homogeneidade na superfície dos corpos de prova (a) índice de carbonila (A_{1712}/A_{727}) e (b) índice de metileno (A_{2956}/A_{727}).

A Figura 32(b) mostra o índice de metileno em 2956 cm^{-1} , também normalizado em relação ao pico em 727 cm^{-1} , para as amostras de PBAT puro e composições de PBAT/lignina. Para este grupo químico, a variação entre as amostras ocorreu entre as intensidades de 0,16 e 0,22, comportamento similar ao encontrado na análise do índice de carbonila. A mesma tendência aconteceu para as amostras isoladamente, as quais se mantiveram praticamente constantes. A amostra com maior variação do índice de metileno foi a composição PBAT_L10. De modo geral, de acordo com a técnica de microespectroscopia, os materiais apresentaram homogeneidade quanto à presença dos dois grupos analisados. Estes resultados sugerem a viabilidade da utilização desta técnica na caracterização da variação dos grupos químicos em função da profundidade, uma vez que a técnica foi capaz de comprovar a homogeneidade de dois grupos químicos na superfície, portanto mudanças nos grupos químicos podem ser identificadas pela microespectroscopia. Adicionalmente, os resultados confirmam a viabilidade de aplicação do pico de 727 cm^{-1} como referência para a normalização.

O efeito do envelhecimento (temperatura e umidade) na variação dos grupos químicos das amostras foi realizado por FTIR- μ ATR. Os cortes transversais, anteriormente mencionados, foram realizados e as amostras foram analisadas após períodos de 0, 30, 60 e 90 dias de tratamento. As Figuras 32-39 revelam os índices de quatro bandas do espectro de μ -FTIR (2956 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} , 1269 cm^{-1} e 1167 cm^{-1})

para as amostras de PBAT puro e composições PBAT/lignina antes e depois de envelhecidas em ambientes distintos: exclusivamente térmico (60 °C, 0% umidade relativa) e hidrotérmico (60 °C, 90% umidade relativa). As bandas selecionadas referem-se aos grupos químicos passíveis de degradação, grupos carbonila e ésteres, além do grupo metileno (ver Tabela 7). Faz-se necessário elucidar que as medições no tempo zero (t_0) em todas as condições foram realizadas na região chamada *bulk*, ilustrada na Figura 10 (destacado em azul), sem o corte por microtomia. Portanto, a avaliação não foi realizada em função da profundidade “z” para as condições t_0 , e sim feita em função da distância lateral “l” (ver Equação 22). Foram obtidos espectros de 25 pontos diferentes na superfície de cada condição no tempo t_0 . Já no caso das amostras submetidas aos envelhecimentos térmico e hidrotérmico, a avaliação foi realizada em função da profundidade “z”. Neste ponto, é importante esclarecer que espectros de 10 pontos foram realizados na superfície exposta da amostra, sendo que outros 28 espectros foram medidos na região cortada, a qual esteve protegida durante o envelhecimento, como ilustrado na Figura 14. Em suma, todas as medições realizadas na superfície das amostras (região exposta) são representadas nas Figuras pela média aritmética dos 10 pontos em $z=0$, enquanto a região cortada é representada pela profundidade onde foi feita a medição.

A Figura 33 apresenta os índices referentes ao pico 2956 cm^{-1} (metileno) antes e depois do envelhecimento térmico (0% umidade relativa).

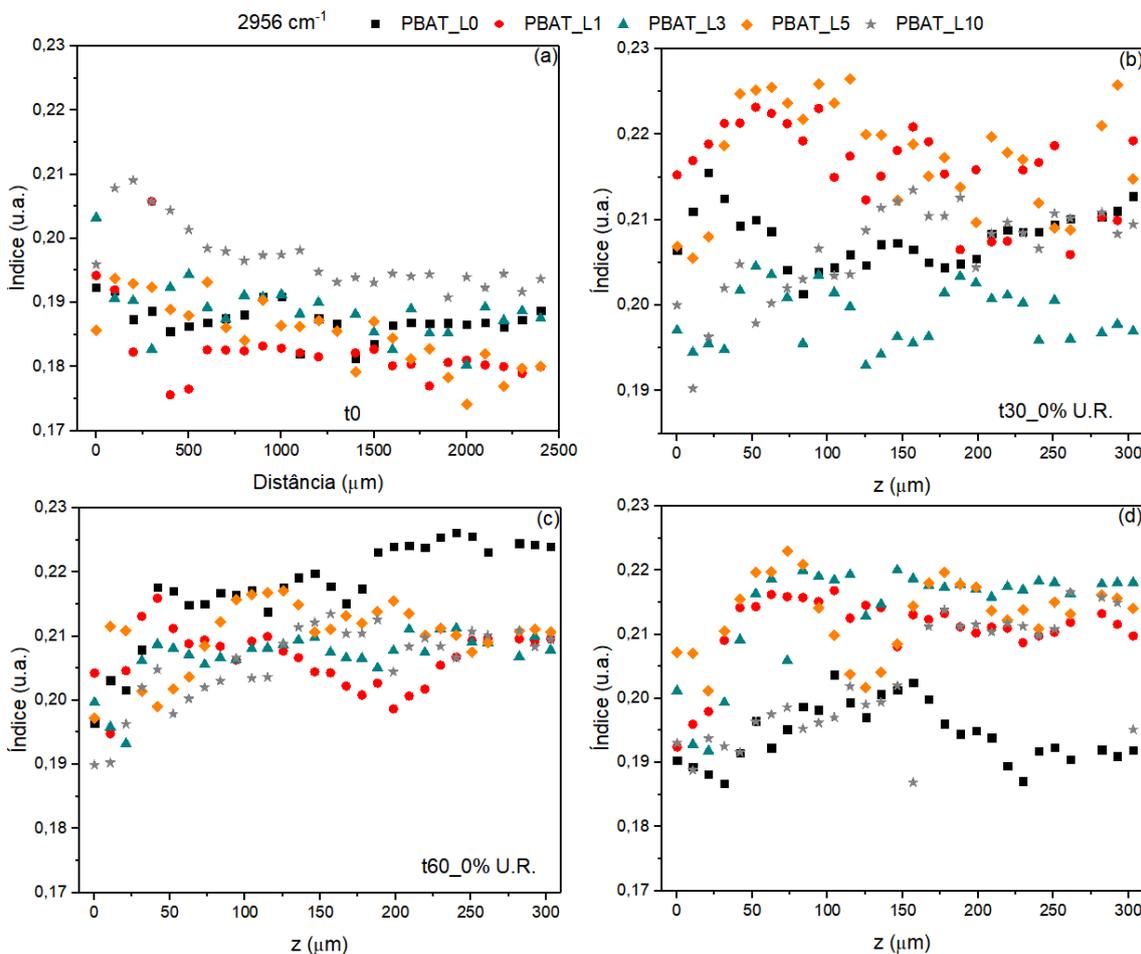


Figura 33: Índice em 2956 cm^{-1} (A_{2956}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a 60°C e ar seco.

A variação do índice referente ao pico 2956 cm^{-1} permite algumas observações. Em t_0 (Figura 33(a)) não há variação significativa da altura dos picos para uma mesma amostra em função da região linear investigada. O envelhecimento, desde seu início em t_{30} (Figura 33(b)), causou um aumento do valor médio deste índice, sendo que amostras com 1 e 5% de lignina apresentaram os maiores índices em t_{30} . No início da segunda metade do envelhecimento em t_{60} (Figura 33(c)) a amostra de PBAT puro aumenta de maneira significativa a quantidade de grupos metileno. Sendo que ao final do período, a quantidade de grupos metileno no PBAT reduz em relação às outras amostras. Quanto à variação deste grupo em relação à profundidade, as amostras envelhecidas apresentam uma leve tendência de redução de metileno na superfície exposta diretamente ao

ambiente ($z=0$), uma vez que os índices são altos para a maioria das amostras na região cortada. Por fim, vale salientar que a inversão do índice de metileno para a amostra de PBAT puro em t_0 (Figura 33(d)) pode indicar a migração destes grupos para outra região da amostra, como consequência da degradação.

A Figura 34 apresenta os índices referentes ao pico 1712 cm^{-1} (carbonila) antes e depois do envelhecimento térmico (0% umidade relativa).

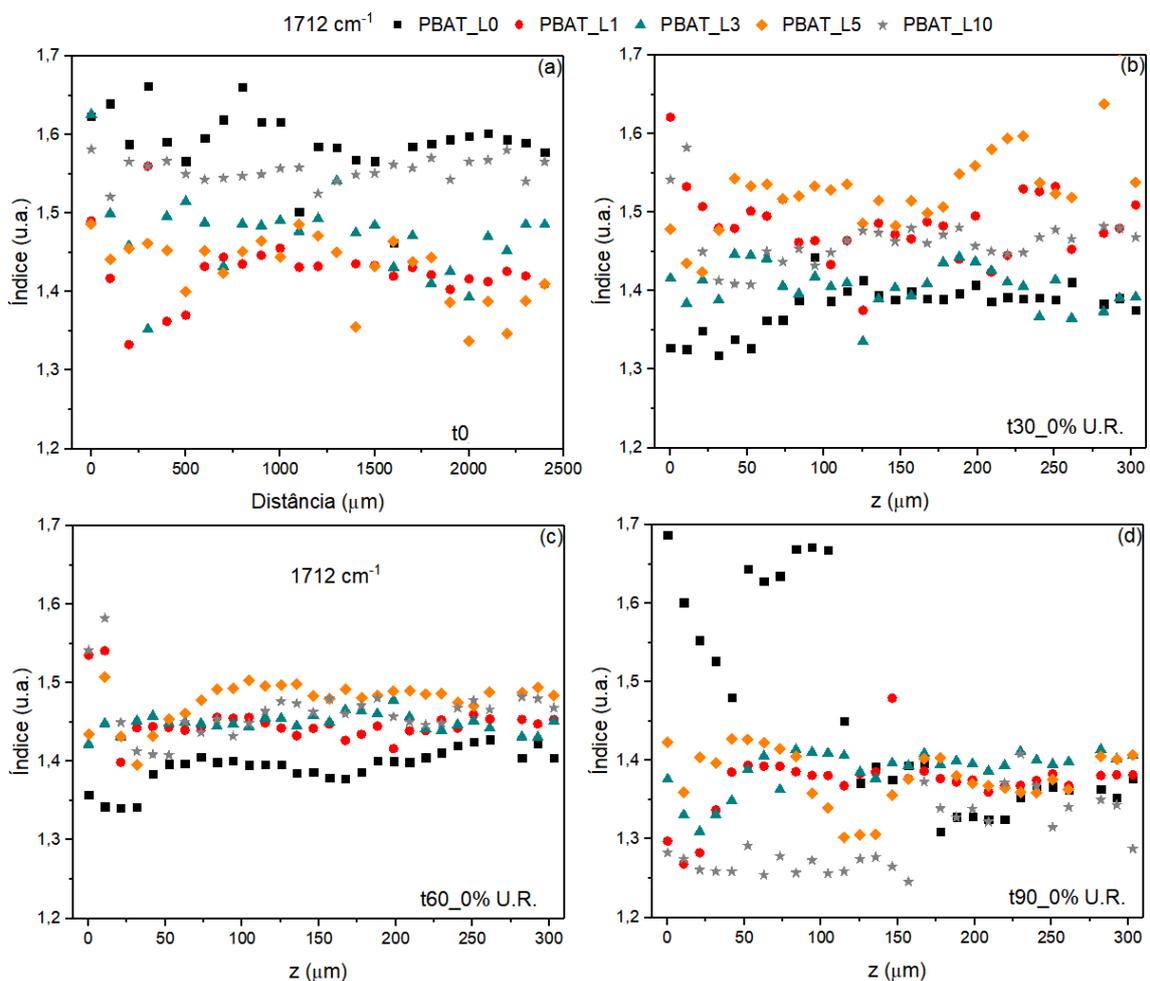


Figura 34: Índice em 1712 cm^{-1} (A_{1712}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e ar seco.

Mais uma vez, os resultados apontam uma importante tendência de variação, onde, de forma geral, o tratamento em ar seco resultou na redução do índice de

carbonila dos materiais em função do tempo de envelhecimento. De forma evidente, as amostras de PBAT puro apresentaram as maiores variações em função do envelhecimento, passando da condição com maior índice de carbonila em t_0 (Figura 34(a)) para o menor índice de carbonila em t_{60} (Figura 34(c)). Em t_{90} (Figura 34(d)), o índice de carbonila do PBAT puro apresenta um comportamento anômalo, convergente com o comportamento verificado para o grupo de metileno, fortalecendo a hipótese de migração de fragmentos de baixa massa molar, como consequência da acentuada degradação, para tempos superiores a 60 dias. É necessário evidenciar, que os resultados aqui encontrados divergem do mecanismo de degradação termo-oxidativo apresentado no item 3.4.2, através do qual se espera que a concentração de grupos carbonila aumentasse conforme o material degrada.

A Figura 35 apresenta os índices referentes ao pico 1269 cm^{-1} (C-O-C alifático) antes e depois do envelhecimento térmico (0% umidade relativa).

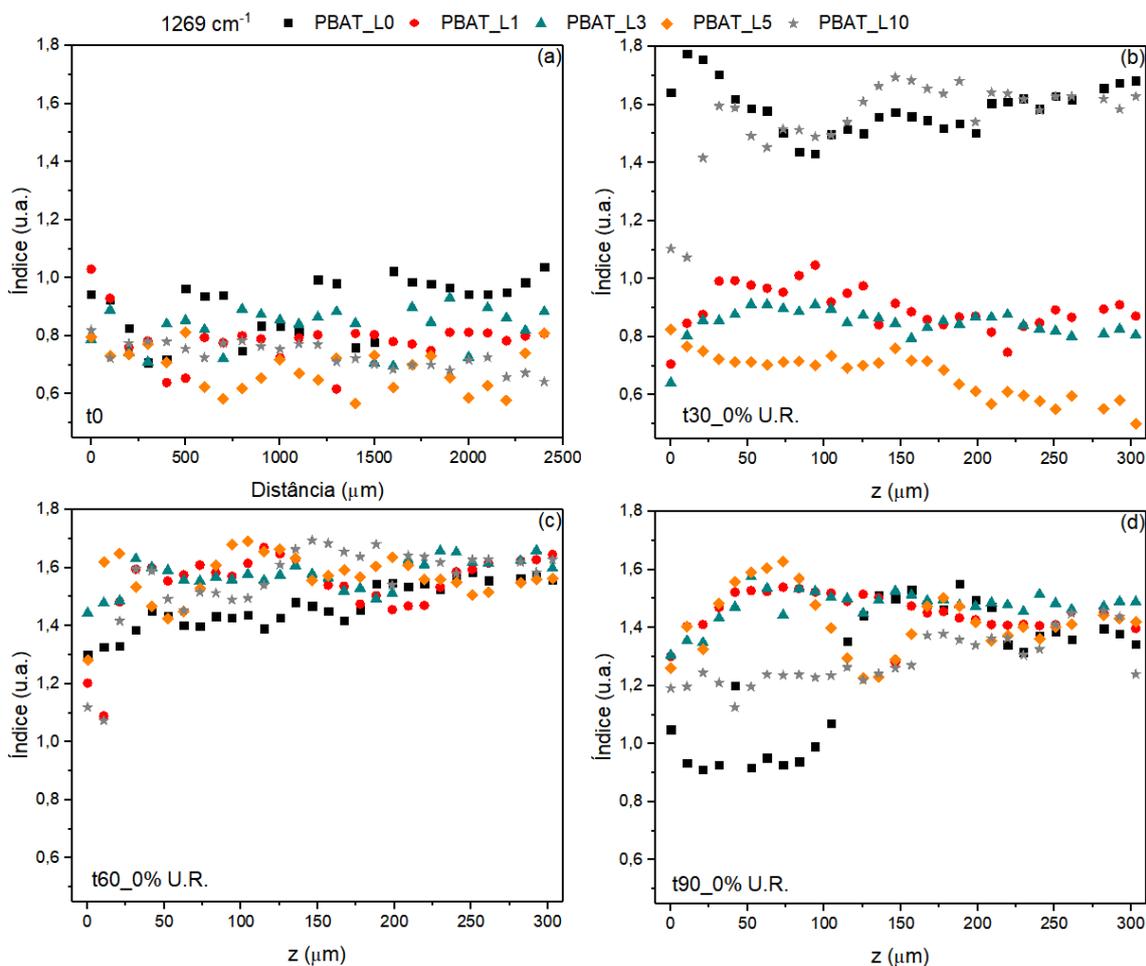


Figura 35: Índice em 1269 cm^{-1} (A_{1269}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ar seco.

Com relação ao grupo éster alifático representado pelo pico 1269 cm^{-1} , para a amostra PBAT_L0 aumentou sua intensidade na região exposta ($z=0$) após 30 dias de envelhecimento, de $\sim 1,0$ no tempo zero (Figura 35(a)), para $\sim 1,6$ após t30 (Figura 35(b)). A intensidade diminui conforme o tratamento avança, retornando para $\sim 1,0$ após 90 dias (Figura 35(d)). Para todas as outras condições, houve um aumento de intensidade do grupo éster na região exposta ao longo do tratamento.

A Figura 36 apresenta os índices referentes ao pico 1167 cm^{-1} (C-O-C aromático) antes e depois do envelhecimento térmico (0% umidade relativa).

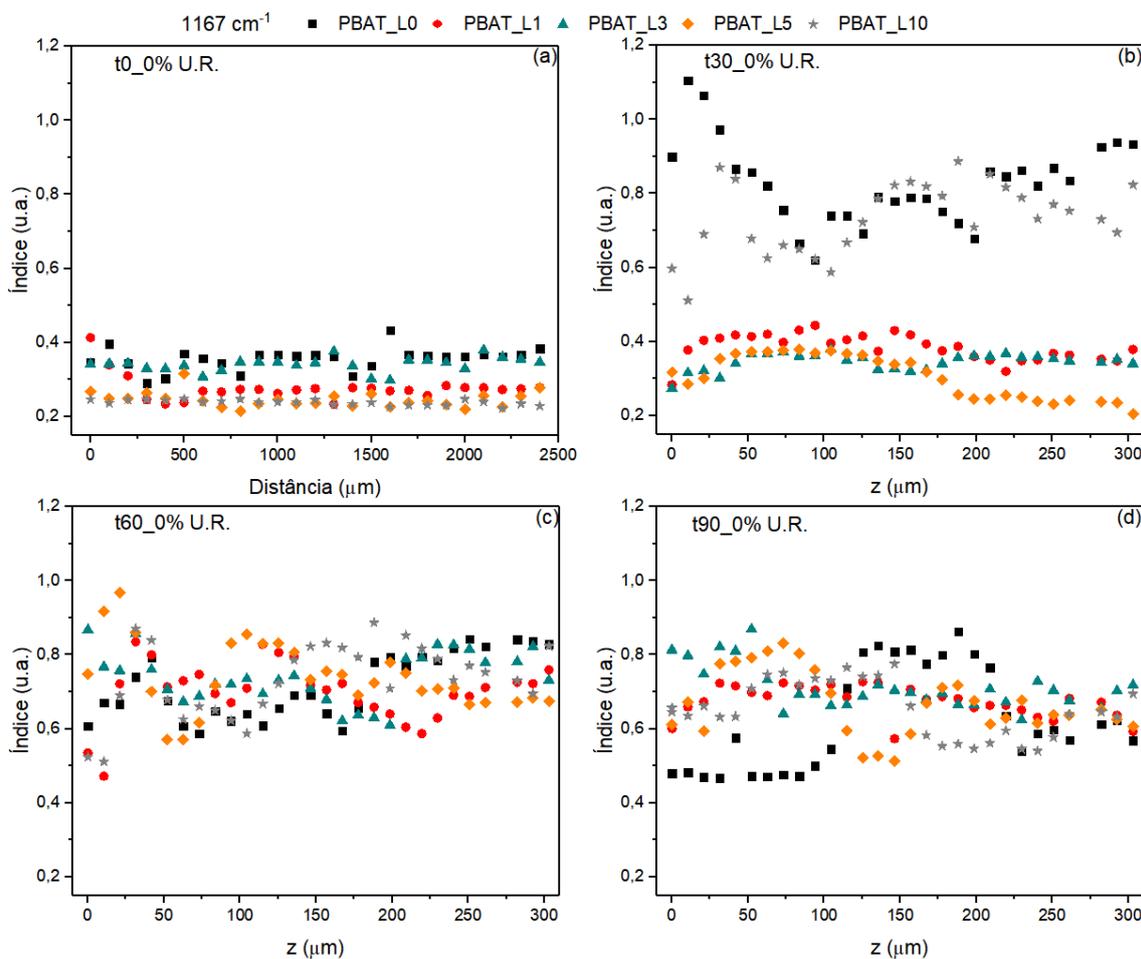


Figura 36: Índice em 1167 cm^{-1} (A_{1167}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ar seco.

O comportamento observado foi similar ao encontrado para o pico 1269 cm^{-1} . Todas as amostras apresentaram um aumento de intensidade do pico 1167 cm^{-1} na região exposta ao longo do envelhecimento. De acordo com o mecanismo de degradação termo-oxidativo apresentado no item 3.4.2, era esperado que a concentração de grupos ésteres diminuísse conforme o material degradasse, comportamento também oposto ao observado.

O acompanhamento do efeito do tratamento hidrotérmico para os mesmos picos selecionados é mostrado nas Figuras 37 a 40. Para esta condição, o corte por microtomia só foi possível até 30 dias de envelhecimento. Após este período, todas as amostras, sem exceção, apresentaram comportamento frágil e, ao tentar cortá-las, a faca

de diamante do ultramicrotomo quebrava as amostras em diversos pedaços menores. Por isso, as amostras do tempo t60 foram todas perdidas, não sendo possível a avaliação por microsespectroscopia. Como alternativa, as medições por μ -ATR para o as amostras do período t90 foram realizadas manualmente ponto a ponto, na superfície do material (mesma região *bulk* ilustrada na Figura 10). Portanto, nas Figuras a seguir são apresentados os índices obtidos após envelhecimento hidrotérmico no tempo t0, t30 e t90.

A Figura 37 apresenta os índices referentes ao pico 2956 cm^{-1} (metileno) antes e depois do envelhecimento hidrotérmico (90% umidade relativa).

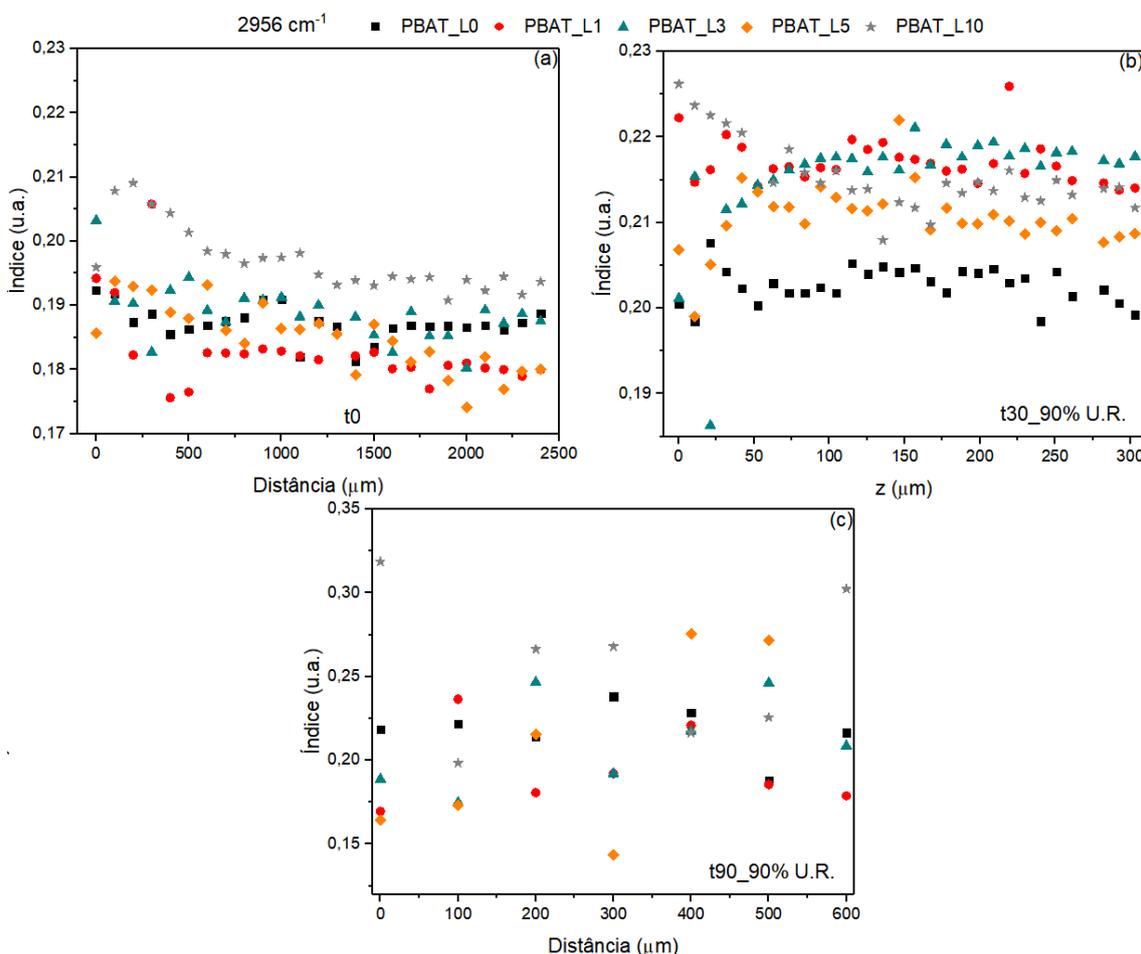


Figura 37: Índice em 2956 cm^{-1} (A_{2956}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade.

Assim como para a condição térmica, os índices do pico 2956 cm^{-1} apresentaram praticamente um leve aumento no índice de metileno ao longo do envelhecimento. Desta vez, porém, as amostras com lignina apresentaram as variações mais significativas, maiores índices de metileno. Tal fato pode ser tomado como indicativo da relação entre aumento do metileno e degradação, nas duas condições de envelhecimento, e do efeito catalisador da umidade na degradação.

A Figura 38 apresenta os índices referentes ao pico 1712 cm^{-1} (carbonila) antes e depois do envelhecimento hidrotérmico (90% umidade relativa).

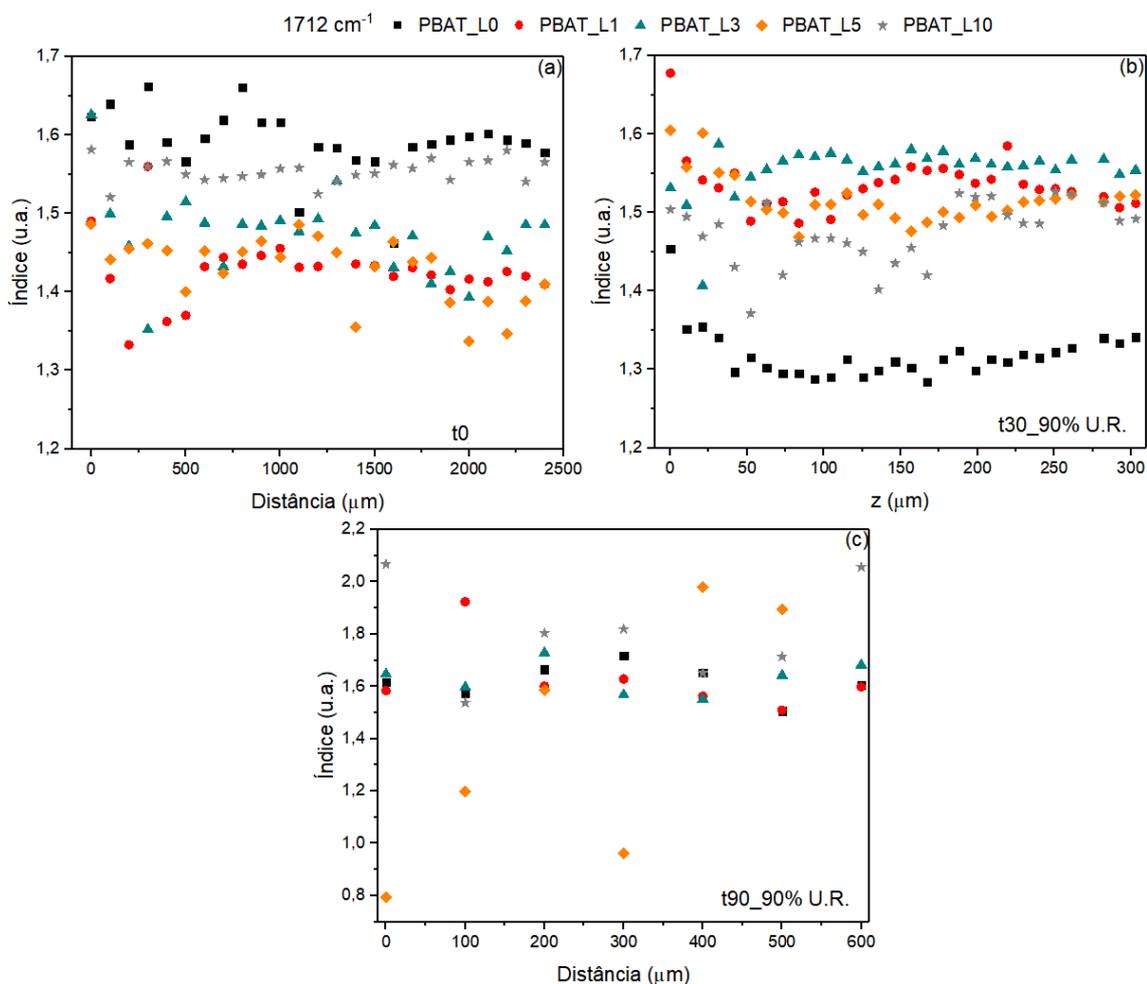


Figura 38: Índice em 1712 cm^{-1} (A_{1712}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e umidade.

Observa-se que a concentração de carbonila diminuiu potencialmente para a amostra de PBAT após 30 dias de tratamento, de aproximadamente 1,6 em t_0 (Figura 38(a)) para 1,45 em $z = 0$ e 1,3 conforme z aumenta (Figura 38(b)). Resultado semelhante foi encontrado por Kijchavengkul *et al.* (2010). Os autores estudaram a degradação abiótica por hidrólise de filmes de PBAT a 58 °C em soluções tampão. Os resultados mostraram uma diminuição na intensidade do grupo carbonila após 45 dias de envelhecimento. Já para as amostras contendo lignina, os índices oscilam dentro de um valor médio, sem variação significativa, com exceção da amostra com 1% de lignina, a qual apresenta um aumento do nível de carbonila em função do envelhecimento, de ~1,4 em t_0 (Figura 38(a)) para 1,7 em $z = 0$ e se mantém em ~1,55 conforme z aumenta.

Figura 39 apresenta os índices referentes ao pico 1269 cm^{-1} (C-O-C alifático) antes e depois do envelhecimento hidrotérmico (90% umidade relativa).

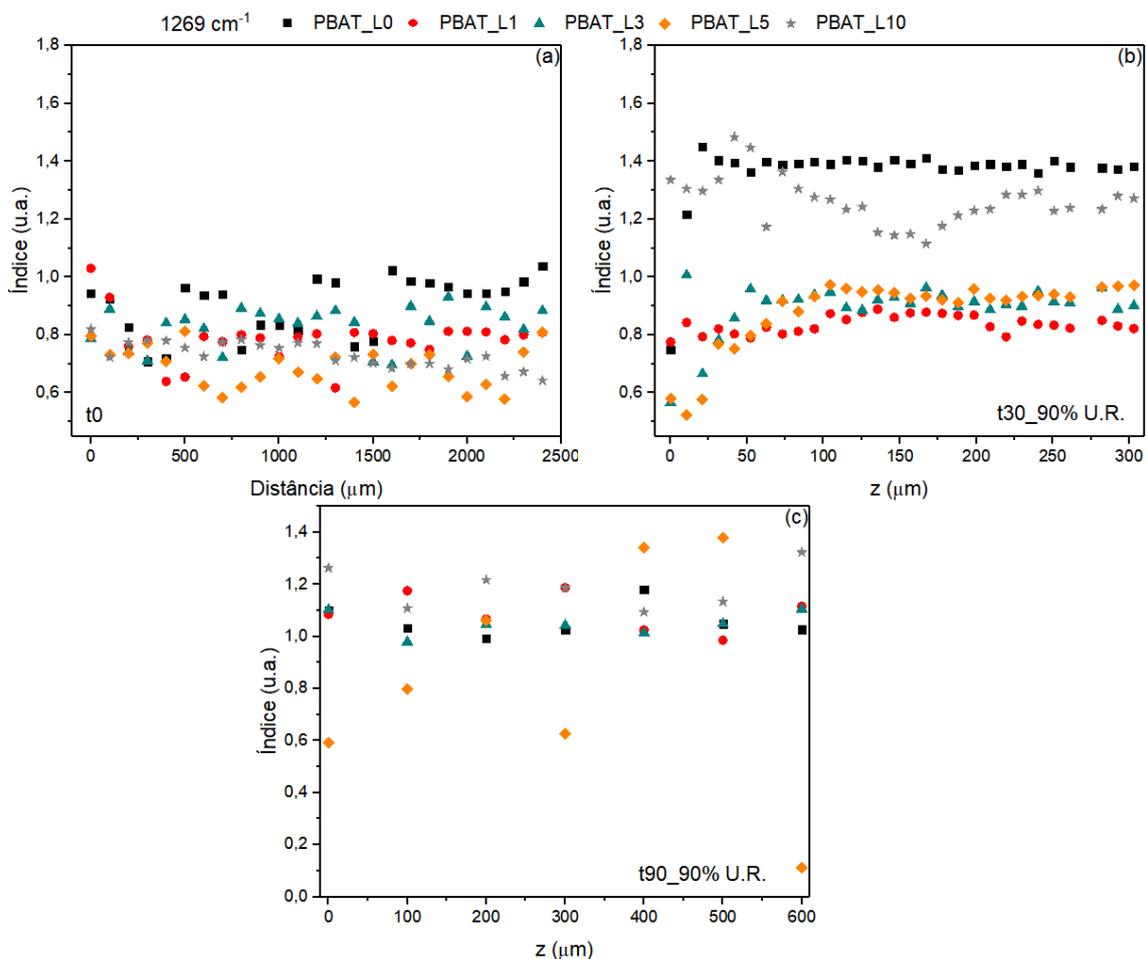


Figura 39: Índice em 1269 cm^{-1} (A_{1269}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a 60°C e umidade.

Considerando o índice em 1269 cm^{-1} , este apresentou aumento para as amostras PBAT_L0 e PBAT_L10 após 30 dias (Figura 39(b)) de tratamento, tanto para a parte exposta quanto a parte não exposta, e manteve-se praticamente constante para o restante das condições neste mesmo período. Após 90 dias de envelhecimento, todas as condições apresentaram aumento no índice de C-O-C alifático.

Figura 40 apresenta os índices referentes ao pico 1167 cm^{-1} (C-O-C aromático) antes e depois do envelhecimento hidrotérmico (90% umidade relativa).

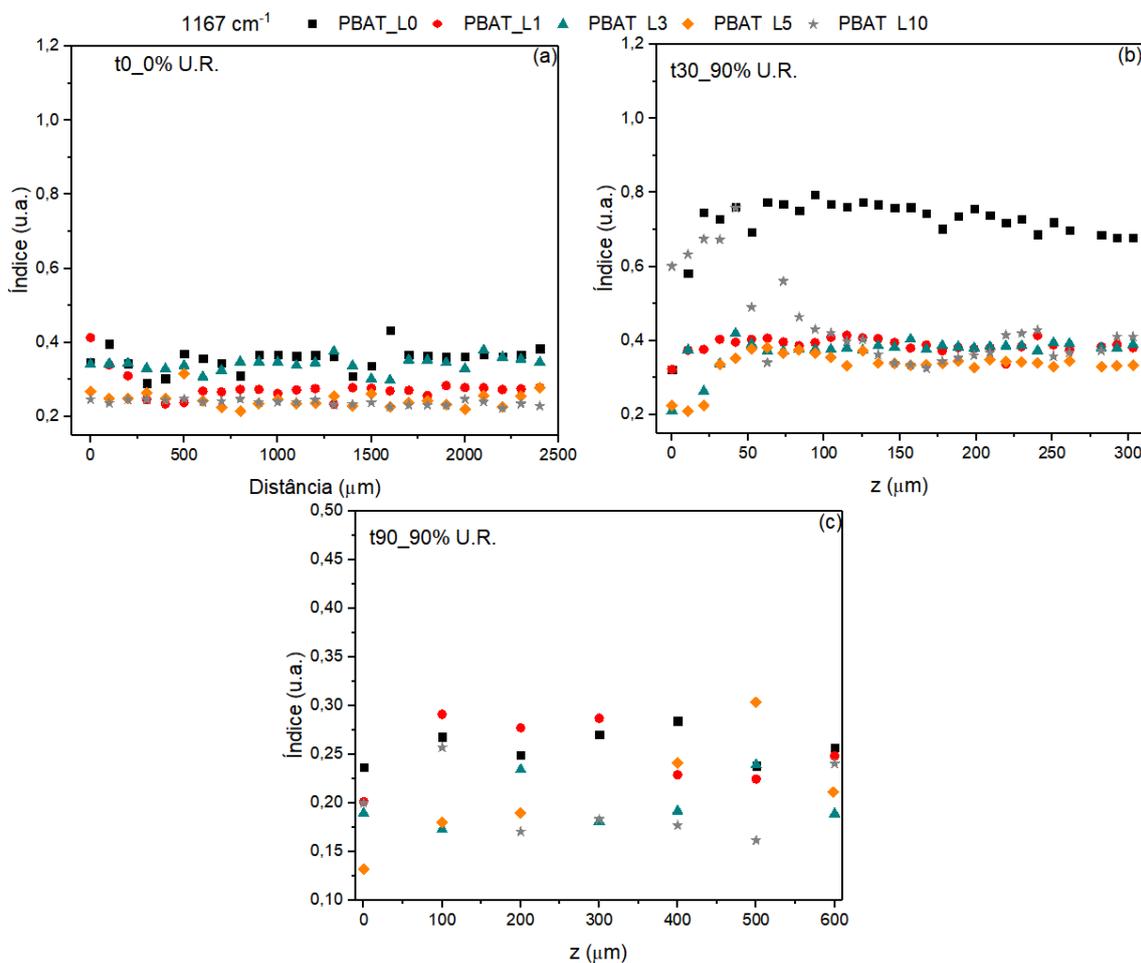


Figura 40: Índice em 1167 cm^{-1} (A_{1167}/A_{727}) do PBAT puro e PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umido.

Para o índice em 1167 cm^{-1} , observa-se que um comportamento similar ao observado para o índice em 1269 cm^{-1} , onde a intensidade aumenta para as amostras PBAT_L0 e PBAT_L10 após 30 dias (Figura 40(b)), porém de forma mais amena para esta última condição.

Apesar de inconclusivos sobre variações dos grupos químicos em função da profundidade, os resultados aqui apresentados revelam importantes indicativos sobre a degradação do PBAT. De forma geral, a degradação termo-oxidativa do PBAT resultou na redução dos grupos de carbonila e concomitante aumento na concentração dos grupos éster.

A técnica de FTIR combinada à técnica de microtomia mostrou-se limitada para a completa elucidação do mecanismo de degradação dos materiais estudados. Além disso, devido ao comportamento frágil e principalmente heterogêneo observado na condição com presença de umidade, outra técnica se fez necessária para melhor compreensão das mudanças físicas no material e avaliar como o comportamento térmico das fases amorfa e cristalina é afetado pelo envelhecimento. Os resultados de FTIR obtidos na condição com 90% de umidade levantaram a hipótese de que modificações físicas teriam ocorrido no polímero, de forma concomitante as alterações nos grupos químicos, o que exigiu a investigação por técnica que permita acessar tais informações, o DSC.

5.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 41 apresenta as variações das temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina antes do envelhecimento e após 30, 60 e 90 dias envelhecido em ambiente seco (0% umidade relativa).

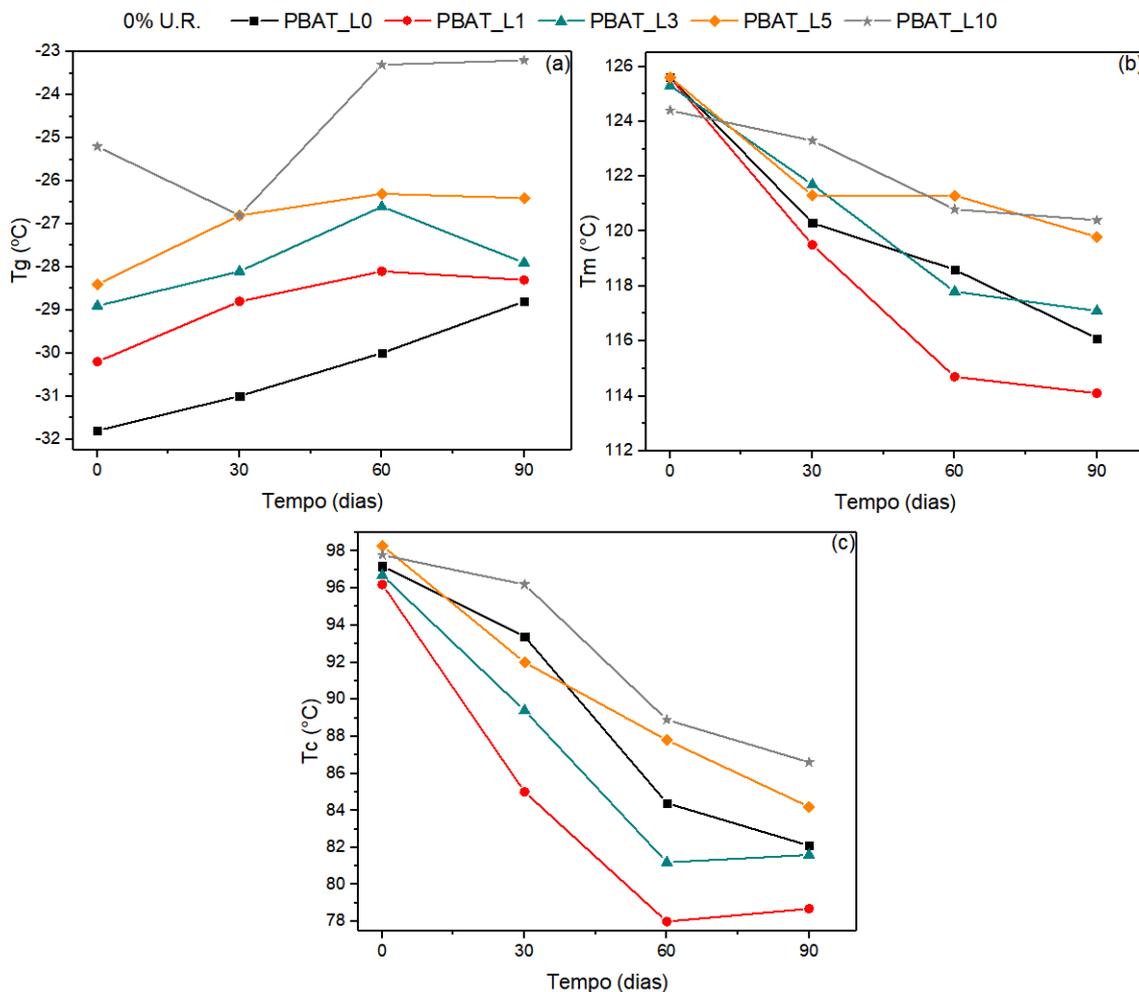


Figura 41: Variação da temperatura de transição vítrea T_g (a), variação da temperatura de fusão T_m (b) e variação da temperatura de cristalização T_c (c) para as amostras de PBAT puro e composições de PBAT/lignina antes do envelhecimento e após 30, 60 e 90 dias envelhecido em ambiente seco.

A Figura 41(a) mostra a variação da T_g das amostras antes e depois do tratamento em ambiente seco. Observa-se que, para todas as condições estudadas neste ambiente, a temperatura de transição vítrea mostrou uma tendência de aumento para todas as amostras. O PBAT puro (PBAT_L0) apresentou a maior variação de T_g , aumentou de -32 °C para -29 °C após 90 dias de envelhecimento. A T_g relaciona-se à fase amorfa do material, nesta transição as cadeias poliméricas adquirem mobilidade, possibilitando mudança de conformação (Canevarolo Jr., 2006). A T_g aumenta linearmente para todas as composições ao longo do envelhecimento, portanto as cadeias

estão perdendo mobilidade com o envelhecimento. Uma hipótese para a perda de mobilidade é a reticulação das cadeias devido a uma possível transesterificação intermolecular (Karamanlioglu, Preziosi e Robson, 2017; Seyfi *et al.*, 2010). Por outro lado, a temperatura de fusão de todas as composições estudadas diminuiu (Figura 41(b)), ou seja, após o envelhecimento os cristais começam a se fundir em menor temperatura, tal variação pode ser um indicativo da formação de cristais menores, como consequência da formação de cadeias poliméricas de massa molar reduzida, resultado da degradação deste material, concomitante com a reticulação por transesterificação. A Figura 41(c) mostra a variação da temperatura de cristalização das amostras durante o tratamento térmico. Assim como observado para T_m , a temperatura de cristalização dos materiais diminuiu consideravelmente, o que também mostra que há alterações físicas causadas pelo envelhecimento térmico.

A Figura 42 apresenta as variações das temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina antes do envelhecimento e após 30, 60 e 90 dias envelhecido em ambiente úmido (90% umidade relativa).

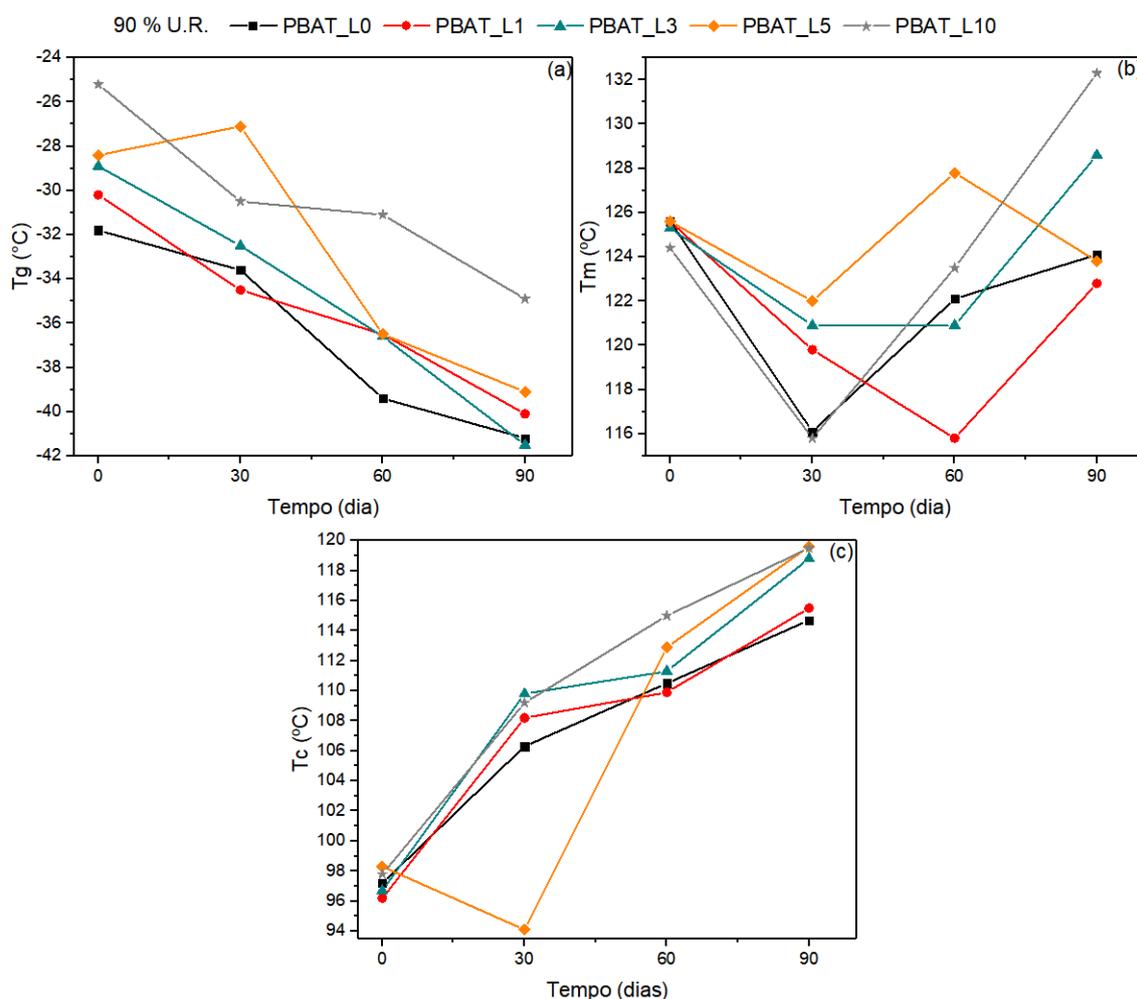


Figura 42: Variação da temperatura de transição vítrea T_g (a), variação da temperatura de fusão T_m (b) e variação da temperatura de cristalização T_c (c) para as amostras de PBAT puro e composições de PBAT/lignina antes do envelhecimento e após 30, 60 e 90 dias em ambiente úmido.

As transições térmicas dos materiais na condição úmida foram opostas às observadas em condição seca. A T_g dos materiais diminuiu significativamente para todas as composições ao longo do tratamento hidrotérmico Figura 42(a). A maior mobilidade das cadeias poliméricas nesta fase amorfa pode estar relacionada à fragmentação destas devido à degradação hidrolítica ou menor interação entre as cadeias existentes. Já para os valores de T_m (Figura 42(b)), a variação não apresenta uma tendência bem definida, uma vez que algumas condições apresentam um redução em t_{30} e t_{60} , com posterior elevação após 90 dias de tratamento a T_m , enquanto outras

variam em torno de um valor médio. Considerando os valores de T_c (Figura 42(c)), estes aumentaram significativamente. Muthuraj *et al.* (2015) investigaram a degradação hidrolítica de poliésteres biodegradáveis, entre eles o PBAT. A condição de ensaio foi de 50°C e 90% de umidade relativa, por 30 dias. Os resultados de DSC mostraram que houve uma diminuição da T_g e da T_m e aumento da T_c , além do aumento da entalpia de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c). Os autores afirmam que o aumento da ΔH_m e ΔH_c pode ser devido a cristalização induzida causada pela cisão das cadeias poliméricas e consequentemente menor massa molar.

5.3.3. Viscosidade complexa

Os resultados de varredura de frequência em regime oscilatório permitiram acessar informações sobre a viscosidade complexa η^* dos materiais e, indiretamente sobre possíveis variações da massa molar. A Figura 43 mostra a viscosidade complexa para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina antes e depois do tratamento térmico, em ar seco.

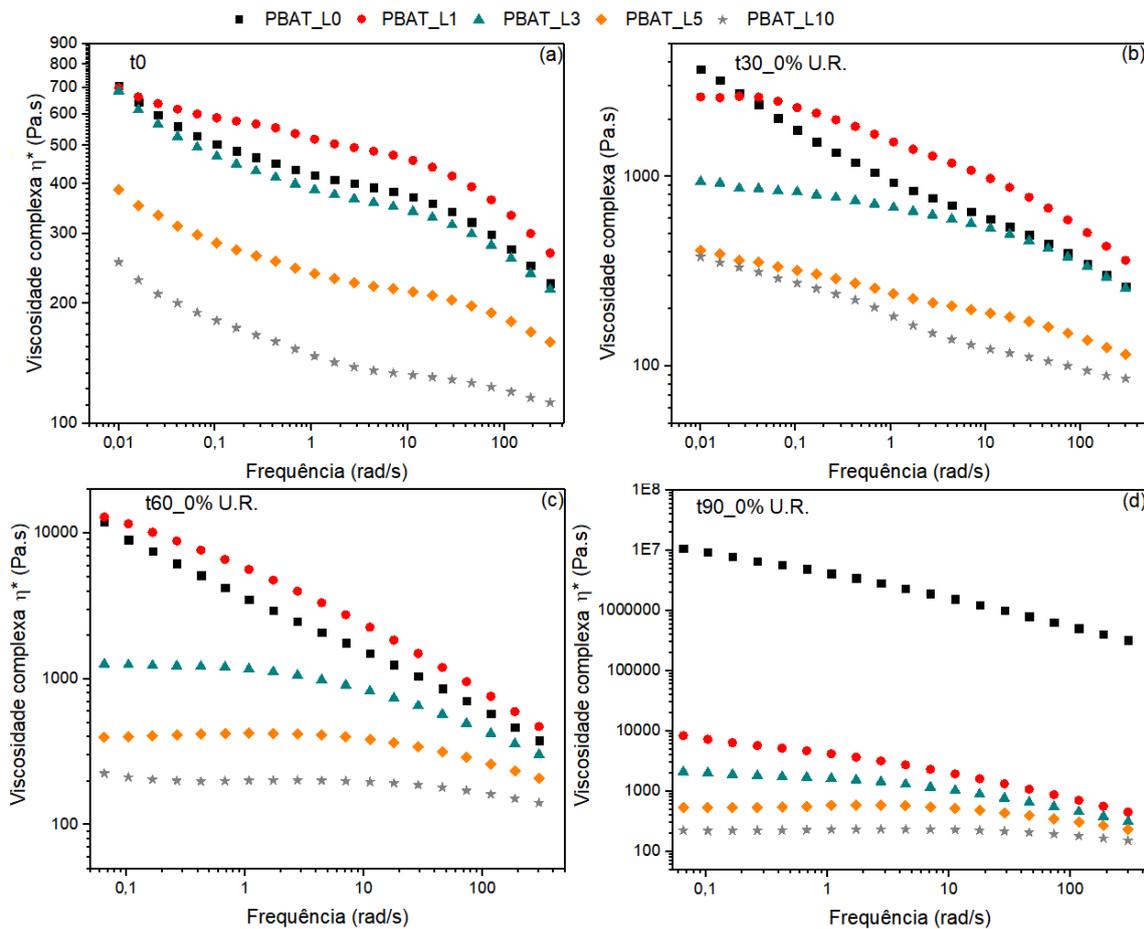


Figura 43: Viscosidade complexa para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a 60 °C em ambiente seco.

A Figura 43(a) apresenta a viscosidade complexa de todas as composições ensaiadas em t_0 . Genericamente, a incorporação de lignina reduziu a viscosidade complexa dos sistemas. A reduzida massa molar da lignina, em comparação com a massa molar do PBAT, pode ser uma possível causa para esta tendência de redução da viscosidade. As condições com maior quantidade de lignina foram mais afetadas, possivelmente devido à separação de fase evidenciadas por outras técnicas para estas concentrações de lignina. No entanto, a adição de 1% de lignina gerou a maior viscosidade medida em t_0 , tal fato pode ser tomado como um indicativo de boa dispersão, intensificação de interações intermoleculares entre os polímeros, afinal a

viscosidade aumentou mesmo com a adição de 1% de um material com massa molar menor.

De uma maneira geral, as Figuras 43(b)-(d) mostram que todas as composições estudadas apresentaram um aumento na viscosidade complexa ao longo do tratamento térmico. Este aumento de viscosidade corrobora com os resultados de DSC, os quais revelam um aumento da T_g em função do envelhecimento em ambiente seco. O aumento da T_g pode ter como causa uma redução da mobilidade da fase amorfa, como consequência de reações de transesterificação/esterificação no PBAT, as quais também podem ser indicadas como possíveis responsáveis pelo aumento de viscosidade complexa evidenciada pela reologia. Após 90 dias (Figura 43(d)), o PBAT puro aumentou consideravelmente sua viscosidade complexa em relação as outras amostras. Este aumento indica uma intensificação do processo de degradação, o qual não é verificado nas amostras com lignina, evidenciando o efeito protetivo deste biopolímero.

A Figura 44 mostra a viscosidade complexa para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina antes e depois do tratamento hidrotérmico.

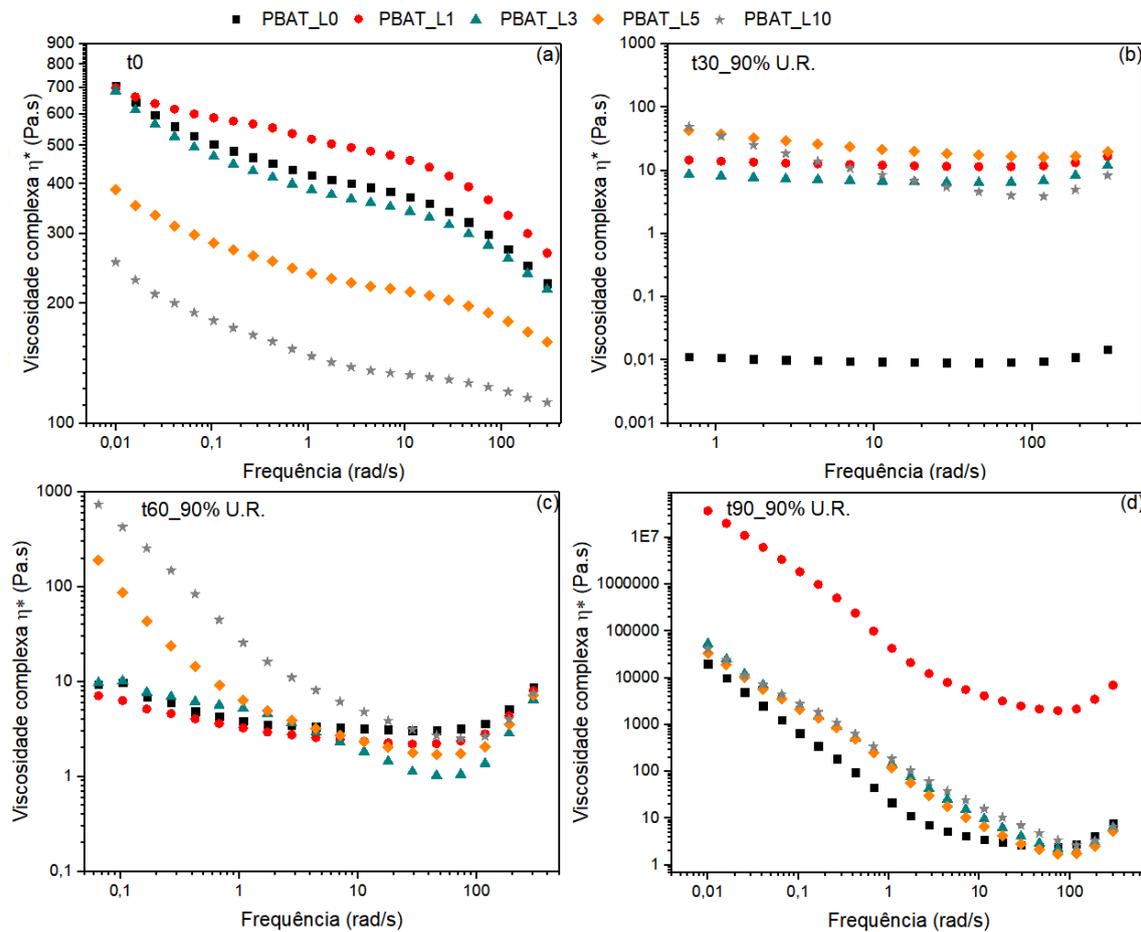


Figura 44: Viscosidade complexa para o PBAT puro e composições de PBAT/lignina (a) tempo zero, (b) após 30 dias de envelhecimento, (c) após 60 dias de envelhecimento e (d) após 90 dias de envelhecimento a 60 °C em ambiente úmido.

A Figura 44(b) revela uma abrupta redução da viscosidade complexa para todas as amostras ensaiadas, principalmente para a amostra de PBAT puro, a qual teve sua viscosidade reduzida para valores ínfimos em relação à condição inicial. Mais uma vez, a lignina demonstra seu efeito protetivo, mesmo na presença da umidade, afinal as amostras com lignina foram menos afetadas neste processo de redução de viscosidade, apesar de serem as amostras com maior quantidade de água absorvida. Neste ponto é importante ressaltar que este comportamento diverge completamente dos resultados obtidos para as condições envelhecidas em ambiente seco. Se por um o aumento da viscosidade encontrado nas amostras envelhecidas em ambiente seco pode ser apoiado

na hipótese de transesterificação, esta redução de viscosidade para as amostras úmidas pode ser suportada pela hipótese de degradação por hidrólise em alta taxa. Esta hipótese converge com os resultados de DSC, os quais mostram uma redução da T_g em função do envelhecimento, devido ao aumento da mobilidade das cadeias na fase amorfa, ou redução da massa molar.

Amostras com 1 e 3% de lignina não aparentam variações significativas entre os períodos de 30 e 60 dias de envelhecimento, todas as outras amostras revelam uma inversão de comportamento, evidenciado pelo aumento de sua viscosidade complexa. Os resultados obtidos para amostras envelhecidas por 90 dias mostram um abrupto aumento da viscosidade para todas as amostras.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados podemos concluir que:

- A lignina Kraft utilizada neste estudo, oriunda de resíduo da indústria de produção de papel, tem massa molar, relação siringila/guaiacila, bem como concentração total de hidroxilas aromáticas de 3,73 mmol/g (sendo 1,81 mmol/g de unidades siringila) adequadas para aplicação como antioxidante em polímeros, de acordo com resultados apresentados na literatura;
- A lignina Kraft estudada apresentou boa dispersão na matriz de PBAT, quando em baixas concentrações (< 5%). Em maiores concentrações, a mistura apresentou surgimento de separação de fase e consequente redução das propriedades termomecânicas, mecânicas e reológicas;
- As reações oxidativas para as composições contendo lignina iniciaram em temperaturas mais elevadas quando comparadas ao PBAT puro, indicando que a adição de lignina Kraft aumentou a termoestabilidade da matriz. Este comportamento foi verificado nos ensaios de TGA, OIT e DSC oxidativo;
- O estudo do envelhecimento das amostras por FTIR- μ ATR, revelaram importantes indicativos sobre a degradação do PBAT. De forma geral, a degradação termo-oxidativa do PBAT resultou na redução dos grupos de carbonila e concomitante aumento na concentração dos grupos ésteres para ambos ambientes, seco e úmido;
- De acordo com os resultados de DSC e viscosidade complexa, as amostras envelhecidas mostraram comportamentos opostos nas condições ambientais utilizadas: a temperatura de transição vítrea e a viscosidade complexa aumentaram na condição isenta de umidade e diminuíram consideravelmente na condição com umidade. Portanto, os mecanismos de degradação são distintos em cada ambiente;
- A lignina Kraft promoveu a estabilização térmica de filmes de PBAT em atmosfera oxidativa em uma concentração de 1% em massa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELWAHAB, M. A.; TAYLOR, S.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Thermo-mechanical characterization of bioblends from polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) and lignin. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 300, n. 3, p. 299–311, 2015.

AGUIÉ-BÉGHIN, V.; FOULON, L.; SOTO, P.; CRÔNIER, D.; CORTI, E.; LEGÉE, F.; CÉZARD, L.; CHABBERT, B.; MAILLARD, M-N.; HUIJGEN, W. J. J.; BAUMBERGER, S. Use of Food and Packaging Model Matrices to Investigate the Antioxidant Properties of Biorefinery Grass Lignins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 45, p. 10022–10031, 2015.

AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 2, p. 105-121, 2015.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012.

ARGYROPOULOS, D. S. ³¹P NMR in wood chemistry: A review of recent progress. **Research on Chemical Intermediates**, v. 21, p. 373-395, 1995.

ARSHANITSA, A.; PONOMARENKO, J.; DIZHBITE, T.; RICHARD, A. A.; GOSSELINK, J. A.; PUTTEN, J.; LAUBERTS, M.; TELYSHEVA, G. Fractionation of technical lignins as a tool for improvement of their antioxidant properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 78–85, 2013.

ASHTER, S. A. **Introduction to Bioplastics Engineering**, Ed. Elsevier, 2016.

AZADFAR, M.; GAO, A. H.; CHEN, S. Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 75, p. 58–66, 2015.

BARAPATRE, A.; MEENA, A.S.; MEKALA, S.; DAS, A.; JHA, H. In vitro evaluation of antioxidant and cytotoxic activities of lignin fractions extracted from *Acacia nilotica*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 443–453, 2016.

BEISL, S.; FRIEDL, A.; MILTNER, A. Lignin from micro- To nanosize: Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, p. 2367, 2017.

BELGACEM, M.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Ed. Elsevier, 2008.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 2, p. 125–155, 2009.

BOTELHO, G.; QUEIRÓS, A.; LIBERAL, S.; GIJSMAN, P. Studies on thermal and

thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 1, p. 39–48, 2001.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. Ed. EdUFASCar, 2005.

CAI, Y.; LV, J.; FENG, J. Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 108–114, 2013.

CALVO-FLORES, F. G.; DOBADO, J. A.; ISAC-GARCIA, J.; MARTIN-MARTINEZ, F. J.. **Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications**. Ed. Wiley, 2015.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, Ed. Artliber, 2006.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Ed. Artliber, 2007.

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 53–61, 2016.

CASTRO, J. G.; RODRIGUES, B. V. M.; RICCI, R.; COSTA, M. M.; RIBEIRO, A. F. C.; MARCIANO, F. R.; LOBO, A. O. Designing a novel nanocomposite for bone tissue engineering using electrospun conductive PBAT/polypyrrole as a scaffold to direct nanohydroxyapatite electrodeposition. **RSC Adv.**, v. 6, n. 39, p. 32615–32623, 2016.

CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; RODRIGUES, A. E.; BELGACEM, M. N. Kinetic study of the formation of lignin-based polyurethanes in bulk. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 8, p. 863–869, 2011.

CHANDRA, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1273–1335, 1998.

CHEN, R.; ABDELWAHAB, M. A.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biobased Ternary Blends of Lignin, Poly(Lactic Acid), and Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate): The Effect of Lignin Heterogeneity on Blend Morphology and Compatibility. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 4, p. 439–448, 2014.

CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. **Extraction and Types of Lignin**. Ed. Elsevier Inc., 2015.

CRANSTON, E.; KAWADA, J.; RAYMOND, S.; MORIN, F. G.; MARCHESSAULT, R. H. Cocrystallization model for synthetic biodegradable poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate). **Biomacromolecules**, v. 4, n. 4, p. 995–999, 2003.

CUI, C.; SADEGHIFAR, H.; SEN, S.; ARGYROPOULOS, D. S. Toward thermoplastic lignin polymers; Part II: Thermal & polymer characteristics of kraft lignin & derivatives. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 864–886, 2013.

DEPOLLIER, L. HUACUJA-SÁNCHEZ, J. E.; POSSART, W. Joints with a basic epoxy adhesive: Ageing processes. IN: **Adhesive joints: Ageing and durability of epoxies and polyurethanes**, p. 265 - 307, 2019.

DIZHBITE, T.; TELYSHEVA, G.; JURKJANE, V.; VIESTURS, U. Characterization of the radical scavenging activity of lignins - Natural antioxidants. **Bioresource Technology**, v. 95, n. 3, p. 309–317, 2004.

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

DOMENEK, S.; LOUAIFI, A.; GUINAULT, A.; BAUMBERGER, S. Potential of Lignins as Antioxidant Additive in Active Biodegradable Packaging Materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 3, p. 692–701, 2013.

DONG, W.; ZOU, B.; YAN, Y.; MA, P.; CHEN, M. Effect of chain-extendors on the properties and hydrolytic degradation behavior of the poly(lactide)/ poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 10, p. 20189–20203, 2013.

DUBELLEY, F.; PLANES, E.; BAS, C.; PONS, E.; YRIEIX, B.; FLANDIN, L. Water Vapor Sorption Properties of Polyethylene Terephthalate over a Wide Range of Humidity and Temperature. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 8, p. 1953–1962, 2017.

DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 78–96, 2014.

EL-ZAWAWY, W. K. Preparation of hydrogel from green polymer. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, n. 1, p. 48–54, 2005.

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, nov. 2007.

FAIRGRIEVE, S. **Degradation and Stabilisation of Aromatic Polyesters** Ed. Smithers Rapra, 2009.

FINK, J. K. **A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers**. Ed. Wiley, 2010.

FITARONI, L. B.; LIMA, J. A.; CRUZ, S. A.; WALDMAN, W. R. Thermal stability of polypropylene-montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 111, p. 102–108, 2015.

FOULC, M. P.; BEGERET, A.; FERRY, L.; IENNY, P. CRESPIY, A. Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 3, p. 461–470, 2005.

FUKUSHIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, M. C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 291–298, 2013.

GADIOLI, R.; WALDMAN, W. R.; PAOLI, M. A. DE. Lignin as a green primary antioxidant for polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 45, p. 1–7, 2016.

GAN, Z.; KUWABARA, K.; YAMAMOTO, M.; ABE, H.; DOI, Y. Solid-state structures and thermal properties of aliphatic-aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 2, p. 289–300, 2004.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Lignins as components of macromolecular materials. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, n. i, p. 243–271, 2008.

GARCÍA, A.; SPIGNO, G.; LABIDI, J. Antioxidant and biocide behaviour of lignin fractions from apple tree pruning residues. **Industrial Crops and Products**, v. 104, p. 242–252, 2017.

GELLERSTEDT, G. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 845–854, 2015.

GELLERSTEDT, G. L. F.; HENRIKSSON, E. G. Lignins: Major sources, structure and properties. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, p. 201–224, 2008.

GÓMEZ-FERNÁNDEZ, S.; UGARTE, L.; CALVO-CORREAS, T.; PEÑA-RODRIGUEZ, C.; CORCUERA, M. A.; ECEIZA, A. Properties of flexible polyurethane foams containing isocyanate functionalized kraft lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 100, p. 51–64, 2017.

GOSSELINK, R. J. A.; JONG, E.; GURAN, B.; ABÄCHERLI, A. Co-ordination network for lignin - Standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 121–129, 2004.

GOUVEIA, J. R.; COSTA, C. L.; TAVARES, L. B.; SANTOS, D. J. Synthesis of lignin-based polyurethanes: a mini-review. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 15, p. 1–8, 2018.

GRANATA, A.; ARGYROPOULOS, D. S. 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a Reagent for the Accurate Determination of the Uncondensed and Condensed Phenolic Moieties in Lignins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 1538–1544, 1995.

- GRAUPNER, N. Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 15, p. 5222–5229, 2008.
- GREGOROVÁ, A.; CIBULKOVÁ, Z.; KOSÍKOVÁ, B.; SIMON, P. Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 3, p. 553–558, 2005.
- GREGOROVÁ, A.; KOŠÍKOVÁ, B.; MORAVČÍK, R. Stabilization effect of lignin in natural rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 2, p. 229–233, 2006.
- GREGOROVA, A.; KOŠÍKOVÁ, B.; STASKO, A. Radical scavenging capacity of lignin and its effect on processing stabilization of virgin and recycled polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 3, p. 1626–1631, 2007.
- GUO, C.; ZHOU, L.; LV, J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 21, n. 7, p. 449–456, 2013.
- HADDAD, M.; BAZINET, L.; SAVADOGO, O.; PARIS, J. A feasibility study of a novel electro-membrane based process to acidify Kraft black liquor and extract lignin. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 68–75, 2017.
- HAN, C. D. **Rheology and Processing of Polymeric Materials - Polymer Rheology (vol. I)**. Ed. Oxford University Press, 2007.
- HARLEY, S. J.; GLASCOE, E. A.; MAXWELL, R. S. Thermodynamic study on dynamic water vapor sorption in sylgard-184. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 48, p. 14183–14190, 2012.
- HERMANOVÁ, S.; SMEJKALOVÁ, P.; MERNA, J.; ZAREVŮČKA, M. Biodegradation of waste PET based copolyesters in thermophilic anaerobic sludge. **Polymer Degradation and Stability**, v. 111, p. 176–184, 2015.
- HERRERA, R.; FRANCO, L.; RODRÍGUEZ-GALÁN, A.; PUIGGALÍ, J. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 23, p. 4141–4157, 2002.
- HUACUJA-SÁNCHEZ, J. E.; MÜLLER, K.; POSSART, W. Water diffusion in a crosslinked polyether-based polyurethane adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 66, p. 167–175, 2016.
- HUSSIN, M. H.; RAHIM, A. A.; IBRAHIM, M. N. M.; PERRIN, D.; BROSSE, N. Enhanced properties of oil palm fronds (OPF) lignin fractions produced via tangential ultrafiltration technique. **Industrial Crops and Products**, 2015.
- HWANG, S. W.; HWANG, S. H.; SHIM, J. K.; SELKE, S. E. M.; SOTO-VALDEZ, H.; MATUANA, L.; RUBINO, M.; AURAS, R. Poly(L-lactic acid) with added α -tocopherol and resveratrol: Optical, physical, thermal and mechanical properties.

Polymer International, v. 61, n. 3, p. 418–425, 2012.

JALALI DIL, E.; CARREAU, P. J.; FAVIS, B. D. Morphology, miscibility and continuity development in poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Polymer**, v. 68, p. 202–212, 2015.

KÜHNEL, I.; SAAKE, B.; LEHNEN, R. Oxyalkylation of lignin with propylene carbonate: Influence of reaction parameters on the ensuing bio-based polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 101, p. 75–83, 2017.

KABIR, A. S.; YUAN, Z.; KUBOKI, T.; XU, C. C. De-polymerization of industrial lignins to improve the thermo-oxidative stability of polyolefins. **Industrial Crops and Products**, v. 120, p. 238-249, 2018.

KARAMANLIOGLU, M.; PREZIOSI, R.; ROBSON, G. D. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 137, p. 122-130, 2017.

KAUR, R.; UPPAL, S. K. Structural characterization and antioxidant activity of lignin from sugarcane bagasse. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, n. 9, p. 2585–2592, 2015.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2641–2647, 2010.

KIM, H. S.; KIM, H. J. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 8, p. 1544–1553, 2008.

KIRSCHWENG, B.; TÁTRAALJAI, D.; FÖLDES, E.; PUKÁNSZKY, B. Natural antioxidants as stabilizers for polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 145, p. 25-40, 2017.

KOLYBABA, M.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S.; CRERAR, W. J.; POWELL, T.; WANG, B. Biodegradable Polymers : Past , Present , and Future. **Biodegradation**, v. 0300, n. 03, p. 1–15, 2003.

KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, v. 93, n. December 2016, p. 618–641, 2017.

KUWABARA, K.; GAN, Z.; NAKAMURA, T.; ABE, H.; DOI, Y. Crystalline/amorphous phase structure and molecular mobility of biodegradable poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) and related polyesters. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 2, p. 390–396, 2002.

LAUBERTS, M.; SEVASTYANOVA, O.; PONOMARENKO, J.; DIZHBITE, T.; DOBELE, G.; VOLPERTS, A.; LAUBERTE, L.; TELYSHEVA, G. Fractionation of technical lignin with ionic liquids as a method for improving purity and antioxidant activity. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 512-520, 2017.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards

- biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.
- LAYCOCK, B.; NIKOLIC, M.; COLWELL, J. M.; GAUTHIER, E.; HALLEY, P.; BOTTLE, S.; GEORGE, G. Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 144–189, 2017.
- LE, D. M.; NIELSEN, A. D.; SORENSEN, H. R.; MEYER, A. S. Characterisation of Authentic Lignin Biorefinery Samples by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Determination of the Chemical Formula for Lignin. **Bioenergy Research**, v. 10, n. 4, p. 1025–1035, 2017.
- LENDVAI, L.; APOSTOLOV, A.; KARGER-KOCSIS, J. Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 566–572, 2017.
- LIU, W.; LIU, T.; LIU, H.; XIN, J.; ZHANG, J.; MUHIDINOV, Z. K.; LIU, L. Properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and sunflower head residue biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 13, p. 44644, 2017.
- LORA, J. H. Industrial commercial lignins: Sources, properties and applications. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, p. 225–241, 2008.
- LOTFI, S.; MOLLAABBASI, R.; PATIENCE, G. S. Kinetics of softwood kraft lignin inert and oxidative thermolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 109, p. 239–248, 2018.
- LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008.
- LUPOI, J. S.; SINGH, S.; PARTHASARATHI, R.; SIMMONS, B. A.; HENRY, R. J. Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 871–906, 2015.
- LYU, S. P.; SCHLEY, J.; LOY, B.; LIND, D.; HOBOT, C.; SPARER, R.; UNTEREKER, D. Kinetics and time-temperature equivalence of polymer degradation. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 7, p. 2301–2310, 2007.
- MÜLLER, R. J.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W. D. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. **Journal of Biotechnology**, v. 86, n. 2, p. 87–95, 2001.
- MAHMOOD, N.; YUAN, Z.; SCHMIDT, J.; XU, C. C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 317–329, 2016.
- MANSOURI, N. E. EL; SALVADÓ, J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 26, n. 2, p. 116–124, 2007.
- MANTIA, F. P. LA; ARRIGO, R.; MORREALE, M. Effect of the orientation and rheological behaviour of biodegradable polymer nanocomposites. **European Polymer**

Journal, v. 54, n. 1, p. 11–17, 2014.

MARIANO, M.; CHIRAT, C.; KISSI, N. E.; DUFRESNE, A. Impact of cellulose nanocrystal aspect ratio on crystallization and reinforcement of poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 22, p. 2284-2297, 2016.

MARIANO, M.; KISSI, N. EL; DUFRESNE, A. Structural Reorganization of CNC in Injection-Molded CNC/PBAT Materials under Thermal Annealing. **Langmuir**, v. 32, n. 39, p. 10093–10103, 2016.

MESA, L.; ALBERNAS, Y.; MORALES, M.; CORSANO, G.; GONZÁLEZ, E. Integration of Organosolv Process for Biomass Pretreatment in a Biorefinery. *In: Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. p. 229–254, 2016.

METZ, S. J.; VEGT, N. F. A.; MULDER, M. H. V.; WESSLING, M. Thermodynamics of Water Vapor Sorption in Poly(ethylene oxide) Poly(butylene terephthalate) Block Copolymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 49, p. 13629–13635, 2003.

MORELLI, C. L.; BELGACEM, M. N.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; CRISCI, A.; BRAS, J. Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable film properties through incorporation of functionalized cellulose nanocrystals. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 80–88, 2016.

MORSELLA, M.; D´ALESSANDRO, N.; LANTERNA, A. E.; SCAIANO, J. C. Improving the Sunscreen Properties of TiO₂ through an Understanding of Its Catalytic Properties. **ACS Omega**, v. 1, n. 3, p. 464–469, 2016.

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

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 27, p. 1–13, 2015.

NAEBE, M.; ABOLHASANI, M. M.; KHAYYAM, H.; AMINI, A.; FOX, B. Crack damage in polymers and composites: A review. **Polymer Reviews**, v. 56, n. 2, 2016.

NITZ, H.; SEMKE, H.; MÜLHAUPT, R. Influence of lignin type on the mechanical properties of lignin based compounds. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 286, n. 12, p. 737–743, 2001.

PAN, X.; KADLA, J. F.; EHARA, K.; GILKES, N.; SADDLER, J. N. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: Relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5806-5813, 2006.

PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Ed. Artliber, 2008.

PÉREZ-GUERRERO, P.; LISPERGUER, J.; NAVARRETE, J.; RODRIGUE, D. Effect of modified Eucalyptus nitens lignin on the morphology and thermo-mechanical properties of recycled polystyrene. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 6514–6526, 2014.

PINHEIRO, I. F.; FERREIRA, F. V.; SOUZA, D. H. S.; GOUVEIA, R. F.; LONA, L. M. F.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. I. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. **European Polymer Journal**, v. 97, p. 356–365, 2017.

PONNUSAMY, V. K.; NGUYEN, D. D.; DHARMARAJA, J.; SHOBANA, S.; BANU, J. R.; SARATALE, R. G.; CHANG, S. W.; KUMAR, G. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. **Bioresource Technology**, v. 271, p. 462-472, 2018.

PONOMARENKO, J.; DIZHIBITE, T.; LAUBERTS, M.; VIKSNA, A.; DOBELE, G.; BIKOVENS, O.; TELYSHEVA, G. Characterization of softwood and hardwood lignoboost kraft lignins with emphasis on their antioxidant activity. **BioResources**, v. 9, n. 2, p. 2051–2068, 2014.

POPINEAU, S.; RONDEAU-MOURO, C.; SULPICE-GAILLET, C.; SHANAHAN, E. R. Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. **Polymer**, v. 46, n. 24, p. 10733–10740, 2005.

POPINEAU, S.; SHANAHAN, M. E. R. Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 26, n. 5, p. 363–370, 2006.

POUTEAU, C.; DOLE, P.; CATHALA, B.; AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Antioxidant properties of lignin in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, n. 1, p. 9–18, 2003.

POUTEAU, C.; CATHALA, B.; DOLE, P.; KUREK, B.; MONTIES, B. Structural modification of Kraft lignin after acid treatment: Characterisation of the apolar extracts and influence on the antioxidant properties in polypropylene. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 1, p. 101–108, 2005.

REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1653–1689, 2013.

RÉTI, C.; CASSETTA, M.; DUQUESNE, S.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R. Flammability properties of intumescent PLA starch and lignin. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. 6, p. 628–635, 2008.

RICHTER, A. P.; BROWN, J. S.; BHARTI, B.; WANG, A.; GANWAL, S.; HOUCK, K.; HUBAL, E. A. C.; PAUNOV, V. N.; STOYANOV, S. D.; VELEV, O. D. An environmentally benign antimicrobial nanoparticle based on a silver-infused lignin core. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 9, p. 817–823, 2015.

RIZZARELLI, P.; CARROCCIO, S. Thermo-oxidative processes in biodegradable

poly(butylene succinate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 10, p. 1825–1838, 2009.

RIZZARELLI, P.; CARROCCIO, S. Modern mass spectrometry in the characterization and degradation of biodegradable polymers. **Analytica Chimica Acta**, v. 808, p. 18-43, 2014.

ROMÃO, W.; FRANCO, M. F.; CORILO, Y. E.; EBERLIN, M. N.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M.-A. Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 10, p. 1849–1859, 2009.

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

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.

SALAM, A.; PAWLAK, J. J.; VENDITTI, R. A.; EL-TAHLAWY, K.. Synthesis and characterization of starch citrate-chitosan foam with superior water and saline absorbance properties. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 6, p. 1453–1459, 2010.

SALAM, A.; VENDITTI, R. A.; PAWLAK, J. J.; EL-TAHLAWY, K. Crosslinked hemicellulose citrate-chitosan aerogel foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 4, p. 1221–1229, 2011.

SALLEM-IDRISSI, N.; SCLAVONS, M.; DEBECKER, D. P.; DEVAUX, J. Miscible raw lignin/nylon 6 blends: Thermal and mechanical performances. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 6, p. 42963, 2016.

SANGRONIZ, A.; SANGRONIZ, L.; ARANBURU, N.; FERNÁNDEZ, M.; SANTAMARIA, A; IRIARTE, M.; ETXEBERRIA, A. Blends of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) with poly(hydroxi amino ether) for packaging applications: Miscibility, rheology and transport properties. **European Polymer Journal**, v. 105, p. 348–358, 2018.

SANTOS, P. S. B. DO; ERDOCIA, X.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 149–154, 2014.

SANTOS, P. S. B; CADEMARTORI, P. H. G.; PRADO, R.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Composition and structure of organosolv lignins from four eucalypt species. **Wood Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 873–885, 2014.

SCHMID, M.; RITTER, A.; AFFOLTER, S. Interlaboratory test on polymers: Determination of oxidation induction time and oxidation induction temperature by differential scanning calorimetry. **Polimer Testing**, v. 22, n. 4, p. 419-428, 2004.

- SEYFI, J.; JAFARI, S.-H.; KHONAKDAR, A.; SAHA, P.; GOODARZI, V. Investigating the role of transreactions on degradation behavior of phenoxy/poly(trimethylene terephthalate)/clay nanocomposites using thermal analysis techniques. **Thermochimica Acta**, v. 511, p. 59-66, 2010.
- SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.
- SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Effects of poly(butylene adipate-co-terephthalate) coating on the water resistant, mechanical, and antibacterial properties of Kraft paper. **Progress in Organic Coatings**, 2018.
- SHANKAR, S.; RHIM, J. W.; WON, K. Preparation of poly(lactide)/lignin/silver nanoparticles composite films with UV light barrier and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1724–1731, 2018.
- SHI, X. Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11442–11450, 2005.
- SIEGENTHALER, K. O.; KÜNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M. Ecoflex® and ecovio®: Biodegradable, performance-enabling plastics. **Advances in Polymer Science**, v. 245, p. 91–136, 2012.
- SOTO-VALDEZ, H.; AURAS, R.; PERALTA, E. Fabrication of poly(lactic acid) films with resveratrol and the diffusion of resveratrol into ethanol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, n. 2, p. 970–978, 2011.
- STEVENS, E. S.; KLAMCZYNSKI, A.; GLENN, G. M. Starch-lignin foams. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 5, p. 311–320, 2010.
- SUGANO-SEGURA, A. T. R.; TAVARES, L. B.; RIZZI, J. G. F.; ROSA, D. S.; SALVADORI, M. C.; SANTOS, D. J. Mechanical and thermal properties of electron beam-irradiated polypropylene reinforced with Kraft lignin. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 139, p. 5-10, 2017.
- SULONG, N.; RUS, A. Z. M. Biopolymer-based thermoplastic mixture for producing solid biodegradable shaped bodies and its photo degradation stability. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 50, p. 012068, 2013.
- TAVARES, L. B.; BOAS, C. V.; SCHLEDER, G. R.; NACAS, A. M.; ROSA, D. S.; SANTOS, D. J. Bio-based polyurethane prepared from Kraft lignin and modified castor oil. **Express Polymer Letters**, v. 10, n. 11, p. 927–940, 2016.
- TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655–1663, 2007.
- THELIANDER, H. Recovery of cooking chemicals: The treatment and burning of black

liquor. *In: Pulping Chemistry and Technology*. p. 297–333, 2009.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, 2011.

VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3547–3568, 2011.

VISSER, T.; WESSLING, M. When do sorption-induced relaxations in glassy polymers set in? **Macromolecules**, v. 40, n. 14, p. 4992–5000, 2007.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307–344, 2009.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEGERG, I.; DECKWER, W.-D.; MÜLLER, R.-J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, n. 2, p. 289–299, 2001.

XING, Q.; RUCH, D.; DUBOIS, P.; WU, L.; WANG, W.-J. 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.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSSEN, B. M. The Catalytic Valorization of Ligning for the Production of Renewable Chemicals. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 3552–3599, 2010.

ZEHETMEYER, G.; MEIRA, S. M. M.; SCHEIBEL, J. M.; OLIVEIRA, R. V. B.; BRANDELLI, A.; SOARES, R. M. D. Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 13, 2016.

ZHANG, Q.; CHEN Q.; JINGHUAN, C.; WANG, K.; YUAN, S.; SUN, R.-C. Morphological variation of lignin biomacromolecules during acid-pretreatment and biorefinery-based fractionation. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 527–534, 2015.

ZHANG, X.; HU, H.; GUO, M. Relaxation of a hydrophilic polymer induced by moisture desorption through the glass transition. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 5, p. 3186–3195, 2015.