



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

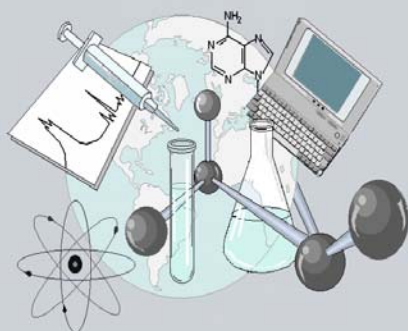
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
DEGRADAÇÃO TÉRMICA E FOTOQUÍMICA DE BLENDA
DE POLI(ACETATO DE VINILA) COM LIGNINA DE
BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR”**

Dissertação apresentada por
Marcela Fernandes Silva ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual de
Maringá como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre
em Química

CE



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, MARÇO/2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
DEGRADAÇÃO TÉRMICA E FOTOQUÍMICA DE BLENDS DE
POLI(ACETATO DE VINILA) COM LIGNINA DE BAGAÇO DE
CANA DE AÇÚCAR”**

Dissertação apresentada por
Marcela Fernandes Silva ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual de
Maringá como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre
em Química

Orientador: Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda

Maringá, Março de 2009.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S586o Silva, Marcela Fernandes
Obtenção, caracterização e estudo da degradação
térmica e fotoquímica de blendas de poli(acetato de
vinila) com lignina de bagaço de cana de açúcar. /
Marcela Fernandes Silva. -- Maringá, 2009.
114 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador : Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez
Pineda.
Co-orientador : Prof. Dr. Ana Adelina Winkler
Hechenleitner.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Departamento de Química, Programa de Pós-
Graduação em Química, 2009.

1. Blenda . 2. Lignina. 3. Lignina - Bagaço de
cana. 4. Poli(acetato de vinila). 5. Degradação
térmica. 6. Blenda - Degradação térmica. 7. Lignina
- Degradação térmica. 8. Poli(acetato de vinila) -
Degradação térmica. 9. Degradação fotoquímica. 10.
Blenda - Degradação fotoquímica. 11. Lignina -
Degradação fotoquímica. 12. Poli(acetato de vinila)
- Degradação fotoquímica. 13. PVAc. I. Gómez Pineda,
Edgardo Alfonso, orient. II. Hechenleitner, Ana
Adelina Winkler, co-orient. III. Universidade
Estadual de Maringá. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 541.2254

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

Dedico este trabalho

A Deus,

*A meus pais, Ademir e Marilú,
pelo amor incondicional e educação que
me deram,*

*Ao Valtenir, pelo amor, carinho,
compreensão e companheirismo ao
longo desta jornada,*

*A minha irmã Carla, pelo
exemplo de dedicação ao trabalho e aos
estudos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela saúde, capacidade e força que me concedeu em toda minha vida e pela perseverança que me guiou nesta etapa.

Aos professores Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda e Dr. Ana Adelina Winkler Hechenleitner, que mais do que orientadores, foram mestres, amigos, pais, e me ensinaram muito mais do que conhecimentos acadêmicos, mostrando-me o verdadeiro significado da palavra de Deus.

Aos professores Dr. Edvani Curti Muniz, Dr. Gizilene Maria de Carvalho, Dr. Eduardo Radovanovic e Dr. Wilker Caetano, pelas sugestões e ajudas nas análises de resultados.

A meus pais, que em toda minha vida me incentivaram a lutar para alcançar meus objetivos, e sempre me deram apoio para que pudesse realizar meus sonhos. Ter lutado com vocês e ver o que alcançaram na vida é o que me estimula a continuar estudando.

Ao Valtenir, por estar ao meu lado em cada momento feliz ou de angústia, sempre me dando sua palavra de conforto, acreditando em meu potencial e me completando com seu amor. Sua força é minha força.

A minha irmã Carla, que sempre foi meu exemplo mais próximo e que me mostrou que estudar, trabalhar e lutar, nunca são ações em vão. Você plantou cada semente e hoje já pode colher os frutos da vitória.

Aos amigos do laboratório, que por lá deixaram suas marcas, ou que ainda continuam na companhia diária, Daniela, Paulo, Nelson, Maylon, Micheli, Sarah, Talita, Layane, por serem minha segunda família, meus grandes companheiros, e por tudo que me ensinaram.

A todos os professores do Departamento de Química que com seu conhecimento ou sua amizade sempre estiveram dispostos a me auxiliar.

As técnicas Ana e Ivânia, pelas análises realizadas.

Ao técnico Frimmel, pelas análises térmicas, e principalmente pela amizade, risadas, e ajudas.

Ao amigo Rafael da Silva, por todas as análises de MEV e AFM. Nunca poderei retribuir a atenção dispensada em meu favor.

A Sílvia, pelas medidas de ângulo de contato.

A todos os amigos da Química, que pude conviver durante o bacharelado, licenciatura ou mestrado.

A CAPES, pelo auxílio recebido.

ÍNDICE

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
LISTA DE ABREVIATURAS.....	3
LISTA DE FIGURAS.....	4
LISTA DE TABELAS.....	9
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1 Polímeros	12
3.2 Histórico	13
3.3 Poli(acetato de vinila)	13
3.3.1 Síntese do PVAc	14
3.3.2 Propriedades físicas, químicas e estruturais do PVAc	15
3.3.2.1 Degradação térmica do PVAc	17
3.3.2.2 Degradação fotoquímica do PVAc	18
3.3.3 Aplicações	21
3.4 Lignina	21
3.4.1 Principais características da lignina	22
3.4.2 Usos da lignina	27
3.4.3 Degradação térmica da lignina	27
3.4.4 Degradação fotoquímica da lignina	28
3.5 Mistura de polímeros	29
3.5.1 Blendas poliméricas	30
3.5.2 Compatibilidade	30
3.5.3 Obtenção de blendas poliméricas	31
3.6 Técnicas de análise de materiais poliméricos	31
3.6.1 Termogravimetria	31
3.6.1.1 Simulação das curvas de TG.....	32
3.6.1.2 Cinética de reação	33
3.6.2 Calorimetria exploratória diferencial	35
3.6.2.1 Temperatura de transição vítrea	35
3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura	36

3.6.4 Microscopia de força atômica	37
3.6.5 Espectroscopia na região do infravermelho	38
3.6.6 Medida de ângulo de contato	38
3.7 Planejamento fatorial fracionário	40
3.7.1 Princípios básicos do planejamento fatorial.....	41
4. METODOLOGIA	43
4.1 Materiais	43
4.2 Equipamentos	44
4.3 Procedimentos	44
4.3.1 Extração da lignina de bagaço de cana	44
4.3.2 Fracionamento da lignina	45
4.3.3 Preparação dos filmes	45
4.3.4 Irradiação dos filmes com luz ultravioleta	45
4.4 Análises dos Materiais Poliméricos	45
4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - (DSC)	45
4.4.2 Análise Termogravimétrica - (TGA)	46
4.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - (FTIR)	46
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)	46
4.4.5 Microscopia de Força Atômica – (AFM)	46
4.4.5 Medidas de Ângulo de Contato	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	47
5.2 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Termogravimetria	56
5.2.1 Estudo Cinético da Decomposição Térmica pelo Método de Vyazovkin	66
5.3 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Calorimetria Exploratória Diferencial	68
5.4 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Microscopia Eletrônica de Varredura	76
5.5 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Microscopia de Força Atômica	79
5.6 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Medidas de ângulo de contato	83

5.7 Planejamento fatorial	84
5.7.1 Planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} para os resultados da termogravimetria do PVAc puro	84
5.7.1.1 Análise de T_{max} do PVAc	85
5.7.1.2 Análise de T_{90} do PVAc	89
5.7.1.3 Análise de T_0 do PVAc	92
5.7.2 Planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} para os resultados da termogravimetria das blendas FLBC/PVAc	93
5.7.2.1 Análise de T_{max} da blenda FLBC/PVAc	94
5.7.2.2 Análise de T_{90} das blendas FLBC/PVAc	98
5.7.2.3 Análise de T_0 das blendas FLBC/PVAc	102
6. CONCLUSÕES	106
7. REFERÊNCIAS	107

RESUMO

Foi obtida lignina fórmica de bagaço de cana e essa amostra foi fracionada por dissolução em acetona num sistema soxhlet. Com a fração solúvel (FLBC) foram preparadas blendas com poli(acetato de vinila) (PVAc) na forma de filmes, por dissolução dos polímeros e posterior evaporação do solvente (acetona) em placas de teflon. As composições preparadas de FLBC/PVAc foram 0/100, 5/95, 10/90 e 15/85. Estes filmes foram irradiados com luz ultravioleta durante 96 horas, com o uso de uma lâmpada de vapor de mercúrio com fluência de $48 \text{ mJ/m}^2\text{s}$ (medida na superfície do filme). Estes filmes foram analisados por DSC, TGA, FTIR, MEV, AFM e medida de ângulo de contato. Os filmes de PVAc mostraram menor estabilidade térmica quando irradiados, enquanto os filmes de FLBC/PVAc revelaram possuir uma estabilidade térmica maior quando comparado aos filmes não irradiados. Estes resultados sugerem que a incorporação da FLBC ao PVAc promove um aumento na estabilidade térmica e fotoquímica deste último polímero. As simulações de FTIR, DSC e TGA das blendas produzidas sugerem a existência de interações intermoleculares específicas entre as cadeias de PVAc e FLBC. As micrografias obtidas por MEV revelaram que a irradiação UV provoca a fotodegradação do PVAc puro, mas esta degradação é minimizada na presença de FLBC no filme, indicando que a FLBC protege o PVAc da fotodegradação. As imagens de AFM mostraram que a superfície dos filmes de PVAc se torna mais irregular com a incorporação de FLBC e/ou com a exposição à irradiação UV. As medidas de ângulo de contato mostram que a incorporação de FLBC ao PVAc torna a superfície dos filmes mais hidrofóbica, enquanto que a irradiação tanto do filme de PVAc quanto do filme FLBC/PVAc ocasiona um aumento da tensão de molhamento. A análise da cinética de decomposição revelou que a energia de ativação aparente da reação de pirólise do filme contendo lignina é menor do que para os filmes de PVAc puro, logo a energia necessária para ocorrerem as reações de degradação térmica do filme é menor devido a presença de lignina, porém, ocorrem em temperaturas superiores. Pelo planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} , o resultado mais importante observado foi da taxa de aquecimento ser o fator significativo na maioria das respostas (T_{max} e T_{90}).

ABSTRACT

In this work, lignin was extracted from sugar cane bagasse with formic acid and then the acetone soluble formic lignin fraction (FLBC) was obtained in a soxhlet system. This lignin sample was used for blends preparation with poly(vinylacetate) (PVAc). They were prepared by casting from acetone solutions with the FLBC/PVAc compositions of 5/95, 10/90 and 15/85. The films were irradiated with UV light of a Hg lamp whose fluence was 48 mJ/m²s (measured at the film surface). These samples were analyzed through DSC, TGA, FTIR, MEV, AFM and contact angle measurements. The FLBC/PVAc films showed an increasing thermal stability when irradiated while PVAc films showed the opposite behavior. Theoretical FTIR, DSC and TGA curves for the blends were also simulated by adding the pure components curves in the corresponding proportions. These results suggest specific intermolecular interactions between the polar functional groups of the polymer chains. SEM micrographies revealed that irradiation causes polymer photodegradation of PVAc film surface which is minimized in the FLBC/PVAc films. AFM images showed that the film surface becomes more irregular when lignin is incorporated to PVAc and also when they are irradiated. From contact angle data it can be inferred that FLBC/PVAc films surface is more hydrophobic than PVAc film surface. Contact angles of the irradiated films were lower than the corresponding non-irradiated, indicating surface irregularity and /or hydrophylicity increase due to irradiation. The kinetics analyses of the thermal degradation reaction of the samples revealed lower apparent activation energy for the FLBC/PVAc than for the PVAc although this reaction occurs at higher temperature in the FLBC/PVAc blends. A 2⁵⁻² fractional factorial design was applied to TGA data and the most important result observed was that heating rate is a significant factor for the T_{max} and T₉₀ responses.

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM – microscopia de força atômica

A_n – área da banda do espectro em cm^{-1}

A_{total} – área total do espectro de FTIR

DSC – calorimetria diferencial de varredura

DTG – termogravimetria derivada

E_α – energia de ativação

FLBC – fração de lignina fórmica de bagaço de cana solúvel em acetona

FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

MEV – microscopia eletrônica de varredura

PVAc – poli(vinil acetato)

T – temperatura em °C

t – tempo em segundos

T₀ – temperatura onde a massa da amostra é zero

T₉₀ – temperatura na qual as amostras mantêm 90% da massa inicial

T_d – temperatura de decomposição

T_g – temperatura de transição vítrea

TG – termogravimetria

T_{max} – temperatura de máxima velocidade da reação

UV – ultravioleta

α – grau de conversão

β – taxa de aquecimento

θ – ângulo de contato

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do PVAc	14
Figura 2: Síntese do PVAc via polimerização radicalar	14
Figura 3: Espectro de FTIR do PVAc	16
Figura 4: Curva TG do PVAc em atmosfera inerte	17
Figura 5: Reação de degradação térmica do PVAc com liberação de ácido acético.....	18
Figura 6: Reação de cisão de cadeia através de anel de sete membros....	19
Figura 7: Cisão da cadeia principal pela fragmentação do radical alcóxido.....	19
Figura 8: Produção de ácido acético por reação intramolecular.....	20
Figura 9: Reação de interligação do PVAc	20
Figura 10: Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides ...	22
Figura 11: Unidades precursoras da lignina; (a) álcool p-cumarílico, (b) álcool coniferílico e (c) álcool sinapílico	23
Figura 12: Principais unidades aromáticas presentes na lignina	23
Figura 13: Estrutura proposta para lignina de faia	24
Figura 14: Modelo molecular da lignina com massa molar de 1692 contendo nove unidades guaiacila. Branco: H, cinza: C, preto: O . Geometria otimizada usando DS Viewer Pro 6.0 (Accelrys Software Inc.).	25
Figura 15: Espectro de FTIR da lignina	25
Figura 16: Algumas potenciais dissociações nos primeiros estágios da degradação térmica da lignina	28
Figura 17: Clivagem da ligação β -aryl éter sob a influência do grupo α -carbonila excitado.....	29
Figura 18: Esquema de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura	36
Figura 19: Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica..	37

Figura 20: Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal	39
Figura 21: Espectro de FTIR da FLBC	47
Figura 22: Espectro de FTIR das blendas FLBC/PVAc não irradiadas	48
Figura 23: Espectro de FTIR das blendas FLBC/PVAc irradiadas por 96 horas	50
Figura 24: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 5% de FLBC sem irradiar	52
Figura 25: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 10% de FLBC sem irradiar	53
Figura 26: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 15% de FLBC sem irradiar	53
Figura 27: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 5% de FLBC irradiada por 96 horas	54
Figura 28: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 10% de FLBC irradiada por 96 horas	55
Figura 29: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 15% de FLBC irradiada por 96 horas	55
Figura 30: Termograma da fração solúvel em acetona da lignina fórmica de bagaço de cana, massa da amostra de 6 mg, taxa de aquecimento 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min, porta amostras de Pt	56
Figura 31: Termograma do PVAc e blendas FLBC/PVAc, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min, porta amostras de Pt	57
Figura 32: DTG e TG do PVAc indicando a) $T_{max 1}$, $T_{max 2}$ e b) T_{90} e T_o	58
Figura 33: Variação de T_{90} com a composição das blendas não irradiadas e irradiadas por 96 h	59
Figura 34: Variação de T_{max1} e com a composição da blenda não irradiada e após 96 horas de irradiação	60
Figura 35: Variação de T_{max2} e com a composição da blenda não irradiada e após 96 horas de irradiação	60

Figura 36: Termogramas simulados e experimentais para FLBC/PVAc a)5/95, b)10/90 e c)15/85, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min, porta amostras de Pt	62
Figura 37: Termograma do PVAc e blendas FLBC/PVAc irradiadas por luz UV por 96 horas, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min, porta amostras de Pt	63
Figura 38: Termogramas simulados e experimentais após 96 horas de irradiação UV para FLBC/PVAc a)5/95, b)10/90 e c)15/85, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min, porta amostras de Pt	65
Figura 39: E _α da reação de degradação térmica do PVAc em atmosfera de nitrogênio	67
Figura 40: E _α da reação de degradação térmica da blenda FLBC/PVAc 10/90 em atmosfera de nitrogênio	67
Figura 41: Curva DSC para FLBC, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min	68
Figura 42: Curvas DSC para as blendas FLBC/PVAc não irradiadas, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min	69
Figura 43: Curvas DSC para as blendas FLBC/PVAc irradiadas por 96 horas por luz UV, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min	69
Figura 44: Curva DSC da blenda FLBC/PVAc 10/90 indicando a determinação da T _g	70
Figura 45: Curva DSC das blendas PVAc/FLBC 5/95 experimental e simulada, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min	72
Figura 46: Curva DSC das blendas PVAc/FLBC 10/90 experimental e simulada, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min	72
Figura 47: Curva DSC das blendas PVAc/FLBC 15/85 experimental e simulada, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min	73
Figura 48: Curva DSC das blendas PVAc/FLBC 5/95 experimental e simulada irradiadas por 96 horas, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min	74

Figura 49: Curva DSC das blendas PVAc/FLBC 10/90 experimental e simulada irradiadas por 96 horas, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min	75
Figura 50: Curva DSC das blendas PVAc/FLBC 15/85 experimental e simulada irradiadas por 96 horas, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N ₂ de 20 mL/min	75
Figura 51: Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme de PVAc com ampliação de 1000x e área de 10 μm	76
Figura 52: Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme de PVAc após 96 horas de irradiação UV com ampliação de 1000x e área de 10 μm	77
Figura 53: Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de FLBC/PVAc 10/90 com ampliação de 1000x e área de 10 μm	78
Figura 54: Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de FLBC/PVAc 10/90 após 96 horas de irradiação UV com ampliação de 1000x e área de 10 μm	78
Figura 55: Micrografias obtidas por AFM da superfície do filme de PVAc (a) sem irradiar e (b) irradiado durante 96h com luz UV	80
Figura 56: Micrografias obtidas por AFM da superfície do filme de FLBC/PVAc 10/90 (a) sem irradiar e (b) irradiado durante 96h com luz UV	82
Figura 57: Curva TG do PVAc, β=5°C/min, atmosfera de N ₂ , fluxo de 20 mL/min, porta amostra de Pt	85
Figura 58: Gráfico da probabilidade normal para os dados de T _{max} para PVAc	87
Figura 59: Gráfico da probabilidade normal dos resíduos em relação à T _{max} para PVAc	88
Figura 60: Curvas TG do PVAc, β= 5 e 20°C/min, fluxo de 20mL/min de N ₂ , porta amostras de Pt	89
Figura 61: Gráfico normal dos efeitos em relação a T ₉₀ para PVAc	91
Figura 62: Gráfico de probabilidade normal dos resíduos em relação a T ₉₀ para PVAc	91
Figura 63: Gráfico normal dos efeitos em relação a T ₀ para o PVAc	93
Figura 64: Curvas DTG para PVAc puro e blenda 5/95 FLBC/PVAc, β=10°C/min, fluxo de 50 mL/min de ar sintético, porta amostras de Pt	95

Figura 65: Gráfico normal dos efeitos em relação à T_{max} para blendas FLBC/PVAc	96
Figura 66: Gráfico de probabilidade normal dos resíduos em relação à T_{max} para as blendas FLBC/PVAc	97
Figura 67: Gráfico normal dos efeitos em relação a T_{90} para as blendas FLBC/PVAc	100
Figura 68: Gráfico normal dos resíduos em relação a T_{90} para as blendas FLBC/PVAc	100
Figura 69: Gráfico de cubo para a variação dos fatores significativos e as respectivas respostas de T_{90} da blenda	101
Figura 70: Curvas TG para PVAc puro e blenda FLBC/PVAc 15/85, $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, fluxo de N_2 de 20mL/min, porta amostra de Pt	102
Figura 71: Gráfico normal dos efeitos em relação a T_0 para as blendas FLBC/PVAc	104
Figura 72: Gráfico normal dos resíduos em relação a T_0 para as blendas FLBC/PVAc	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas do PVAc.....	15
Tabela 2: Atribuição das bandas de absorção mais importantes na região do infravermelho do PVAc.....	16
Tabela 3: Atribuição dos sinais de FTIR da lignina.....	26
Tabela 4: Razões entre área das bandas e área total dos espectros para o PVAc puro e blendas FLBC/PVAc não irradiados.....	49
Tabela 5: Razões entre área das bandas e área total dos espectros para o PVAc puro e blendas FLBC/PVAc irradiados por 96 horas por luz UV...	51
Tabela 6: Valores de $T_{\max 1}$, $T_{\max 2}$, T_{90} e T_0 para os filmes FLBC/PVAc.....	61
Tabela 7: Valores de $T_{\max 1}$, $T_{\max 2}$, T_{90} e T_0 para os filmes FLBC/PVAc após 96 horas de irradiação UV.....	64
Tabela 8: Valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de decomposição para as blendas não irradiadas.....	70
Tabela 9: Valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de decomposição para as blendas irradiadas durante 96 horas.....	71
Tabela 10: Valores de rugosidade média dos filmes.....	79
Tabela 11: Medidas de ângulo de contato de filmes PVAc e FLBC/PVAc antes e após a irradiação UV.....	83
Tabela 12: Fatores, combinação dos fatores e resultados do planejamento para T_{\max} , T_{90} e T_0 para PVAc puro	84
Tabela 13: Efeitos e contribuições dos fatores na resposta T_{\max} para PVAc puro.....	86
Tabela 14: Análise de Variância da equação 11.....	86
Tabela 15: Efeitos e contribuições dos fatores na resposta T_{90} para PVAc puro.....	90
Tabela 16: Análise de Variância para a equação 12.....	90
Tabela 17: Efeitos e contribuições dos fatores na resposta T_0 para PVAc puro.....	92
Tabela 18: Fatores e combinação dos fatores e resultados no planejamento T_{\max} , T_{90} e T_0 das blendas FLBC/PVAc.....	94

Tabela 19: Efeitos e contribuições dos fatores na resposta T_{max} para a blenda FLBC/PVAc.....	95
Tabela 20: Análise de Variância para a equação 13.....	96
Tabela 21: Efeitos e contribuições dos fatores na resposta T_{90} para a blenda FLBC/PVAc.....	98
Tabela 22: Análise de variância para a equação 14.....	99
Tabela 23: Efeitos e contribuições dos efeitos de T_0 para as blendas FLBC/PVAc.....	102
Tabela 24: Análise de Variância para a equação 15.....	103

1. INTRODUÇÃO

O bagaço de cana-de-açúcar é composto por aproximadamente 45% de fibras lignocelulósicas, 50% de umidade, 2 a 3% de sólidos insolúveis e 2 a 3% de sólidos solúveis em água. Quimicamente, constitui-se de celulose, hemicelulose e lignina, com aproximadamente 41%, 25% e 20%, respectivamente, baseado no peso seco de bagaço.¹ Atualmente, o bagaço de cana vem sendo utilizado principalmente na geração de energia elétrica, alimentação de gado, adubo para agricultura, mas o uso para extração de compostos quimicamente úteis como lignina, ainda são pouco explorados.^{2,3}

A lignina é o segundo polímero mais abundante na natureza sendo uma macromolécula quimicamente complexa formada por unidades fenilpropânicas ligadas entre si por vários tipos de ligações, como por exemplo, ligações éter e carbono-carbono, tendo diversos grupos funcionais. A sua estrutura depende da espécie e idade da madeira, do tipo de solo do qual a madeira é proveniente, das condições de processamento, do método de extração entre outros. É um polímero de fácil obtenção e relativamente barato, sendo obtido comercialmente principalmente como subproduto da indústria de papel, na forma de sulfonato de lignina.⁴

Devido a sua função de proteção na madeira e suas características químicas antioxidantes, baixo preço e alta disponibilidade, a lignina tem sido usada como componente em misturas poliméricas. Estudos têm demonstrado que a adição de lignina a compostos poliméricos melhora suas características térmicas e mecânicas.^{5,6}

Blenda polimérica é definida como uma mistura de polímeros cuja finalidade é a obtenção de um material com características físicas, químicas e físico-químicas diferenciadas, combinadas de modo a conservar as vantagens de cada polímero.⁷ As propriedades químicas e físicas das blendas poliméricas são dependentes dos tipos de monômeros, da massa molecular e da distribuição e composição dos respectivos polímeros. A maioria dos polímeros é imiscível entre si, mas algumas interações intermoleculares específicas podem favorecer que a mistura ocorra e blendas com propriedades desejáveis sejam produzidas.⁸

Um dos polímeros muito usado industrialmente que pode ser usado em blendas com lignina é o poli(acetato de vinila) (PVAc). O PVAc é um polímero amorfo, de cor branca, usado na formulação de adesivos como colas brancas ou colas para madeira, como base para tintas látex usadas na construção civil para revestimento externo ou interno e como matéria prima na produção de álcool polivinílico.⁹ Em seu uso como base para tintas látex, o PVAc fica sujeito a intempéries climáticas, principalmente à ação do sol, como calor e radiação ultravioleta, levando à degradação e perda de características desejáveis a uma tinta de revestimento.

2. OBJETIVOS

-Obter a fração solúvel em acetona de lignina fórmica de bagaço de cana de açúcar para estudo de blendas com polímero sintético (PVAc).

-Obter filmes de PVAc puro e blendas de PVAc com diferentes teores de lignina e estudar o seu comportamento frente à exposição à radiação ultravioleta.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

Polímeros são substâncias obtidas pela polimerização de moléculas menores, os meros. Os polímeros podem ser do tipo termoplástico, que podem ser moldados várias vezes; termofixos, que é moldado por um processo irreversível e não pode ser remodelado e elastômeros, que tem comportamento elástico, ou seja, quando flexionado ou tensionado, cede ao esforço, mas retorna a forma primitiva.¹⁰

3.2 Histórico

A história dos polímeros se inicia em 1830, com a vulcanização do látex de borracha natural para uso em pneus, por Charles Goodyear. Em 1847, Christian F. Schönbein produziu nitrato de celulose a partir de celulose e ácido nítrico, que foi usado como o primeiro termoplástico, o “celluloid” (celulóide).

Em 1907, Leo Baekeland produziu o “Bakelite” (resina fenol-formaldeído) e em 1912, a General Electric desenvolveu o “glyptal” (gliptal, resina de poliéster insaturado) usada como resina protetiva de recobrimento.

A partir de 1930, pesquisadores da Du Pont nos Estados Unidos produziram vários novos polímeros, incluindo borracha sintética, o Nylon™ (náilon) e o Teflon™. Em 1938, a Dow produziu várias toneladas de poliestireno e, em 1939, o polietileno (de baixa densidade) foi fabricado pela primeira vez na Inglaterra.

Durante a Segunda Guerra Mundial, esforços foram intensificados buscando a produção de novos materiais poliméricos, devido à baixa oferta de materiais naturais e demanda muito alta desses produtos.

Ziegler e Natta, na década de 50, desenvolveram catalisadores de metais de transição estereoespecíficos que possibilitaram a comercialização do polipropileno em grande quantidade, tornando mais comum o seu uso.

Nos anos 60 e 70, foram desenvolvidos vários polímeros de alto desempenho, que competiram favoravelmente com materiais mais tradicionais, como metais, para aplicações automotivas e aeroespaciais.

Na década de 90, os polímeros foram introduzidos em grande escala em usos cotidianos e sua produção e fabricação ficaram a cargo de grandes indústrias mundiais.¹¹

3.3 Poli (acetato de vinila)

Poli (acetato de vinila) é um material termoplástico amorfo, duro e incolor a temperatura ambiente, que se torna maleável em temperaturas relativamente baixas e que é relativamente estável a luz e ao oxigênio. Apresenta em sua

estrutura grupos ésteres ligados ao esqueleto carbônico, conforme mostrado na figura 1. ¹²

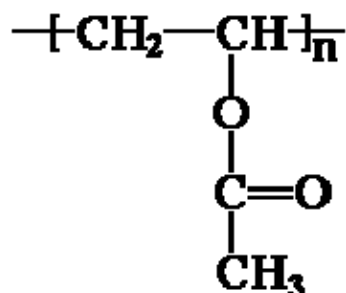


Figura 1: Fórmula estrutural do PVAc.¹³

3.3.1 Síntese do PVAc

A síntese e patente do monômero acetato de vinila pelo Dr. Fritz Klatte em 1913, na Alemanha, promoveu o desenvolvimento de muitos produtos plásticos úteis e essenciais. Ele observou que a reação catalisada de acetileno com ácido acético resultava num líquido de baixo ponto de fusão que renderia materiais sólidos com extensas cadeias, que é hoje chamado de polímeros PVAc. Atualmente, a síntese do PVAc baseia-se numa reação de polimerização via radicais livres, conforme a figura 2. ¹⁴

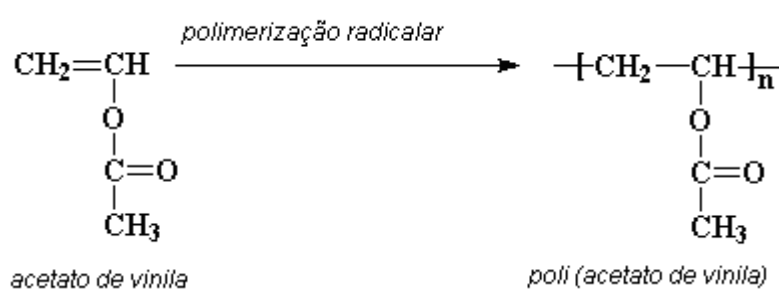


Figura 2: Síntese do PVAc via polimerização radicalar

3.3.2 Propriedades físicas, químicas e estruturais do PVAc

O poli(acetato de vinila) é solúvel em acetona, acetato de etila, diclorometano, nos álcoois (etanol, propanol e butanol) contendo 5-10% de água, além de outros solventes. Algumas propriedades físicas são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físicas do PVAc ¹⁵

Propriedade	Valor	Observações
Coefficiente de expansão térmica (K ⁻¹)		
-cúbico	6,7.10 ⁻⁴	
-linear acima da Tg	22.10 ⁻⁵	
-linear abaixo da Tg	7.10 ⁻⁵	
Temperatura de decomposição	150 °C	
Degradação térmica	T ^{1/2} = 269°C E _a =71 kJ/mol	T ^{1/2} =temperatura na qual a amostra perde 50% de sua massa, se aquecida no vácuo por 30 min.
Densidade (g/cm ³)		
a 20°C	1,191	
a 50°C	1,17	
Temperatura de transição vítrea (°C)	25,8 31,4 34-39 11	PVAc isotático M _n =10 ⁵ PVAc atático M _n =1,66.10 ⁵ Seco PVAc contendo 4,2% de água
Energia de ativação para a transição vítrea (J/mol)	ΔH=1,8.10 ⁵	
Capacidade calorífica (kJ/kg)	1,465	A 30° C
Condutividade térmica (J s ⁻¹ m ⁻¹ K ⁻¹)	0,159	
Índice de refração	1,4669	A 20,7° C
Viscosidade intrínseca		
Em 6-metil-3heptanona a 66°C	[η]-0,078.M _v ^{1/2}	
Em 3-heptanona a 26,8°C	[η]-0,082.M _v ^{1/2}	
Tensão superficial (mN m ⁻¹)		
A 20°C	36,5	
A 140°C	28,6	

No espectro de FTIR do PVAc (figura 3) podemos observar as bandas características das ligações dos principais grupos que formam a molécula com seus respectivos números de onda, mostrados na tabela 2.

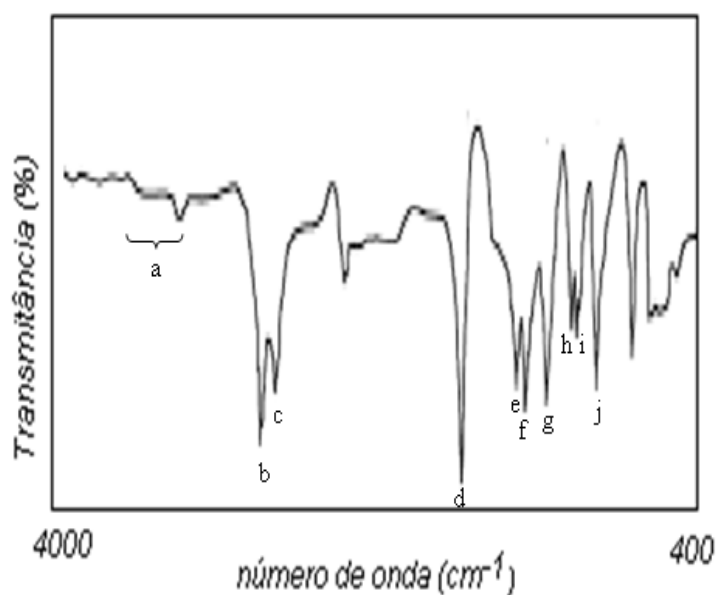


Figura 3: Espectro de FTIR do PVAc.¹⁶

Tabela 2: Atribuição das bandas de absorção mais importantes na região do infravermelho do PVAc.¹⁷

Atribuição	Número de onda (cm⁻¹)
a) Harmônico da carbonila	3650-3450
b) Estiramento simétrico de C–H em CH ₃	2975
c) Estiramento assimétrico de CH ₃	2927
d) Estiramento de C=O	1740
e) Deformação “tesoura” do CH ₂	1410
f) Deformação assimétrica do CH ₃	1370
g) Estiramento C–O–C simétrico	1236
h) Vibrações C–O de éter	1122
i) Vibrações C–C alifático	1024
j) Vibrações C–H alifático	950

3.3.2.1 Degradação térmica do PVAc

Por meio das análises térmicas, observa-se que PVAc não funde como um termoplástico, apresentando sua temperatura de transição vítrea em aproximadamente 40°C. No estudo da degradação térmica do poli (acetato de vinila), podemos observar que o polímero se mantém estável a te aproximadamente 200°C. Após essa temperatura se decompõe em ácido acético e poliacetileno. A degradação térmica do PVAc ocorre em duas etapas. A figura 4 mostra a curva TG do PVAc à taxa de 10 °C/min em atmosfera inerte. Na primeira etapa, que se inicia em aproximadamente 300°C e termina em aproximadamente 350°C, ocorre a perda de cerca de 72% da massa inicial, com a eliminação de ácido acético e formação de seqüências poliênicas, e na segunda etapa, que se inicia após 400°C, a perda de massa alcança 100%, com o rearranjo e decomposição das seqüências poliênicas em hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.¹⁸

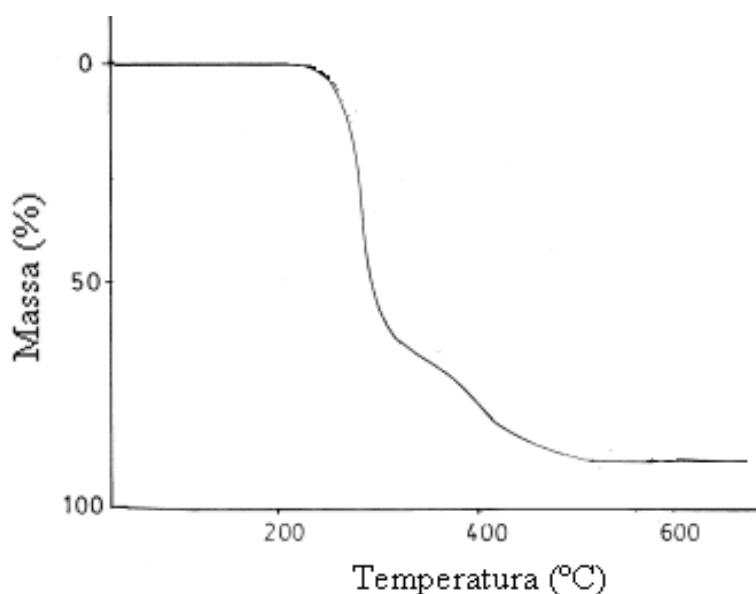


Figura 4: Curva TG do PVAc em atmosfera inerte.¹⁹

O mecanismo da formação do ácido acético é devido a uma reação em cadeia que é iniciada pela perda de uma molécula de ácido acético da cadeia do polímero e a formação de uma dupla ligação. Essa reação resulta na formação de ácido acético e poliacetileno, como mostrado na figura 5.

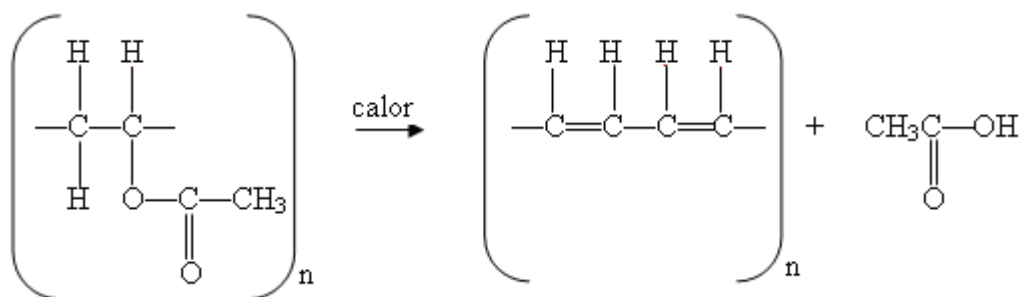


Figura 5: Reação de degradação térmica do PVAc com liberação de ácido acético.²⁰

A formação do ácido acético por uma reação em cadeia na pirólise do poli (acetato de vinila) pode ser explicada assumindo rupturas térmicas das ligações C-O no passo inicial. As ligações C-O são mais fracas que as ligações C-C, portanto quando aquecidas elas se quebram primeiro. Essas quebras podem ocorrer aleatoriamente ao longo da cadeia. A quebra da ligação C-O é acompanhada por uma abstração de um hidrogênio do carbono adjacente para formar ácido acético. Isso resulta na formação da dupla ligação na cadeia.

Estando a ligação C-O na posição beta em relação à dupla ligação, essa se quebra mais facilmente que outras ligações C-O na cadeia e a formação de ácido acético procede numa reação em cadeia. Em alguns casos, a abstração de um hidrogênio por um radical acetato pode ocorrer intermolecularmente, com outras cadeias, resultando em ligações cruzadas.²¹

Os produtos de degradação térmica do PVAc são: entre 213 e 235 °C, ácido acético; a 300°C, pequena quantidade de compostos aromáticos; entre 280 e 350°C, ácido acético, benzeno, naftaleno, tolueno, estireno, etil benzeno, propenil benzeno, propilbenzeno, metil naftaleno e antraceno.²²

3.2.2.2 Degradação fotoquímica do PVAc

O poli(acetato de vinila), quando submetido à irradiação por luz UV na faixa de 254 nm é sujeito à degradação, onde sofre simultaneamente cisão da cadeia e interligações com a formação de ligações duplas conjugadas. A cisão da cadeia pode ocorrer através de um estado de transição com um anel de sete membros, sem eliminação de grupo acetal (Figura 6)

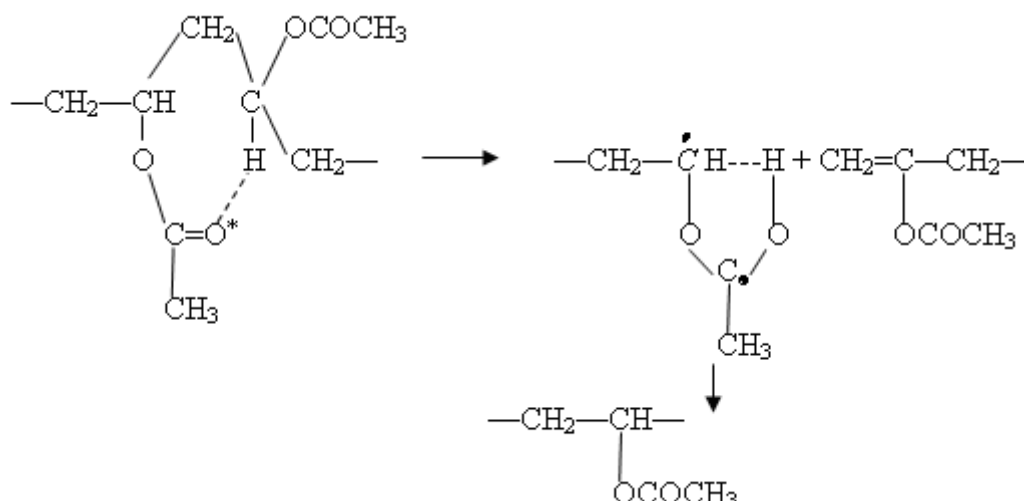


Figura 6: Reação de cisão de cadeia através de anel de sete membros.²³

A formação de um anel de sete membros é menos favorecida que de um anel de seis membros nas fases gasosa ou líquida, entretanto é favorecida no estado sólido, quando os movimentos das moléculas de polímero são limitadas antes da transição vítrea. É possível que a conformação das macromoléculas ocorra pela proximidade de um átomo de hidrogênio terciário próximo ao grupo acetato da unidade monomérica seguinte. A cisão da cadeia principal pode ocorrer pela fragmentação do radical alcóxido (Figura 7).

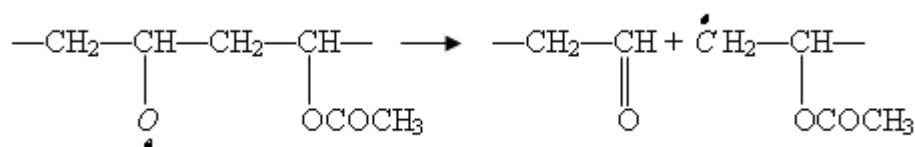


Figura 7: Cisão da cadeia principal pela fragmentação do radical alcóxido.²⁴

Os principais produtos gasosos formados durante a fotólise do PVAc são ácido acético, aldeído acético, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. O ácido acético provavelmente é produzido por uma reação intramolecular (Figura 8).

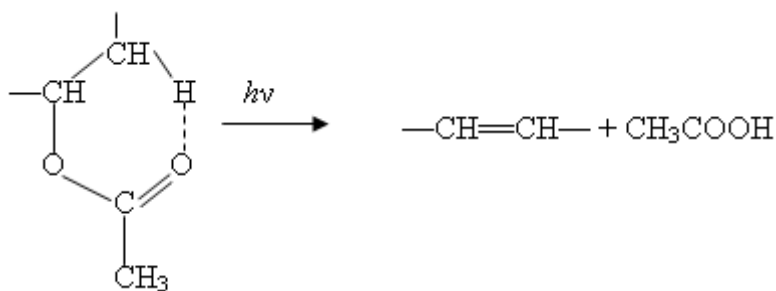


Figura 8: Produção de ácido acético por reação intramolecular.²⁵

As reações de reticulação são resultantes da abstração do hidrogênio terciário por um grupo acetato excitado que interage com a cadeia polimérica da vizinhança, seguida pela recombinação dos radicais produzidos (Figura 9).

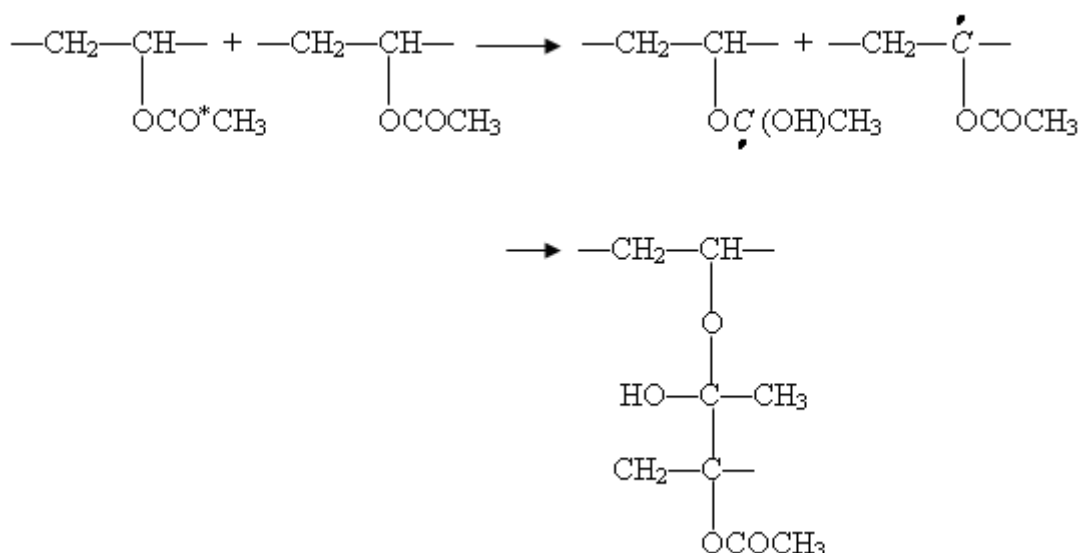


Figura 9: Reação de interligação do PVAc.²⁶

Tanto a cisão da cadeia quanto as interligações ocorrem em menor proporção antes da Tg, devido a apenas o hidrogênio terciário se encontrar suficientemente perto de um grupo acetato excitado. Após a Tg, com o aumento considerável dos movimentos dos segmentos da cadeia e de rotação dos átomos em sucessivas ligações simples, cresce a probabilidade de tanto as cisões da cadeia quanto as interligações ocorrerem durante a existência do estado excitado.²⁷

3.3.3 Aplicações

A partir da patente da síntese do PVAc, Klatter e outros cientistas observaram que este é compatível com outros polímeros e plastificantes, gerando adesivos e revestimentos para materiais têxteis e de celulose. De 1930 em diante, muitas indústrias produziram uma vasta gama de produtos como PVAc em soluções líquidas e emulsões, colas e tintas.

PVAc não é ideal para moldagem, porém, baseada na habilidade de copolimerização do acetato de vinila com outros monômeros, muitas alternativas economicamente viáveis tem sido desenvolvidas. Co-polímeros com cloreto de vinila, monômeros acrílicos, estireno, etileno e outros, dão uma grande classe de produtos tais como materiais moldáveis, de revestimento, adesivos, etc. O polímero sólido anidro pode ser usado diretamente em gomas de mascar e em formulações adesivas. As tintas de base aquosa preparadas por pigmentação do poli (acetato de vinila) tem atingido grande uso devido ao baixo custo dos materiais e da resistência ao desgaste pelas intempéries climáticas. Como água é removida do látex por evaporação ou absorção, as partículas do polímero em suspensão formam um filme cujas características podem ser modificadas pelo uso de co-monômeros na polimerização original ou pela adição de plastificantes nas emulsões finais. O PVAc tem a vantagem sobre as outras resinas por ser disponível na forma de emulsão, solúvel em água, portanto facilmente aplicável e não ser inflamável. Também não necessita de preservantes ou fungicidas, já que não se deteriora facilmente e não é susceptível ao ataque de fungos e bactérias.^{28, 29, 30}

3.4 Lignina

Lignina é um importante constituinte da biomassa e entre os polímeros renováveis, é excedido em abundância na natureza apenas pela celulose. Dependendo da espécie, a madeira contém entre 20 a 30% de lignina, sendo que a estrutura desta também depende da espécie vegetal. É um polímero fenólico multifuncional contendo grupos hidroxila, carboxila e carbonila.³¹

3.4.1 Principais características da lignina

O termo lignina foi introduzido em 1838 por Anselme Payen para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira por ácido nítrico concentrado, porém a constituição química deste resíduo manteve-se desconhecida. Peter Klason em 1917 propôs que a lignina poderia ser classificada como uma substância macromolecular constituída de unidades do álcool coniferílico, unidas através de ligações do tipo éter.

Em 1940, baseados em reações clássicas da química orgânica, estudiosos concluíram que, de uma forma geral, a lignina era constituída de unidades fenilpropanóides (Figura 10) unidas por ligações éter e carbono-carbono. Em 1954, Lange propôs que as principais unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina eram a p-hidroxifenila, guaiacila e siringila.^{32,}

33

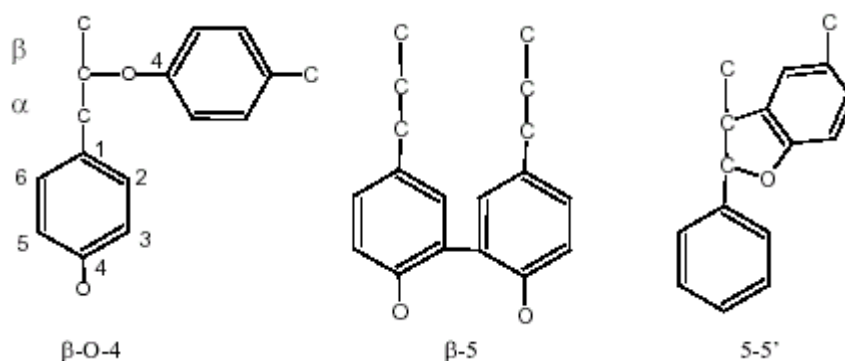


Figura 10: Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.

A lignina origina-se por polimerização desidrogenativa, iniciada por enzima, dos três monômeros (figura 11), que são álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, que originam respectivamente as unidades p-hidroxifenilpropano, guaiacila e siringila (figura 12).^{34 35}

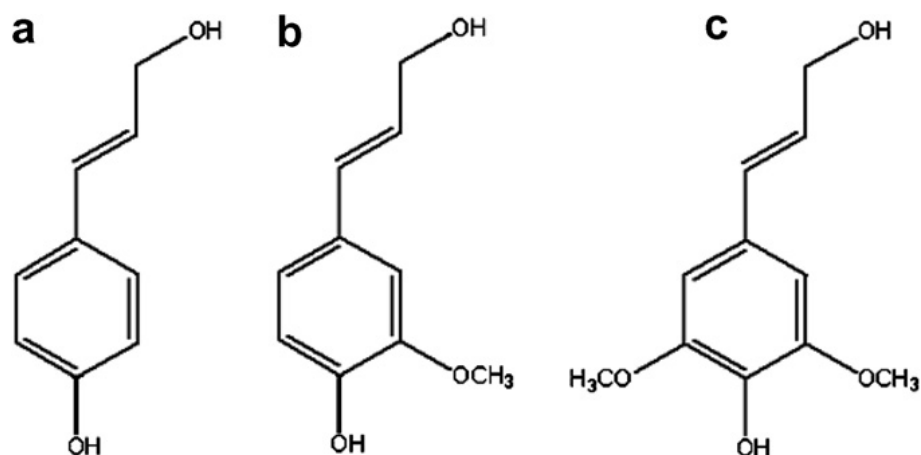


Figura 11: Unidades precursoras da lignina; (a) álcool p-cumarílico, (b) álcool coniferílico e (c) álcool sinapílico

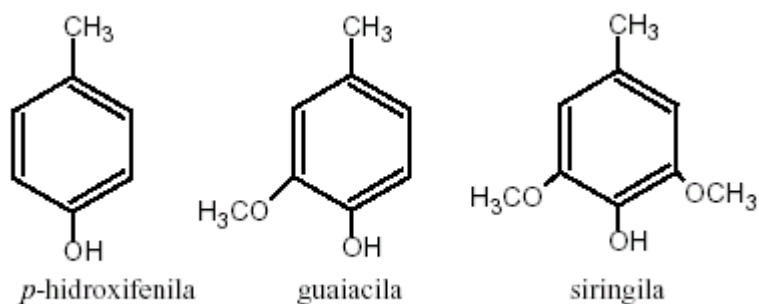


Figura 12: Principais unidades aromáticas presentes na lignina.

Os grupos hidroxilas (OH) podem reagir com outros grupos hidroxilas, com aldeídos ou grupos cetona. Existem vários grupos como as hidroxilas e carbonilas, que podem promover reações posteriores. Alguns simplesmente estendem o polímero enquanto outros estabelecem ligações cruzadas.³⁶

Uma possível estrutura da lignina aceita atualmente, é mostrada na figura 13.

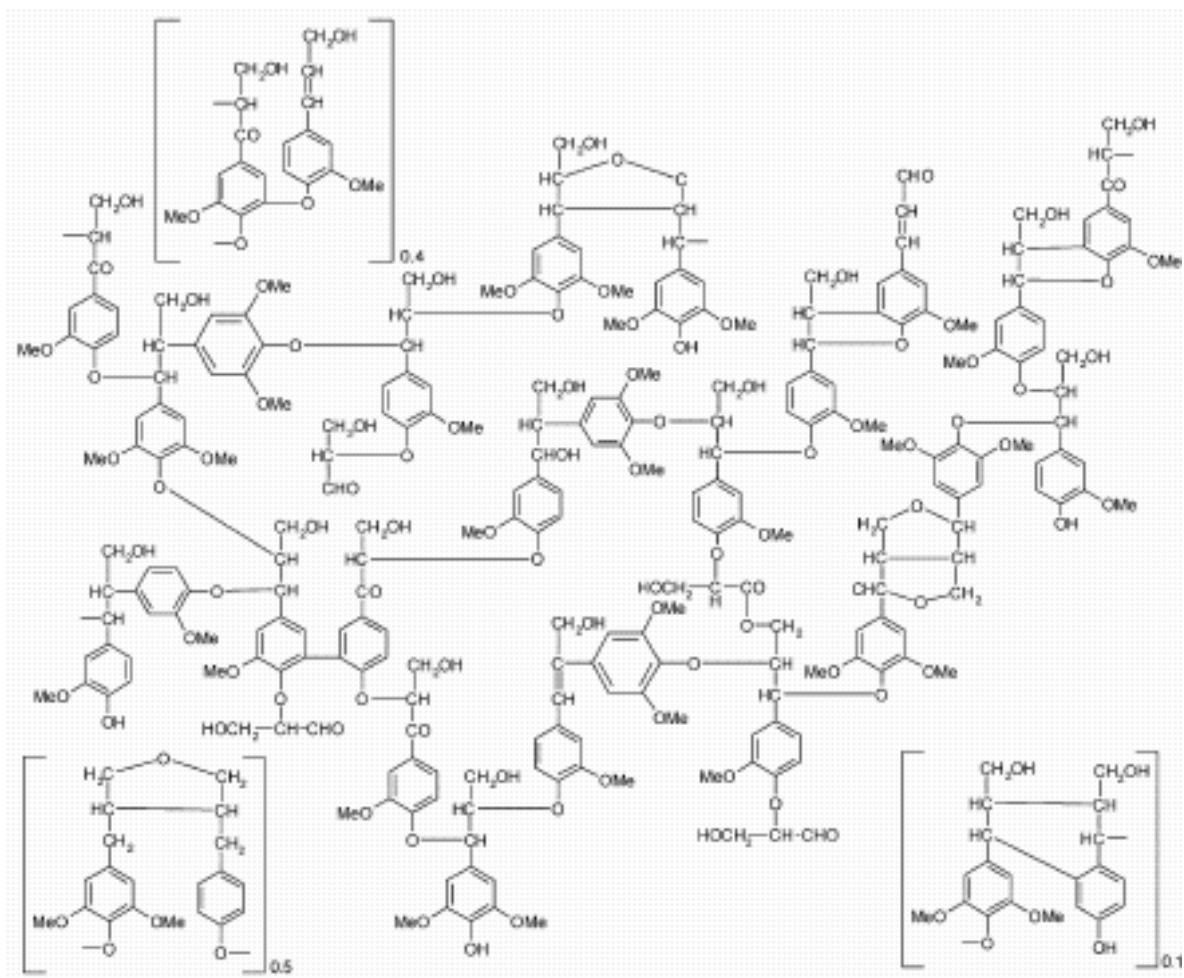


Figura 13: Estrutura proposta para lignina de faia³⁷

A primeira fórmula química para o sistema macromolecular foi proposta por Freudenberg em 1968. Atualmente, é aceito que a lignina é uma macromolécula presente na madeira na forma de uma rede polimérica tridimensional não cristalina³⁸, como exemplificado na figura 14.

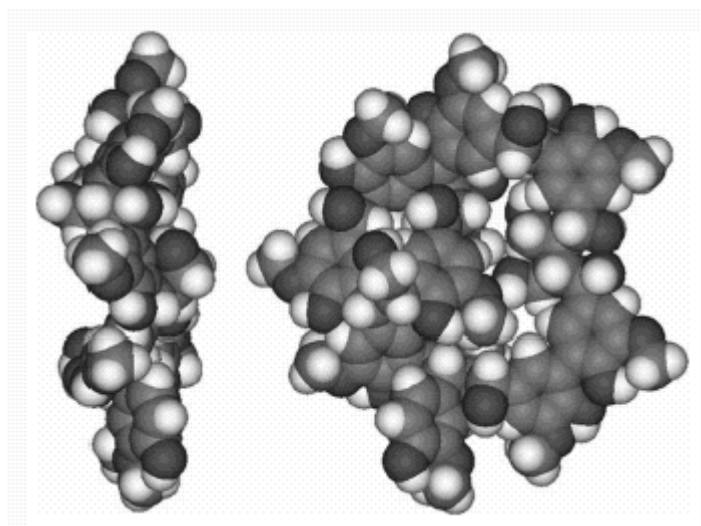


Figura 14: Modelo molecular da lignina com massa molar de 1692 g.mol⁻¹ contendo nove unidades guaiacila. Branco: H, cinza: C, preto: O . Geometria otimizada usando DS Viewer Pro 6.0 (Accelrys Software Inc.)³⁹

O espectro de FTIR da lignina (figura 15) mostra seus principais grupos constituintes, com seus respectivos números de onda mostrados na tabela 3.

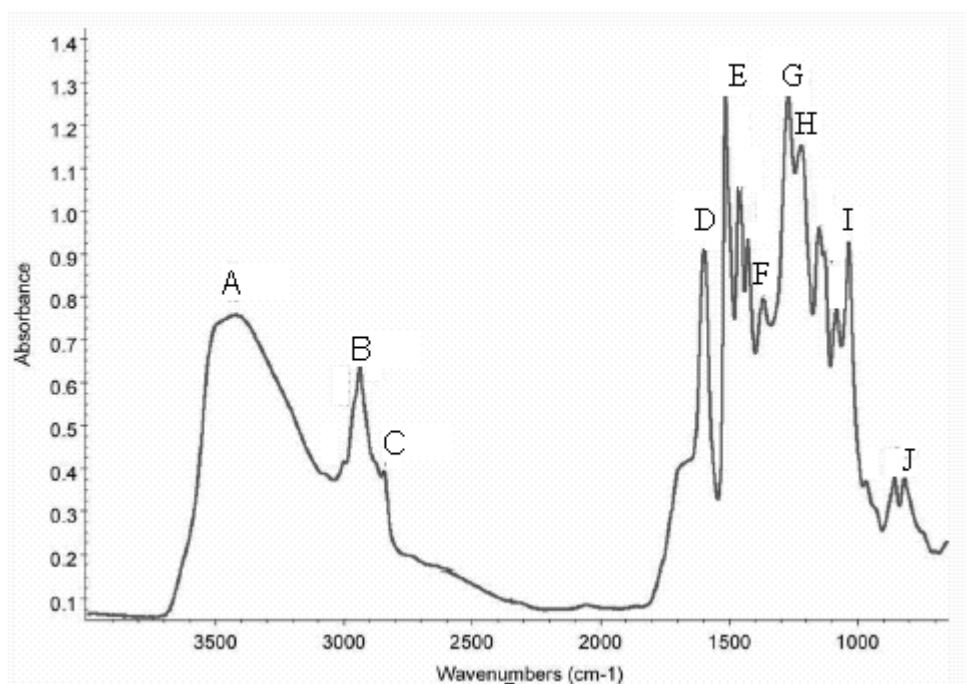


Figura 15: Espectro de FTIR da lignina de faia.⁴⁰

Tabela 3: Atribuição dos principais sinais de FTIR da lignina.^{41, 42}

Atribuição	Número de onda (cm⁻¹)
A)Estiramento de OH fenólico e alifático	3428
B)Estiramento C-H de CH ₂ e CH ₃	2923
C)Vibração do CH ₃ de metoxila	2845
D)Estiramento de C=O conjugada	1712
E)Vibração do anel aromático	1600; 1515; 1458
F)Vibração de unidades siringila	1325
G)Vibração de unidade guaiacila	1269
H)Estiramento de C-O fenólico + éter	1210
I)Estiramento de C-O alifático + éter	1020
J)Deformação fora do plano de CH de unidades siringila	827

A lignina é resistente à hidrólise e seu principal papel é de uma substância cimentante dos polissacarídeos da parede celular, tanto quimicamente como fisicamente, dando maior resistência mecânica aos vegetais bem como proteção contra agentes patógenos externos.

As ligninas podem ser classificadas em três grupos, sendo:

- ligninas de gimnospermas, formadas pela desidrogenação enzimática do álcool coniferílico;
- ligninas de angiospermas, formadas pela combinação dos álcoois coniferílico e sinapílico; e
- ligninas de gramíneas, formadas pela desidrogenação dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-coumarílico.

Os métodos de isolamento da lignina, descritos na literatura, de um modo geral, podem ser divididos entre aqueles que são baseados na hidrólise ou solubilização da celulose e hemicelulose por reagentes químicos, resultando na lignina como material insolúvel e aqueles baseados na dissolução ou remoção da lignina e subsequente tratamento da solução resultante, de onde o produto pode ser recuperado. O processo de isolamento pode ser executado usando energia química e/ou mecânica, embora o primeiro seja preferível por minimizar os danos as fibras lignocelulósicas. Os processos utilizados na

indústria de papel (polpação) usam ácidos, bases, solventes orgânicos ou agentes biológicos que atacam a lignina, causando sua degradação e dissolução, promovendo a separação da lignina das fibras de celulose.

A polpação alcalina é o método extensamente mais usado e tem duas variações, que são conhecidos por processo kraft e processo básico ou soda. O hidróxido de sódio é o principal reagente em ambos os casos, sendo que o processo kraft tem o sulfito de sódio como componente adicional.

A polpação ácida pelo método do sulfito usa uma combinação de dióxido de enxofre e água a alta temperatura e pressão. Entre os outros métodos existentes, nenhum tem importância suficiente para ser usado em escala comercial, até o presente momento, porém a extração de lignina usando solventes orgânicos pode ser usada, obtendo-se bons rendimentos e produtos minimamente modificados estruturalmente.⁴³

3.4.2 Usos da lignina

A lignina, no cenário mundial industrial, vem sendo usada quase que exclusivamente como fonte de energia a partir de sua queima. No entanto, muitos esforços têm sido realizados com o objetivo de se utilizar a lignina como material para indústrias químicas. Como consequência, a lignina e seus derivados têm sido usados na produção de resinas fenólicas; adesivos; estabilizante para plásticos e borrachas; compatibilizante em compósitos; agente de superfície ativa e precursor para carvão ativado e adsorvente. Vem também sendo usada como dispersante em herbicidas, argilas e pigmentos e como aditivo para concreto.^{44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51}

3.4.3 Degradação térmica da lignina

A degradação térmica da lignina se inicia em torno de 150-220°C, continua com alguns estágios entre 400-450°C, e é influenciada pelo tipo de lignina e modo de preparação. O biopolímero decompõe-se em três estágios que não são bem delimitados. O primeiro estágio (150-260°C) envolve a

quebra de ligações α e β -aril-álquil-éter, e reações de desidratação e descarboxilação. As ramificações alifáticas são separadas dos anéis aromáticos(260-290°C) e ligações C-C entre unidades estruturais da lignina são quebradas(290-400°C) . As principais dissociações ocorridas nos primeiros estágios da degradação térmica da lignina são mostradas na figura 16.

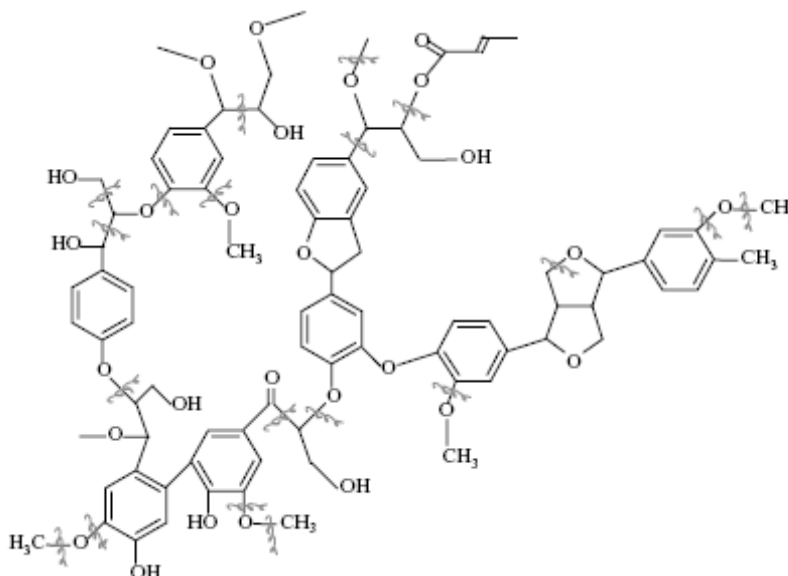


Figura 16: Algumas potenciais dissociações nos primeiros estágios da degradação térmica da lignina.⁵²

3.4.4 Degradação fotoquímica da lignina

Apesar de a lignina ser um polímero mais complexo que os demais polímeros, o mecanismo de reação fotoquímica ocorre de maneira similar aos outros polímeros.

Inicialmente, a absorção de luz provoca a excitação da molécula de lignina. A energia da excitação pode ser dissipada ou empregada numa reação fotoquímica. As reações envolvem uma série de intermediários radiculares que levam a uma série de mecanismos fotoquímicos de decomposição, substituição e polimerização.

Compostos que possuem ligações β -aril-éter são fotolizadas com maior facilidade por luz UV. O início da clivagem da ligação β -aril-éter é atribuída à excitação do grupo α -carbonila (Figura 17). O radical ceto ($C=O^*$) abstrai

hidrogênio ou se combina com radical hidroxila, formando uma α -cetona ou um α -cetol, respectivamente. ⁵³

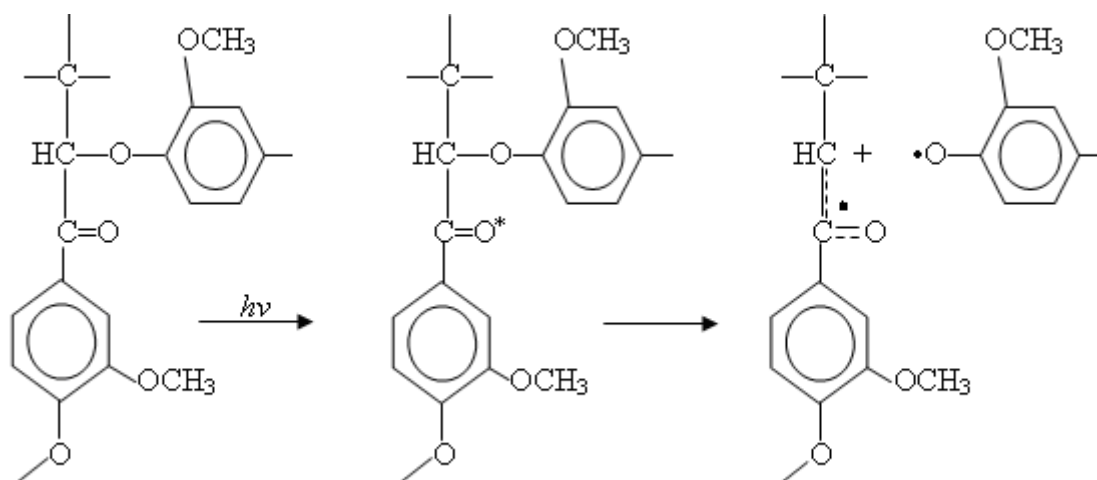


Figura 17: Clivagem da ligação β -aril éter sob a influência do grupo α -carbonila excitado.

3.5 Mistura de polímeros

Desde a pré-história os humanos já misturavam materiais, quando ligas de novos metais deram origem a outros materiais como bronze. A pesquisa contínua para obtenção de novos materiais, através de modificações de polímeros já conhecidos ou da mistura de polímeros, tem mostrado novas direções para a produção de materiais economicamente viáveis e que tenham novas propriedades, porém nem sempre essas misturas têm as características desejadas. A maioria dos pares de polímeros que são misturados não são termodinamicamente miscíveis e, assim, existem duas fases distintas na mistura, criando uma interface que resulta em baixo desempenho do sistema resultante,

Sistemas poliméricos de multicomponentes podem ser divididos em mistura de polímeros (blendas), copolímeros e compósitos. ⁵⁴

3.5.1 Blendas poliméricas

O estudo e a obtenção de blendas poliméricas é um método alternativo a modificação das propriedades de materiais poliméricos, que é um processo de elevados custos.⁵⁵

A combinação de polímeros sintéticos com polímeros naturais, como por exemplo, polissacarídeos, colágeno e lignina, entre outros, provê maneiras de reduzir custos e combinar propriedades adequadas a novos materiais. A alta tensão superficial e a perda de adesão interfacial combinada a altas viscosidades dos componentes são obstáculos na obtenção de graus de dispersão desejáveis em blendas de polímeros sintéticos/naturais. A associação desses polímeros através de blendas é um meio interessante para vencer os pontos fracos de polímeros naturais como as propriedades mecânicas pobres e a hidrofobicidade.⁵⁶

As blendas de polímeros miscíveis são materiais que podem apresentar propriedades mecânicas melhores que as de cada um dos polímeros componentes isolados. Entretanto, as blendas com muito baixa miscibilidade apresentam separação de fases e suas propriedades vão depender das propriedades de cada fase.⁵⁷

Devido às funções de proteção e de cimentação nos vegetais, às propriedades estruturais e macromoleculares e a disponibilidade, a lignina torna-se um componente atrativo em blendas poliméricas. Estudos de blendas contendo lignina, ou derivados, têm mostrado que, em muitos casos, as propriedades mecânicas e térmicas de materiais poliméricos são melhoradas com a adição da mesma.⁵⁸

3.5.2 Compatibilidade

O termo compatibilidade recebe várias interpretações na literatura. Alguns autores definem polímeros compatíveis como sendo aqueles que não exibem uma significativa separação de fases quando misturados, formando blendas. Outros autores afirmam que compatibilidade ocorre quando, a mistura de dois polímeros atinge determinadas propriedades físicas desejadas. Assim, a blenda é compatível desde que atinja uma propriedade útil na prática, caso

contrário tem-se uma blenda incompatível. Compatibilidade pode indicar que a mistura de polímeros tem uma melhoria das propriedades físicas, em comparação aos polímeros de partida.^{59, 60}

3.5.3 Obtenção de blendas poliméricas

Há uma variedade de técnicas experimentais que podem ser utilizadas para a preparação de blendas poliméricas, porém as mais usadas são o “casting” e a mistura física.

O método de preparação de blendas por *casting* consiste na evaporação do solvente de soluções dos polímeros, podendo levar à obtenção de filmes densos ou ainda porosos.

No método da mistura mecânica, os polímeros são misturados e então fundidos. O principal método de produção deste tipo de blendas utiliza extrusoras.⁶¹

3.6 Técnicas de análise de materiais poliméricos

Diversas técnicas são utilizadas para o estudo de polímeros. As mais comumente utilizadas são espectroscopias, análises térmicas e microscopias.

3.6.1 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica simples que permite medir a variação da massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo. As medidas são realizadas numa determinada atmosfera, geralmente gás nitrogênio (para condição de atmosfera inerte), ou em ar ou gás oxigênio (para uma atmosfera oxidante), onde a massa da amostra é monitorada por uma termobalança eletrônica altamente sensível. É utilizada para caracterizar a decomposição e estabilidade térmica dos materiais, bem como para examinar as cinéticas dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra.

As curvas são normalmente expressas em massa na ordenada e temperatura(T) ou tempo(t) na abcissa. Na termogravimetria dinâmica a amostra é submetida a uma variação constantes de temperatura registrando a massa durante todo o processo de aquecimento. Os resultados podem ser usados de forma quantitativa para relacionar com a formação de produtos voláteis quando se tem perda de massa ou com a incorporação de átomos ou moléculas (provenientes do gás de arraste) quando ocorre aumento de massa.

A Termogravimetria Derivada (DTG) é o método que fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura. A curva é chamada de “curva termogravimétrica derivada” ou DTG e através desta podemos obter os pontos de máxima velocidade de perda de massa. Como em qualquer técnica instrumental, na análise termogravimétrica são inúmeros fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais. Dentre as técnicas de análise térmica, a termogravimetria (TG) é a que apresenta maior número de variáveis, devido à natureza de variação de massa da amostra. Vários estudos têm discutido em detalhes as preocupações e cuidados que devem ser tomados na utilização da termobalança, bem como de muitas outras variáveis envolvidas na termogravimetria. Basicamente, os parâmetros que influenciam estes resultados são atribuídos a fatores instrumentais e relacionados com as características da amostra. Os fatores instrumentais (da termobalança) são devidos à taxa de aquecimento, atmosfera do forno, composição do porta-amostra, enquanto as características da amostra são devidas à quantidade (massa) de amostra, solubilidade dos gases libertos na amostra, natureza da amostra, granulometria e condutividade térmica.⁶²

3.6.1.1 Simulação das curvas de TG

Uma interessante possibilidade de analisar curvas TG de blendas é por comparação com a curva simulada teoricamente. A partir das curvas TG dos polímeros puros é feito o ajuste matemático (combinação linear) somando estes na proporção em que os polímeros se encontram na blenda. As

diferenças entre as curvas TG podem indicar uma contribuição para a estabilidade térmica das misturas, em relação aos polímeros puros.^{63, 64, 65}

3.6.1.2 Cinética de reação

A investigação da cinética de uma reação é atualmente uma das principais aplicações das análises térmicas. Conhecer parâmetros como a velocidade da reação e/ou energia de ativação são algumas chaves na determinação do mecanismo de uma reação na fase sólida, como por exemplo a decomposição ou pirólise de polímeros. O progresso da reação é normalmente seguido por mudanças na fração de reagente (α). A velocidade da reação pode ser descrita por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \quad (1)$$

Onde t é o tempo, $k(T)$ é a constante da velocidade na temperatura absoluta T e $f(\alpha)$ é uma função matemática chamada de modelo da reação, que descreve a dependência da velocidade da reação com a extensão da reação, α .

A dependência da velocidade da reação com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius. A velocidade de uma reação no estado sólido geralmente é descrita por

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT} f(\alpha) \quad (2)$$

onde A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases.

A expressão anterior pode ser transformada em uma expressão de velocidade não-isotérmica descrevendo a velocidade da reação como uma função da temperatura a uma taxa de aquecimento constante, $\beta=dt/dT$:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} f(\alpha) \quad (3)$$

Análises cinéticas podem resultar em descrições cinéticas adequadas do processo em termos do modelo da reação e dos parâmetros de Arrhenius. Esses três componentes ($f(\alpha)$, E , e A) são chamados de triplete cinético.

Existem muitos métodos para análise de dados cinéticos de reações no estado sólido. Esses métodos podem ser classificados de acordo com as condições experimentais e a análise matemática realizada. Experimentalmente, pode ser aplicados métodos isotérmicos e não-isotérmicos. As aproximações matemáticas aplicadas podem se dividir em modelos pré-definidos e sem modelos definidos.

Vyazovkin desenvolveu um método isoconversional pelo qual tanto reações simples quanto complexas podem ser avaliadas.

Reordenando a equação (3) e integrando entre os limites $\alpha=0$ e $\alpha=\alpha$ e os correspondentes de temperatura $T=T_0$ e $T=T$, temos:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (4)$$

Quando se cumpre $E/2RT \gg 1$, a eq.(4) pode ser aproximada para:

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (5)$$

Substituindo-se a integral da temperatura e aplicando-se logaritmo, temos:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_{\alpha} g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{R} \frac{1}{T_{\alpha}} \quad (6)$$

Para aplicar o método de Vyazovkin, é necessário obter a curva TG a pelo menos três taxas de aquecimento (β). Para cada taxa de conversão (α), plota-se $\ln(\beta/T_{\alpha}^2)$ contra $1/T_{\alpha}$, obtendo-se uma linha reta com inclinação $-E_{\alpha}/R$, e a energia de ativação pode ser obtida em função da taxa de conversão. Este método fornece resultados mais precisos do que os modelos pré-definidos, já que os modelos conhecidos representam corretamente a realidade em apenas alguns casos. ^{66, 67}

3.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

É uma análise onde a diferença entre o fluxo de calor de uma amostra e de uma referência é monitorada com a variação do tempo ou temperatura enquanto as temperaturas da amostra e referência são submetidas a uma variação pré-definida.

As medidas de DSC fornecem informações de efeitos térmicos como fusão, transições sólido-sólido, capacidade calorífica e reação química. A partir de uma análise de DSC é possível identificar ainda interações de misturas, como no caso de blendas poliméricas, onde um gráfico de DSC desse material apresentará picos de variação de entalpia diferentes das apresentadas pelas substâncias puras envolvidas.⁶⁸

3.6.2.1 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a principal temperatura de transição encontrada em polímeros amorfos. É uma transição de segunda ordem caracterizada por uma mudança no coeficiente de expansão térmica e na capacidade calorífica. Na T_g há um aumento na mobilidade de segmentos de cadeias de polímeros amorfos ou semicristalinos. Esta transição provoca mudanças em algumas propriedades físicas do polímero, como: densidade, calor específico, módulos mecânicos, etc. A T_g é o critério mais utilizado para avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas. Em uma mistura binária miscível, onde não existe separação de fases, os polímeros se tornam interdispersos formando uma fase homogênea e apresentando uma única T_g ; isto não ocorre em misturas poliméricas imiscíveis onde há o aparecimento de duas T_g s diferentes com valores próximos aos das T_g s dos polímeros puros. O critério se baseia na premissa de que o aparecimento de uma única T_g indica uniformidade em escala molecular.⁶⁹

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento que permite observar a área da superfície de um substrato dentro de uma escala de 1cm^2 a $1\ \mu\text{m}^2$. Isto corresponde a uma ampliação de 10 a 100.000 vezes. Com o auxílio do microscópio eletrônico, por exemplo, é possível observar uma superfície rugosa através do contraste de relevo, as diferentes fases na região estudada e estimar o tamanho das mesmas; portanto a MEV permite observar e caracterizar materiais heterogêneos.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico consiste no bombardeamento de elétrons sobre a amostra, por meio de um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. O feixe de varredura interage com a região da amostra até certa profundidade, que pode variar dependendo da natureza da amostra, gerando os sinais que são detectados por elétrons retroespalhados ou por elétrons secundários, e utilizados para a formação da imagem no plano xy. Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.⁷⁰

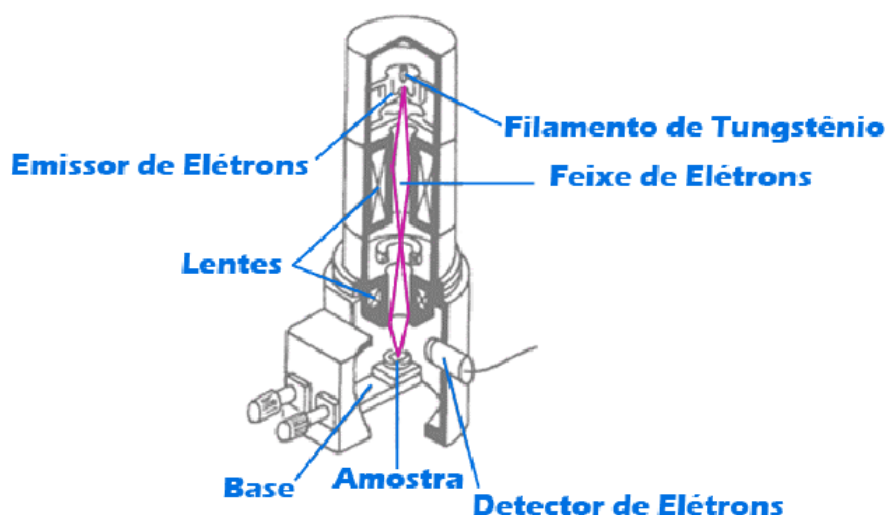


Figura 18: Esquema de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura.

3.6.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Uma das técnicas que possibilita observar a rugosidade e a superfície da amostra, mesmo em pequenas áreas, assim como topografias tridimensionais com alta resolução lateral e vertical é a técnica de AFM.

As medidas são realizadas por meio de interações entre uma ponta de contato e a superfície a ser analisada. Tais interações se dão a partir de forças eletrostáticas, magnéticas e de atrito. O princípio da técnica é simples: uma ponta ultrafina (sonda ou agulha), que pode ser de silício, nitreto de silício ou diamante, interage com a amostra fazendo uma varredura nos eixos x, y e z. A haste que suporta a sonda sofrerá uma deflexão durante o deslizamento sobre a amostra, sendo forçada para cima e para baixo sobre as rugosidades da superfície da amostra, que será detectada eletricamente ou através da deflexão de laser. A formação da imagem é processada pelo software, que acompanha os equipamentos comerciais, a partir da varredura da superfície. Os modos de operação mais comuns são chamados modo contato, não contato ou contato intermitente. O último modo é o mais utilizado no estudo da morfologia de materiais poliméricos, no qual consiste na oscilação vertical da haste que suporta a sonda sobre a amostra fazendo com que o mesmo fique tocando a superfície com amplitude e frequência de oscilação bem definidas.⁷¹

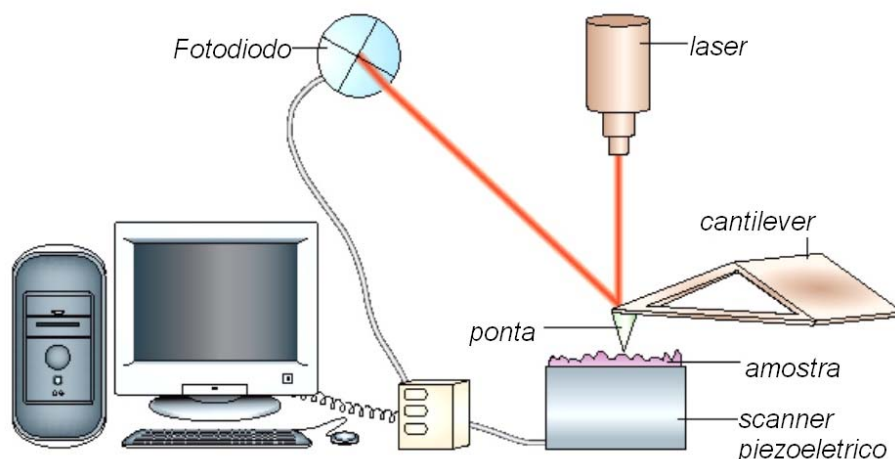


Figura 19: Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.

3.6.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica comumente utilizada na caracterização de polímeros e blendas poliméricas. A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho médio está no intervalo de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

O espectro infravermelho é originário das vibrações dos átomos de uma molécula. As frequências das vibrações observadas no espectro podem ser relacionadas com os grupos funcionais presentes na molécula, tornando a técnica bastante útil na identificação de substâncias. A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência do seu movimento vibracional ou rotacional. Nestas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros de absorção.

Os equipamentos atuais de FTIR são basicamente constituídos pela fonte, interferômetro, amostra e detector. Uma das características dos equipamentos FTIR é que a medida é extremamente rápida, já que ocorre em todos os comprimentos de onda simultaneamente e o cálculo da transformada é realizado por modernos e velozes processadores.⁷²

3.6.6 Medida de ângulo de contato

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida plana, ela se espalha ou não, dependendo da natureza do sólido e do líquido. Um líquido que não se espalha completamente formará uma gota, que terá certo ângulo de contato com a superfície sólida. O ângulo de contato (θ) é o ângulo medido no líquido, formado entre a superfície sólida e a tangente a superfície do líquido que passa pelo ponto de encontro das três fases, como mostrado na figura 20.

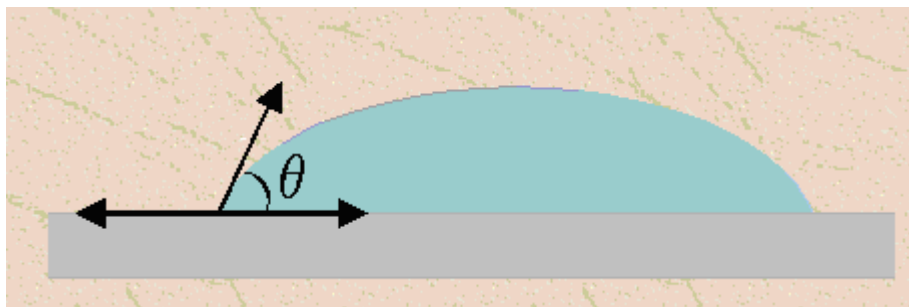


Figura 20: Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.

Supondo que as diversas forças superficiais podem ser representadas por tensões superficiais, atuando na direção das superfícies, podemos equacionar os componentes horizontais destas tensões pela equação de Young:

$$\gamma_{S/Ar} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/Ar} \cos \theta \quad (7)$$

onde $\gamma_{S/Ar}$: tensão superficial entre sólido e ar

$\gamma_{S/L}$: tensão superficial entre sólido e líquido

$\gamma_{L/Ar}$: tensão superficial entre líquido e ar

θ : ângulo de contato

Combinando a equação de Young com a equação do trabalho de adesão, ou seja:

$$W_{S/L} = \gamma_{S/Ar} + \gamma_{L/Ar} - \gamma_{S/L} \quad (8)$$

onde $W_{S/L}$: trabalho de adesão entre sólido e líquido

temos:

$$W_{S/L} = \gamma_{L/Ar} (1 + \cos \theta) \quad (9)$$

que é a equação de Dupré.

O sólido se mostrará completamente umedecido pelo líquido quando o ângulo de contato for nulo, e somente parcialmente umedecido se o ângulo de contato tiver um valor finito. A ausência completa de umedecimento implicaria num ângulo de contato de 180° , não sendo válida para a equação de Young.

Isto constitui uma situação impossível, já que ela requer $W_{s/L}=0$ ou $\gamma_{L/Ar} = \infty$, não havendo assim gasto de energia de Gibbs, que depende do trabalho de adesão W para separar o sólido e o líquido.

Superfícies sólidas podem apresentar alto grau de heterogeneidade e mesmo depois de cuidadoso polimento elas apresentam ondulações e depressões. Qualquer propriedade de uma superfície sólida determinada experimentalmente esta sujeita a variações, resultado de diferenças inevitáveis entre as amostras.

A rugosidade da superfície tem o efeito de alterar o ângulo de contato pois o líquido penetrará nos espaços vazios, formando uma superfície plana que não pertence efetivamente ao sólido, mas também ao líquido; como θ entre líquido e líquido é 0, o valor de θ deve diminuir. Por outro lado, se θ for maior que 90° , o líquido não tenderá a penetrar pelos espaços vazios do sólido, portanto pode ser considerado como um líquido situado em uma superfície plana, pertencente ao sólido e ao ar.⁷³

3.7 Planejamento fatorial fracionário

Ao desenvolver uma investigação científica, frequentemente se depara com a necessidade de utilizar modelos empíricos, ou seja, modelos que procuram descrever, com base em evidências experimentais, o comportamento do processo estudado em determinada região de interesse. Isto ocorre pela falta de modelos mecânicos que permitam estimar as respostas de interesse por meio dos parâmetros, ou seja, modelos baseados em leis globais, os quais aplicados ao problema em questão e equacionado, permitem calcular as respostas.

Para atingir o objetivo usando modelagem empírica é fundamental fazer um planejamento de experimento e para isso deve-se ter objetivos bem definidos, ou seja, saber exatamente o que se procura. Uma sequência adequada para o desenvolvimento de modelos empíricos seria: triagem das variáveis e avaliação da influência das variáveis nas respostas, através do planejamento fatorial e construção de modelos empíricos.⁷⁴

Porém, dependendo do número de variáveis presentes no sistema, o planejamento fatorial completo pode se tornar inadequado, devido ao grande número de experimentos que necessitará. Para isso, podemos recorrer ao planejamento fatorial fracionário, onde utilizando as mesmas variáveis, restringimos os experimentos a um número relativamente menor. Este tipo de planejamento é um método para simplificar o processo de identificação das variáveis que mais influenciam no experimento. Ele reduz o número de experimentos necessários para identificar as variáveis críticas de processo, de maneira estatisticamente significativa. Dessa maneira podemos determinar quais fatores são significativos e determinar equações matemáticas que dão o modelo pelo qual as variáveis significativas influenciam em determinada resposta.⁷⁵

3.7.1 Princípios básicos do planejamento fatorial

Para a realização de um planejamento fatorial, inicialmente é selecionado o que se deseja estudar, como por exemplo a estabilidade térmica ou temperaturas em que ocorrem certas reações químicas. A esses fatores que se deseja conhecer, chamamos respostas. As respostas por sua vez, poderão variar com a mudança da atmosfera, dos reagentes, por exemplo. Temos então os fatores ou variáveis, que são os itens que contribuem para a mudança da resposta. Para o planejamento, teremos diferentes níveis para cada fator, ou seja, as alterações aplicadas aos fatores para buscar as mudanças das variáveis. Esses níveis podem ser tanto qualitativos, como no caso da atmosfera (ar sintético ou nitrogênio, por exemplo) ou quantitativos, como a quantidade de catalisador em uma reação. As diferenças observadas na respostas com a mudança dos níveis das variáveis são chamados efeitos. Podemos exemplificar com a mudança na temperatura em que tal reação ocorre (efeito sobre a resposta) com a adição de mais catalisador (mudança de nível da variável).⁷⁶

Para realizar um planejamento fatorial, é necessário que se fixe um número de níveis para cada fator que se deseja estudar e em seguida se realize os experimentos necessários para que todas as combinações entre as variáveis sejam estudadas. O número de experimento para um planejamento

fatorial é calculado com base no número de variáveis (f) e níveis (n), onde serão necessários n^f experimentos. Para planejamentos com muitas variáveis, o número de experimentos necessários poderia se tornar muito alto, e para isso, podemos usar o planejamento fatorial fracionário, onde se usa determinada combinação dos níveis das variáveis, necessitando assim de apenas uma fração do número de experimentos do planejamento completo. O objetivo do planejamento fatorial é definir qual o efeito de cada fator nos níveis estipulados sobre as respostas. Os efeitos principais avaliam a resposta em função de cada fator em particular, e os efeitos de interação avaliam a resposta em função da ação de dois ou mais fatores que agem sinergicamente no sistema.⁷⁷

Toda operação estatística envolve um erro, intrínseco do método ou derivado de problemas que possam ter ocorrido na execução do trabalho. A validação de um planejamento estatístico deve levar em conta o erro existente no sistema, por este motivo, utiliza-se a análise de variância (ANOVA) para resumir os dados da análise estatística de um sistema, mostrando a contribuição de cada parâmetro estudado na composição dos erros.⁷⁸

Utiliza-se a ANOVA para verificação das fontes de variação de cada variável em relação à variação total ou ainda avaliar uma equação de regressão através da variação devida à regressão matemática e ao erro ou desvio. A variação total dos dados é chamada de Soma Quadrática e está associada a N-1 graus de liberdade, onde N é o número de experimentos realizados. A Soma Quadrática compreende duas parcelas: uma devida à regressão (variação da equação ajustada), que tem p-1 graus de liberdade (p=número de parâmetros da equação ajustada) e outra devida aos resíduos (variação não explicada pelo modelo) a quem estão associados N-p graus de liberdade.⁷⁹

Para analisarmos se o resultado obtido é estatisticamente significativo, ou seja, se representa confiavelmente as variáveis da amostra, usa-se uma medida padrão chamada nível-p, que representa a probabilidade de erro envolvida em aceitar o resultado observado como válido. Resultados que atingem nível-p < 0,05 são considerados estatisticamente significantes, e representam uma probabilidade de erro de no máximo 5%.⁸⁰

Outro parâmetro muito utilizado na determinação da significância de efeitos e/ou equação é a distribuição F, que apresenta valores tabelados segundo o número de graus de liberdade e do nível de significância do teste. Se a variabilidade do processo explicada pela equação não é maior que a variabilidade não explicada ou devida ao erro experimental, então a estatística F segue uma distribuição normal que é relacionada à soma quadrática da regressão e do erro. De posse do valor de F calculado, compara-se este com o valor tabelado. Se o valor calculado (F_c) é maior que o tabelado (F_t), considera-se o resultado significativo.⁸¹

Uma das maneiras de representar os resultados de um planejamento estatístico é a equação de regressão. Ela é o instrumento utilizado para ajustar e prever valores das propriedades estudadas em função das variáveis utilizadas. Para validar a equação de regressão e a análise de variância, é efetuada a análise dos resíduos, que mostrará se o erro experimental tem distribuição normal. A condição de normalidade será satisfeita se os pontos correspondentes aos valores centrais estiverem localizados ao longo de uma linha reta, aproximadamente. Pode-se também utilizar o gráfico da distribuição normal dos efeitos, que mostrará que os pontos distantes da reta representam os valores significativos.⁸²

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

- Bagaço de cana de açúcar fornecido pela Usina Santa Terezinha de Iguatemi-PR
- Poli(acetato de vinila) Mw: 113.000, Aldrich
- Solventes: ácido clorídrico 37%, Nuclear; ácido fórmico 89%, Nuclear; acetona P.A., Nuclear; água destilada; álcool etílico P.A., Aldrich; n-hexano P.A., Aldrich.

4.2 Equipamentos

- Agitador magnético acoplado com aquecimento elétrico.
- Balança analítica Scientech AS120, precisão 0,0001g - Tecnal.
- Calorímetro Diferencial de Varredura (SHIMADZU DSC 50).
- Espectrômetro de infravermelho (FTIR - BOMEM-100).
- Estufa Fabbe.
- Extrator Soxhlet.
- Lâmpada de vapor de mercúrio, 125W, modelo HQ – Osram, sem o bulbo, fluência de $48 \text{ mJ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ na superfície do filme.
- Manta de aquecimento (QUIMIS 321-15)
- Termobalança (SHIMADZU TGA-50).
- Microscópio Eletrônico de Varredura (SHIMADZU SS-550 SUPERSCAN)
- Microscópio de Força Atômica (SHIMADZU SPM-9500 J3)
- Equipamento para medida de ângulo de contato (TANTEC CAM-MICRO)

4.3 Procedimentos

4.3.1 Extração da lignina de bagaço de cana

O bagaço de cana de açúcar fornecido pela Usina Santa Terezinha de Iguatemi, município de Maringá-PR, foi lavado, seco a temperatura ambiente e moído.

Em um extrator soxhlet foram colocados 65g de bagaço de cana moído e extraídos com os solventes n-hexano, etanol e água destilada seqüencialmente. O bagaço de cana extraído foi seco em estufa a 60°C. A este sólido foi adicionado solução aquosa 80% de ácido fórmico e 1% de HCl como catalisador (115mL de solução para cada 10 g de bagaço). Esta dispersão foi mantida na temperatura de ebulição por 3 horas em balão com condensador para a extração da lignina, e logo filtrada. A solução foi evaporada em rota-evaporador até obter-se um licor viscoso. O licor foi gotejado em 2 L de água destilada para precipitação da lignina e o sistema mantido em repouso por 24 horas. A lignina foi então separada por decantação/centrifugação e seca em

estufa a 60°C por 24 horas, obtendo-se 3% de rendimento de lignina em relação a massa inicial de bagaço.

4.3.2 Fracionamento da lignina

A lignina obtida na etapa anterior foi macerada e levada ao extrator soxhlet com acetona como solvente, onde foi mantido extraindo-se a fração solúvel em acetona. A solução coletada no balão foi evaporada e obteve-se a fração de lignina fórmica de bagaço de cana solúvel em acetona (FLBC).

4.3.3 Preparação dos filmes

Foram preparadas soluções de PVAc e FLBC, separadamente, com concentração 7,2g/L, utilizando-se acetona como solvente. Para preparar os filmes foram colocados 10 mL da solução PVAc ou FLBC/PVAc, nas proporções 5/95, 10/90 e 15/85 em massa de sólido, em uma placa de teflon de área 28,3cm². O solvente foi então evaporado a 70°C.

4.3.4 Irradiação dos filmes com luz ultravioleta

Os filmes foram irradiados com luz ultravioleta por 96 horas por uma lâmpada de vapor de mercúrio posicionada a 17 cm da amostra.

4.4 Análises dos Materiais Poliméricos

Para a análise das propriedades química, físicas e morfológicas dos materiais poliméricos, foram utilizadas as seguintes técnicas:

4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - (DSC)

Para as análises de DSC foram utilizadas porta amostras de alumínio e aproximadamente 6 mg de amostra. As amostras foram submetidas a um intervalo de aquecimento da temperatura ambiente até 500° C, com uma taxa de aquecimento (β) de 10° C/min e fluxo de nitrogênio de 20mL/min.

4.4.2 Análise Termogravimétrica - (TGA)

Aproximadamente 6 mg de amostra foram colocadas em um porta amostra de platina. Cada amostra foi submetida a um aquecimento desde temperatura ambiente até 1000° C, em atmosfera de nitrogênio ou ar sintético com fluxo de 20 ou 50 mL/min, operando em um modo dinâmico com β igual a 2,5; 5; 10 e 20° C/min.

4.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - (FTIR)

Nestas análises, foram utilizados os próprios filmes em pastilhas de KBr contendo 1% de amostra, com resolução de 4 cm⁻¹ e 21 scans/min.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)

As micrografias foram obtidas utilizando os filmes de PVAc puro e FLBC/PVAc irradiados por 0 e 96 horas. As amostras foram cobertas com ouro e foram feitas microscopias da superfície dos filmes com ampliação de 1000 vezes e área de 10 μ m, operando a 10kV.

4.4.5 Microscopia de Força Atômica – (AFM)

As imagens da superfície dos filmes foram obtidas em modo dinâmico com sondas piramidais de silício *nanosensors*.

4.4.6 Medidas de Ângulo de Contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas com amostras para verificar alterações na tensão superficial do material, utilizando gotas sésseis de 1 μ L de água destilada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A existência de possíveis interações entre os polímeros puros (PVAc e FLBC) na blenda, bem como o comportamento dos filmes de PVAc puro e FLBC/PVAc frente à irradiação com luz UV foram avaliados através da análise de FTIR.

Os espectros de FTIR das blendas contendo diferentes frações de FLBC foram comparados para avaliar a influência da quantidade de lignina na blenda e as características desta.

O espectro de FTIR da FLBC é mostrado na figura 21, onde podemos observar as bandas características do espectro da lignina, como a banda relativa ao estiramento da carbonila em 1712 cm^{-1} , ao estiramento da hidroxila em 3428 cm^{-1} e às vibrações dos anéis aromáticos em 1600 , 1515 e 1458 cm^{-1} .

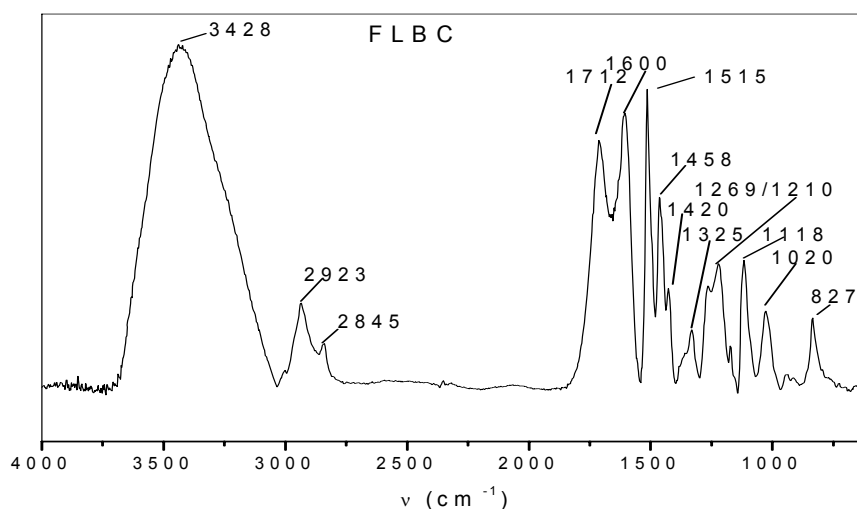


Figura 21: Espectro de FTIR da FLBC

A figura 22 mostra os espectros de FTIR do PVAc e blendas FLBC/PVAc. Uma grande banda ocorre na região entre $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. No espectro de PVAc puro, ela é relativa ao harmônico da vibração da carbonila, que ocorre em aproximadamente 1740 cm^{-1} .⁸³ Do mesmo modo, existe uma banda importante entre 3600 e 3300 cm^{-1} para as blendas. Neste caso, existe a

sobreposição ao estiramento de OH fenólico e alifático, presente nas cadeias de FLBC. Assim, pode ser observado que a presença de FLBC ocasiona uma alteração nesta região do espectro. Do mesmo modo aparece na região de 1315 cm^{-1} uma pequena banda devido ao estiramento de ligações C-O das unidades siringila, presentes na lignina.

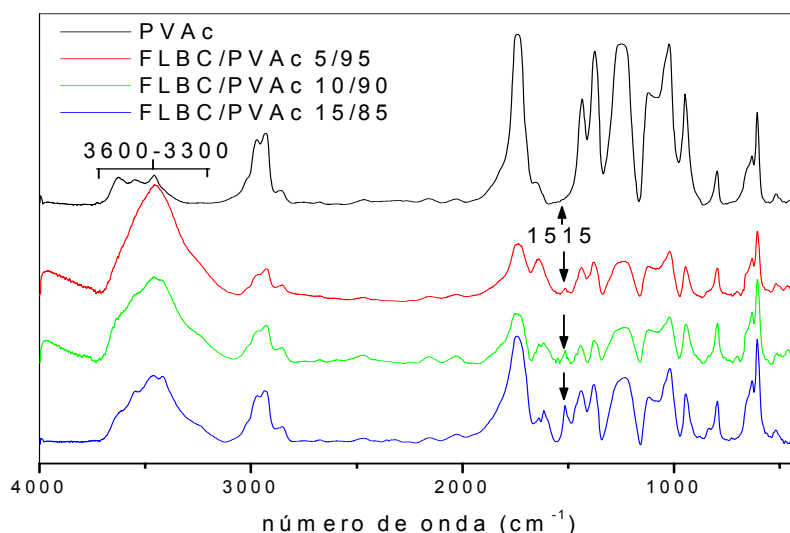


Figura 22: Espectro de FTIR das blendas FLBC/PVAc não irradiadas.

Para avaliar a ocorrência de interações entre os polímeros, as razões entre as áreas das principais bandas e a área total do espectro foram determinadas. Os resultados são apresentados na tabela 4. A razão A_{3450}/A_{total} apresentou valores superiores nas blendas contendo lignina. Isso é decorrente da presença da hidroxila das cadeias de FLBC. A relação da banda em 1515 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações C-C dos anéis aromáticos da lignina, tem sua razão aumentada conforme aumenta a fração de lignina na blenda. A razão A_{1370}/A_{total} , relacionada à banda de deformação assimétrica do CH_3 do PVAc, apresenta maiores valores para o PVAc puro do que na presença de FLBC. Também há a diminuição da razão A_{1230}/A_{total} , relacionada ao estiramento simétrico das ligações C-O-C, assim como da A_{1128}/A_{total} , relacionada a vibrações da ligação C-O do PVAc.

A blenda contendo 10% de lignina apresenta razões maiores em algumas bandas, como por exemplo, A_{3000}/A_{total} e A_{946}/A_{total} . Esta blenda

apresenta características diferenciadas também nas análises de DSC e TGA. Estes fatos sugerem que nessas proporções haja diferentes níveis de interações entre as cadeias de PVAc e FLBC.

Tabela 4: Razões entre área das bandas e área total dos espectros para o PVAc puro e blendas FLBC/PVAc não irradiados.

$A_{\text{banda}}/A_{\text{total}} \cdot 10^3$	Amostra			
	PVAc	FLBC/PVAc	FLBC/PVAc	FLBC/PVAc
		5/95	10/90	15/85
$A_{3450}/A_{\text{total}}$	43,6	448,7	404,9	457,4
$A_{3000}/A_{\text{total}}$	52,1	36,9	67,8	29,7
$A_{1740}/A_{\text{total}}$	80,2	39,6	81,7	48,7
$A_{1630}/A_{\text{total}}$	1,7	15,7	18,3	18,5
$A_{1515}/A_{\text{total}}$	0	1,3	4,8	4,9
$A_{1436}/A_{\text{total}}$	11,2	7,8	10,3	9,5
$A_{1370}/A_{\text{total}}$	26,3	12,6	10,7	12,6
$A_{1230}/A_{\text{total}}$	92,5	53,6	59,3	51,0
$A_{1128}/A_{\text{total}}$	19,3	9,32	13,2	11,0
$A_{1020}/A_{\text{total}}$	24,1	24,2	22,7	17,8
A_{946}/A_{total}	15,7	14,4	22,9	16,0
A_{796}/A_{total}	5,3	12,8	20,4	14,7
A_{605}/A_{total}	26,0	41,1	65,0	45,9

A figura 23 mostra os espectros de FTIR do PVAc puro e das blendas FLBC/PVAc após 96 horas de irradiação por luz ultravioleta.

Os espectros de FTIR do PVAc puro sem irradiar e irradiados por 96 horas, apresentados nas figuras 22 e 23, apresentam algumas mudanças na intensidade de algumas bandas de absorção localizadas entre 1740 e 750cm^{-1} , como por exemplo as bandas relacionadas a vibrações de C=O, C-O-C e C-O, e estiramento de H-C de insaturações decorrentes da degradação fotoquímica. Há um aumento significativo da razão entre a área da banda em 750cm^{-1} / área total do espectro, indicando aumento da proporção de ligações C=C. Semelhantemente, a relação de área da banda em 968cm^{-1} / área total do

espectro aumenta evidenciando mudanças na estrutura do polímero, possivelmente com formação de C=C, devido à liberação de grupos acetato⁸⁴.

O aumento da razão da banda em 1740 cm^{-1} , relacionadas a carbonila, apesar da perda de grupos acetato, pode estar relacionado com a produção de carbonila através de uma reação entre grupos acetato e ácido acético liberado por eliminação, seguida pela migração da dupla ligação produzida na reação de eliminação, resultando numa carbonila na cadeia do polímero.⁸⁵

A principal diferença entre as blendas antes e após a irradiação UV é o desaparecimento da banda entre $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, referente à hidroxila fenólica e alifática da lignina. Nessa região, a banda do harmônico da carbonila continua presente, assim como no PVAc puro. Assim como nas blendas não irradiadas, com a incorporação de FLBC, ocorre o surgimento de uma pequena banda em 1515 cm^{-1} , relativa ao estiramento das ligações C-C dos anéis aromáticos da lignina.

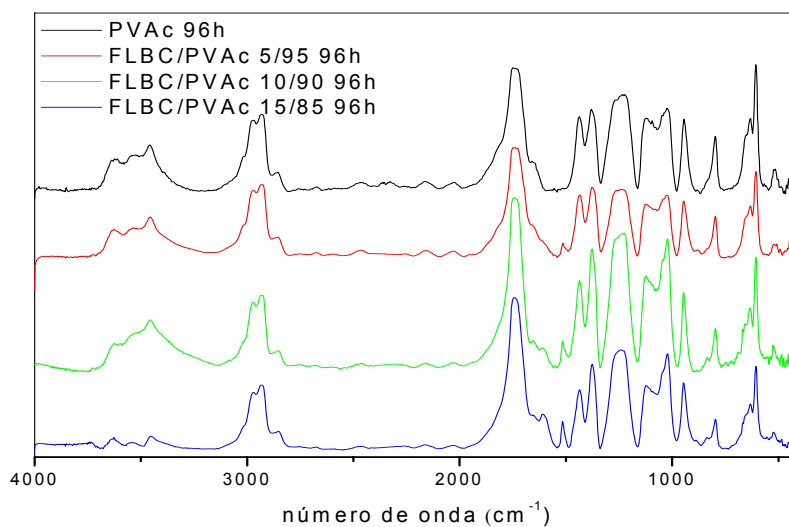


Figura 23: Espectro de FTIR das blendas FLBC/PVAc irradiadas por 96 horas.

As razões entre a área das bandas e a área total dos espectros das amostras irradiadas são mostradas na tabela 5. A razão A_{3450}/A_{total} apresenta valores semelhantes nas amostras de PVAc puro e com 5% e 10% de lignina, e apresenta uma diminuição na amostra com 15% de lignina, diferentemente das amostras não irradiadas, que apresentam um aumento na fração de hidroxilas com a incorporação de lignina ao filme, indicando que as amostras irradiadas

apresentam comportamento diferentes das amostras não irradiadas, possivelmente devido a reações ocorridas na lignina tais como esterificação e transesterificação, como por exemplo:



Tabela 5: Razões entre área das bandas e área total dos espectros para o PVAc puro e blendas FLBC/PVAc irradiados por 96 horas por luz UV.

$A_{\text{banda}}/A_{\text{total}} \cdot 10^3$	Amostras irradiadas durante 96 horas por luz UV			
	PVAc	FLBC/PVAc	FLBC/PVAc	FLBC/PVAc
		5/95	10/90	15/85
$A_{3450}/A_{\text{total}}$	135,5	135,3	138,1	96,8
$A_{3000}/A_{\text{total}}$	88,5	132,0	91,3	76,2
$A_{1740}/A_{\text{total}}$	134,2	116,4	156,7	203,4
$A_{1630}/A_{\text{total}}$	3,9	0	0	0
$A_{1515}/A_{\text{total}}$	0	3,1	4,7	8,2
$A_{1436}/A_{\text{total}}$	19,6	19,9	21,8	25,5
$A_{1370}/A_{\text{total}}$	32,2	30,2	41,0	43,1
$A_{1230}/A_{\text{total}}$	139,4	104,5	152,9	169,4
$A_{1128}/A_{\text{total}}$	31,1	24,1	27,9	31,6
$A_{1020}/A_{\text{total}}$	34,3	26,9	43,3	46,4
A_{946}/A_{total}	34,3	26,7	27,8	29,8
A_{796}/A_{total}	20,3	17,9	11,5	16,1
A_{605}/A_{total}	84,7	63,9	47,3	54,2

Aplicando a regra aditiva $E = x_1E_1 + x_2E_2$, onde x_n é a fração dos polímeros puros em massa e E_n é a absorvância dos polímeros puros) para espectros de FTIR dos polímeros puros é possível obter espectros simulados de misturas desses polímeros. Comparando o espectro simulado ao obtido experimentalmente, é possível analisar se esses componentes atuam como fases independentes ou se ocorrem interações entre eles.⁸⁶

Para analisar possíveis interações intermoleculares entre cadeias de PVAc e FLBC, os espectros de PVAc e FLBC puros obtidos experimentalmente foram comparados com espectros simulados.

Os espectros de FTIR experimentais das blendas contendo 5, 10 e 15% de FLBC e seus correspondentes simulados estão apresentados nas figuras 24, 25 e 26, respectivamente. É possível observar algumas diferenças entre os espectros, no entanto, é difícil elucidar o que pode estar acontecendo. Para todas as blendas observam-se mudanças entre os espectros simulados e experimentais na região de 1500-1700 cm^{-1} , onde aparecem os picos de absorção referentes à vibração dos anéis aromáticos. O deslocamento de 1600 para 1616 cm^{-1} (pico característico de vibração do anel aromático da lignina) mostra que provavelmente ocorrem interações entre as moléculas de PVAc e de FLBC que alteram essa vibração na blenda. Na região de 3300-3600 cm^{-1} , temos mudanças na forma e intensidade da banda, sendo que no espectro simulado, apresenta-se como a banda característica da vibração do harmônico da carbonila, enquanto que no espectro experimental, a banda presente é característica de vibração de hidroxilas fenólicas e alifáticas.

Estas mudanças sugerem a existência de interações específicas entre as cadeias de PVAc e FLBC, no entanto, é difícil especificar quais grupos da FLBC estariam participando destas interações devido a heterogeneidade estrutural da lignina.

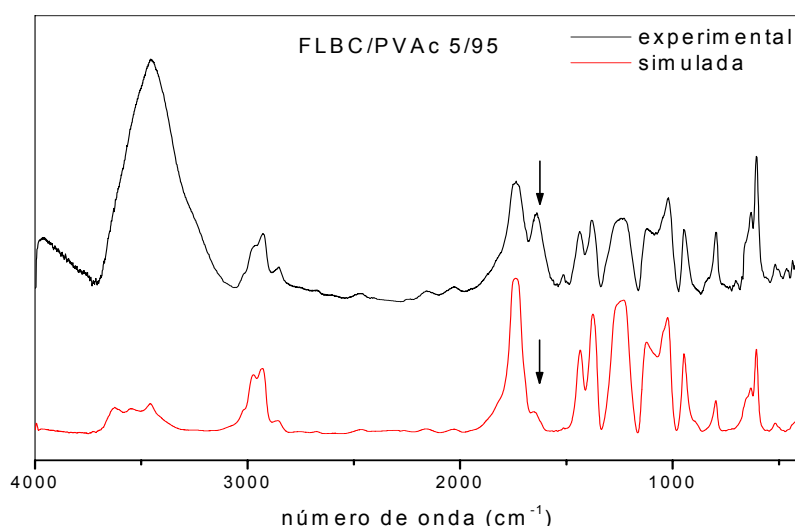


Figura 24: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 5% de FLBC sem irradiar

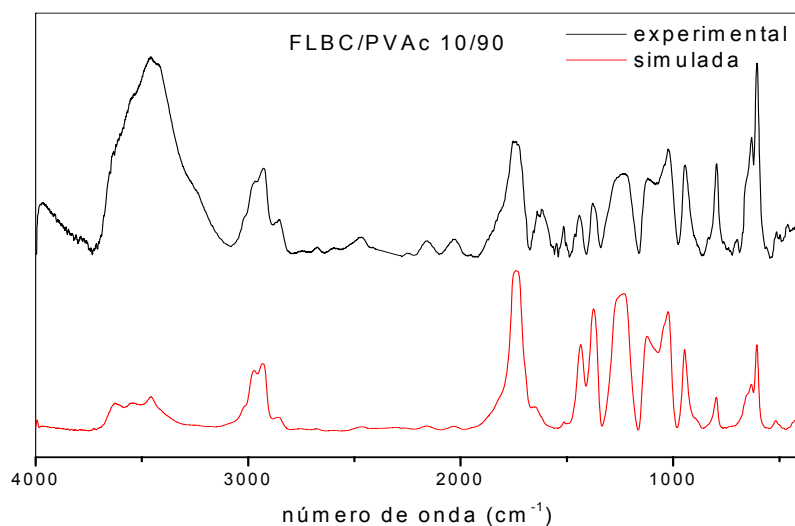


Figura 25: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 10% de FLBC sem irradiar.

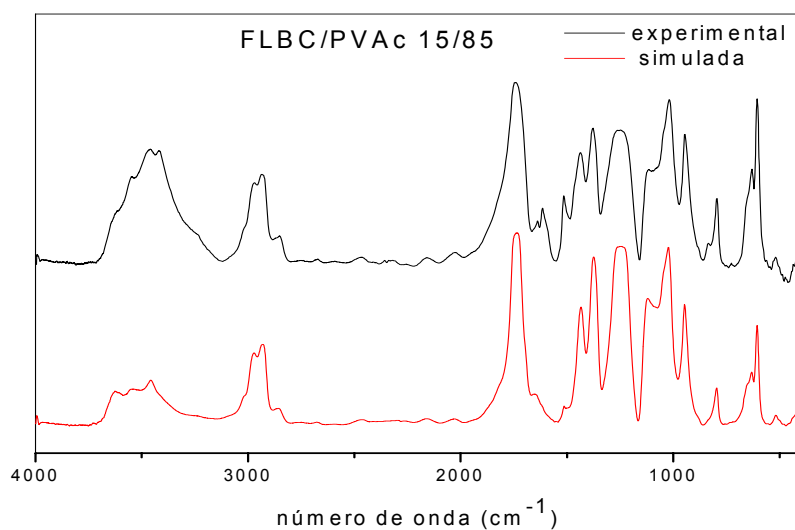


Figura 26: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 15% de FLBC sem irradiar.

Os espectros de FTIR experimentais das blendas contendo 5, 10 e 15% de FLBC após 96 horas de irradiação com luz UV e seus correspondentes simulados estão apresentados nas figuras 27, 28 e 29, respectivamente.

Pode-se observar mudanças entre os espectros, mas não podemos afirmar com clareza o que está acontecendo. Assim como nos espectros das amostras não irradiadas, podemos observar alterações na região de 1500-1700 cm^{-1} , porém essas diferenças são principalmente em relação a intensidade dos picos referentes as vibrações do anel aromático, já que nos espectros experimentais, essas bandas são mais intensas do que no espectro simulado. Diferentemente dos espectros não irradiados, na região de 3300-3600 cm^{-1} , a banda presente tanto nos espectros experimentais quanto nos simulados são referentes ao harmônico da carbonila, e as diferenças observadas são também relativas somente a intensidade dessa banda.

A razão entre as áreas das bandas em 1420 e 1370 cm^{-1} (referentes ao movimento tesoura do CH_2 e a deformação assimétrica do CH_3) apresentam variações em suas intensidades, assim como das bandas em 1120 e 1024 cm^{-1} (referentes a vibrações do C-O e estiramento de C-C) comparando-se os espectros simulados e experimentais para as três proporções de FLBC em estudo. Nos espectros experimentais, a intensidade das bandas do movimento tesoura do CH_2 e do estiramento C-C são mais intensas que nos espectros simulados. Isso nos dá indícios de que as interações entre as cadeias de PVAc e FLBC nas amostras irradiadas podem estar acontecendo nessas regiões da cadeia de PVAc.

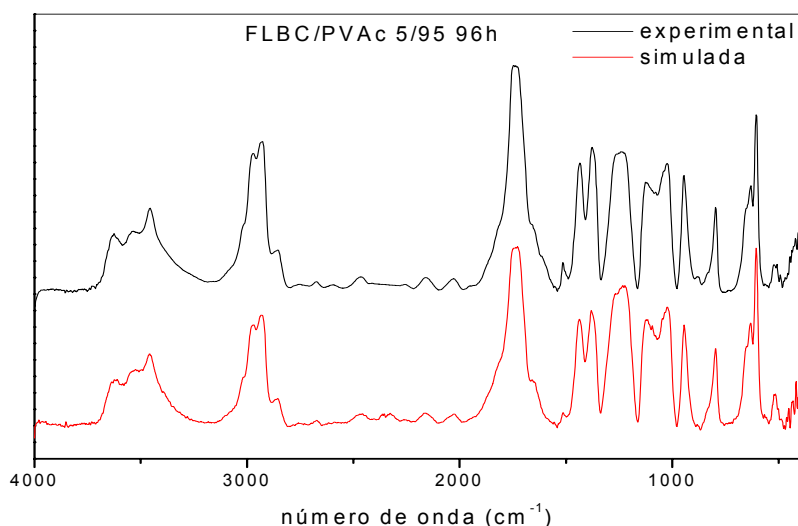


Figura 27: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 5% de FLBC irradiada por 96 horas.

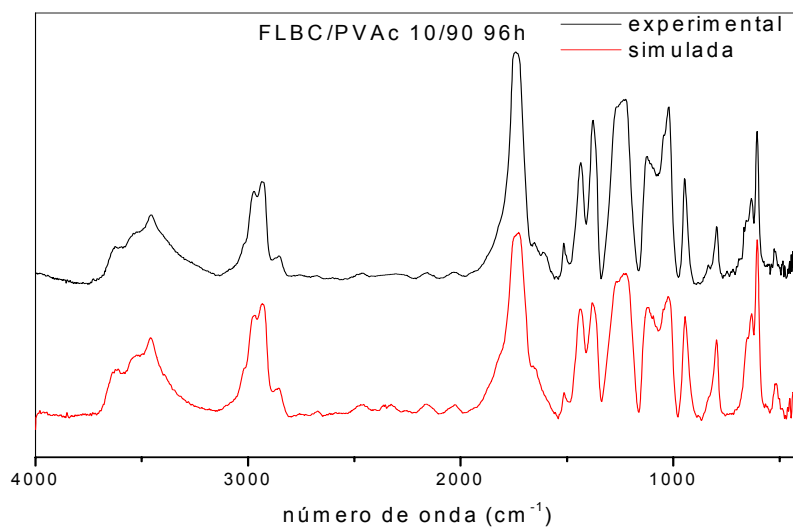


Figura 28: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 10% de FLBC irradiada por 96 horas.

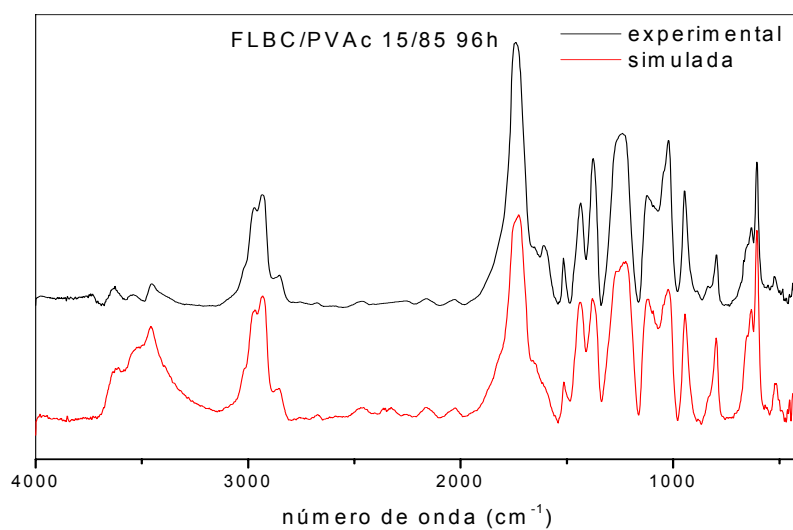


Figura 29: Espectros de FTIR simulado e experimental para a blenda contendo 15% de FLBC irradiada por 96 horas.

5.2 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Termogravimetria

A análise de TG da fração solúvel em acetona de lignina fórmica de bagaço de cana, apresentada na figura 30, apresenta em temperatura inferior a 100°C a perda de massa devido a evaporação de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e evaporação de outras substâncias de baixa massa molar.⁸⁷ Após 180°C, temos o início da reação de pirólise da lignina. A 1000°C, a amostra mantém aproximadamente 5% de sua massa residual.

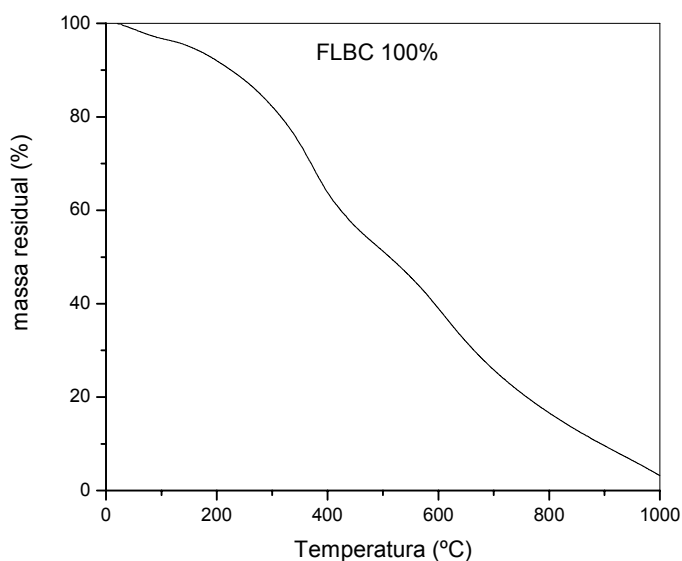


Figura 30: Termograma da fração solúvel em acetona da lignina fórmica de bagaço de cana, massa da amostra de 6 mg, taxa de aquecimento 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min

As análises de TG dos filmes PVAc/FLBC obtidos experimentalmente são mostrados na figura 31. Observa-se duas etapas principais de perda de massa. A primeira etapa, que ocorre entre 300 e 350°C corresponde à liberação de ácido acético. A segunda etapa, entre 430 e 450°C, corresponde ao rearranjo e decomposição das seqüências poliênicas.

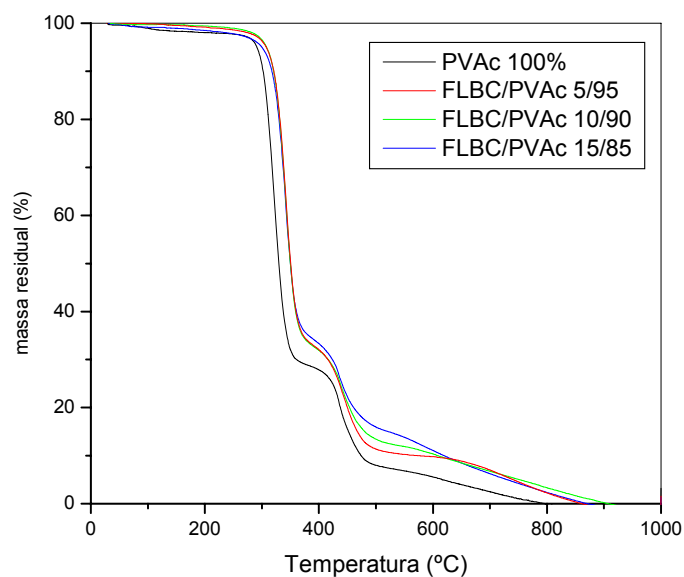


Figura 31: Termograma do PVAc e blendas FLBC/PVAc, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min

A partir dos termogramas, foram determinados os parâmetros T_{90} , $T_{\max1}$, $T_{\max2}$ e T_o , conforme mostra a figura 32a e 32b, onde T_{90} corresponde a temperatura onde a amostra perdeu 10% de sua massa inicial, ou seja, mantém 90% de massa residual; $T_{\max1}$ e $T_{\max2}$ correspondem a temperatura onde a velocidade da reação de degradação é máxima para, respectivamente, a primeira e segunda etapas da degradação e T_o corresponde a temperatura onde toda a massa da amostra foi degradada.

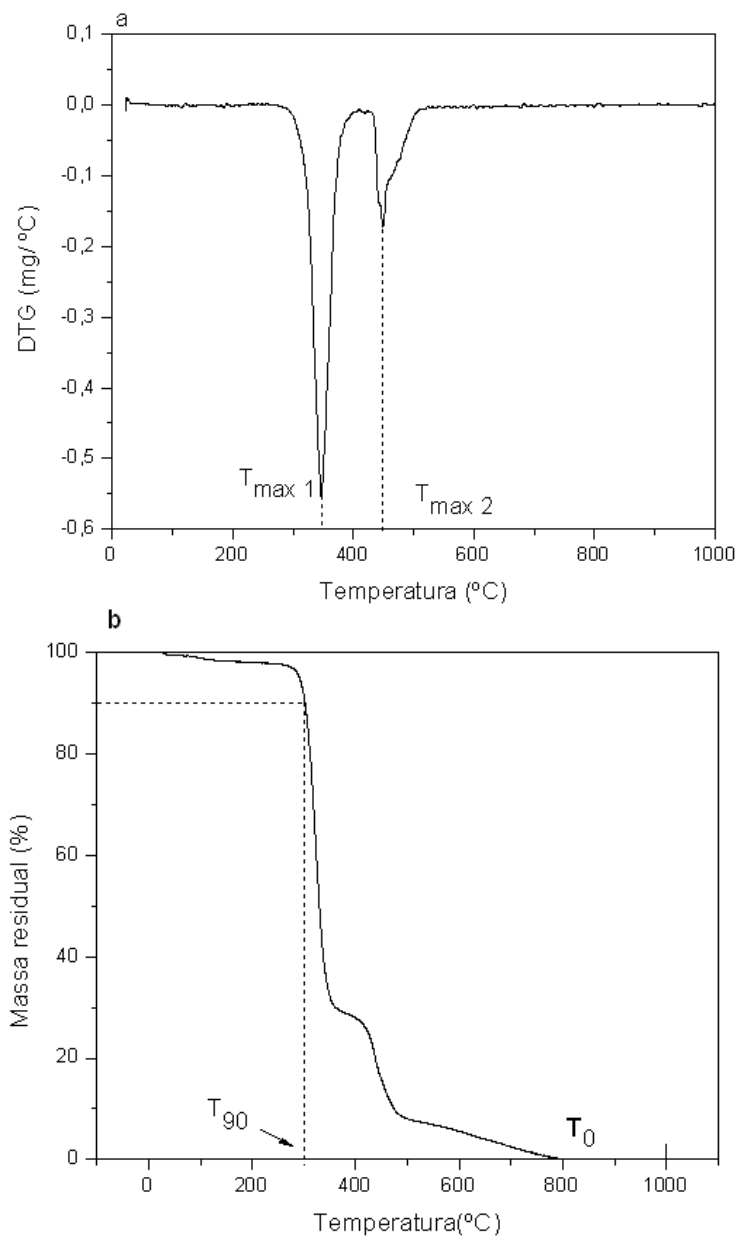


Figura 32: DTG e TG do PVAc indicando a) $T_{max 1}$, $T_{max 2}$ e b) T_{90} e T_0

Pode-se comparar as blendas não irradiadas e irradiadas por 96 horas através dos parâmetros anteriormente estudados, conforme mostrados nas figuras 33, 34, 35 e 36.

Observa-se que após a irradiação, as amostras apresentam diminuição de sua estabilidade térmica em todas as composições da blenda, tendo seus maiores valores de T_{90} para as blendas com 5 e 10% de FLBC.

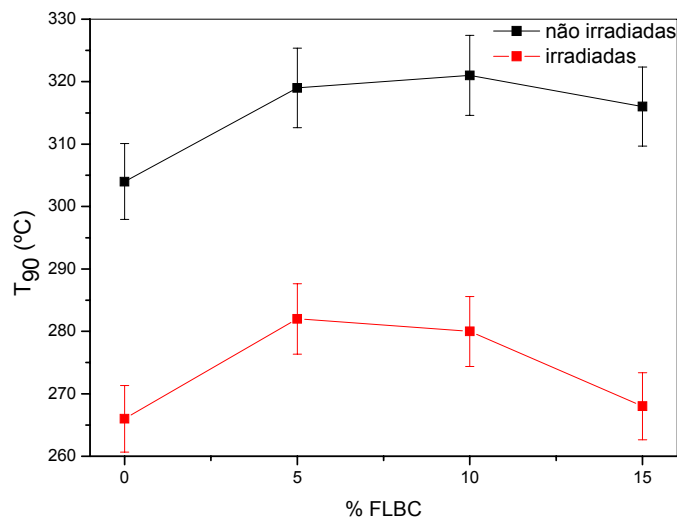


Figura 33: Variação de T_{90} com a composição das blendas não irradiadas e irradiadas por 96 h.

Para os valores de $T_{\max 1}$ e $T_{\max 2}$ (figura 34 e 35), podemos observar que após a irradiação, tanto a primeira quanto a segunda etapa da reação de degradação ocorrem em menores temperaturas. Isso ocorre devido aos produtos das reações ocasionadas pela irradiação UV, formando estruturas mais susceptíveis a ação da temperatura. Também observa-se o aumento da temperatura onde ocorrem a primeira e segunda etapa da degradação, tendo em geral, seu máximo para as blendas com 5% de lignina, com exceção de $T_{\max 1}$ para as blendas não irradiadas, que apresenta seu máximo em 10 e 15% de lignina.

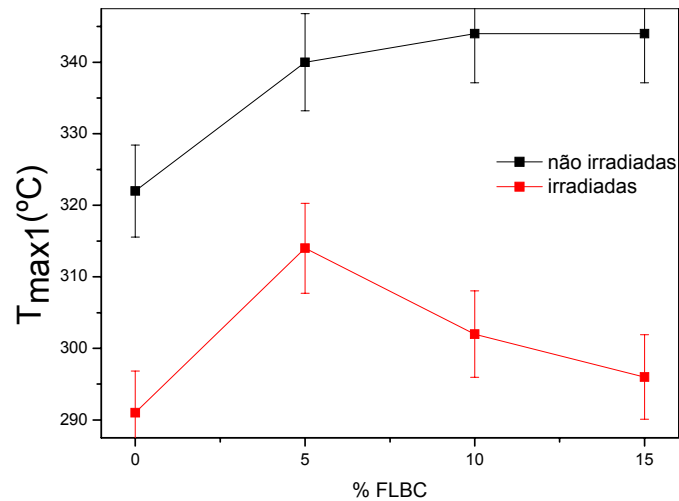


Figura 34: Variação de T_{max1} e com a composição da blenda não irradiada e após 96 horas de irradiação.

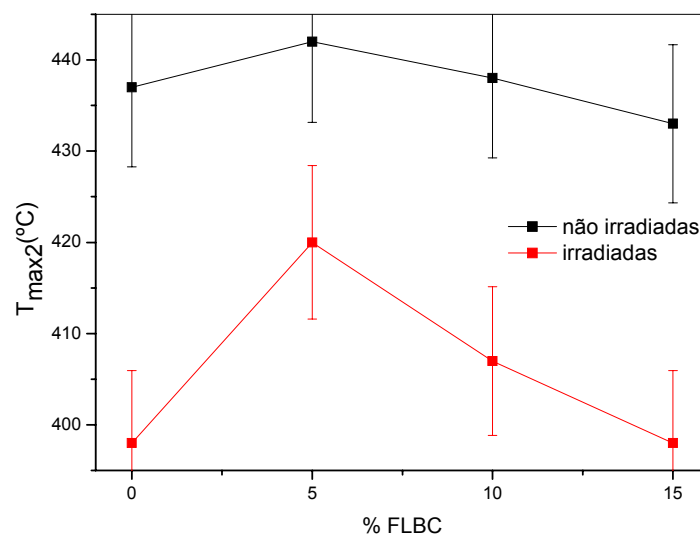


Figura 35: Variação de T_{max2} e com a composição da blenda não irradiada e após 96 horas de irradiação.

A influência da incorporação de FLBC ao filme foi avaliada através dos parâmetros mencionados acima, e seus valores são mostrados na tabela 6:

Tabela 6: Valores de $T_{max 1}$, $T_{max 2}$, T_{90} e T_0 para os filmes FLBC/PVAc não irradiados

Amostra	T_{90} (°C)	$T_{max 1}$ (°C)	$T_{max 2}$ (°C)	T_0 (°C)
PVAc	304	322	437	798
FLBC/PVAc 5/95	319	340	442	838
FLBC/PVAc 10/90	321	344	438	892
FLBC/PVAc 15/85	316	344	433	884

O parâmetro T_{90} nos indica a estabilidade térmica da amostra, portanto podemos observar que a incorporação de FLBC ao filme acarreta no aumento no valor de T_{90} , ou seja, ocorre a estabilização térmica da amostra. Isso possivelmente ocorre devido a interação de grupos da lignina, como por exemplo o OH fenólico, com os grupos carbonila e éter do PVAc.⁸⁸

Para o parâmetro T_{max1} e T_0 , podemos observar que a incorporação de FLBC ao filme ocasiona, respectivamente, o deslocamento da temperatura onde a velocidade da reação de degradação da primeira etapa é máxima e a temperatura onde a massa residual da amostra é zero para valores maiores. Isso permite-nos inferir que a FLBC protege o PVAc da degradação térmica em todo o processo.

Já para a segunda etapa da degradação, representada pelo parâmetro T_{max2} , apenas na amostra com 5% de FLBC ocorre o aumento da temperatura onde a velocidade da reação de degradação é máxima na segunda etapa do processo. Isto possivelmente ocorre devido a combinação dos produtos de degradação já formados na primeira etapa e da pequena fração de FLBC.

Foram obtidas as curvas TG simuladas teoricamente a partir dos termogramas dos componentes puros, apresentadas na figura 36 a, b e c.

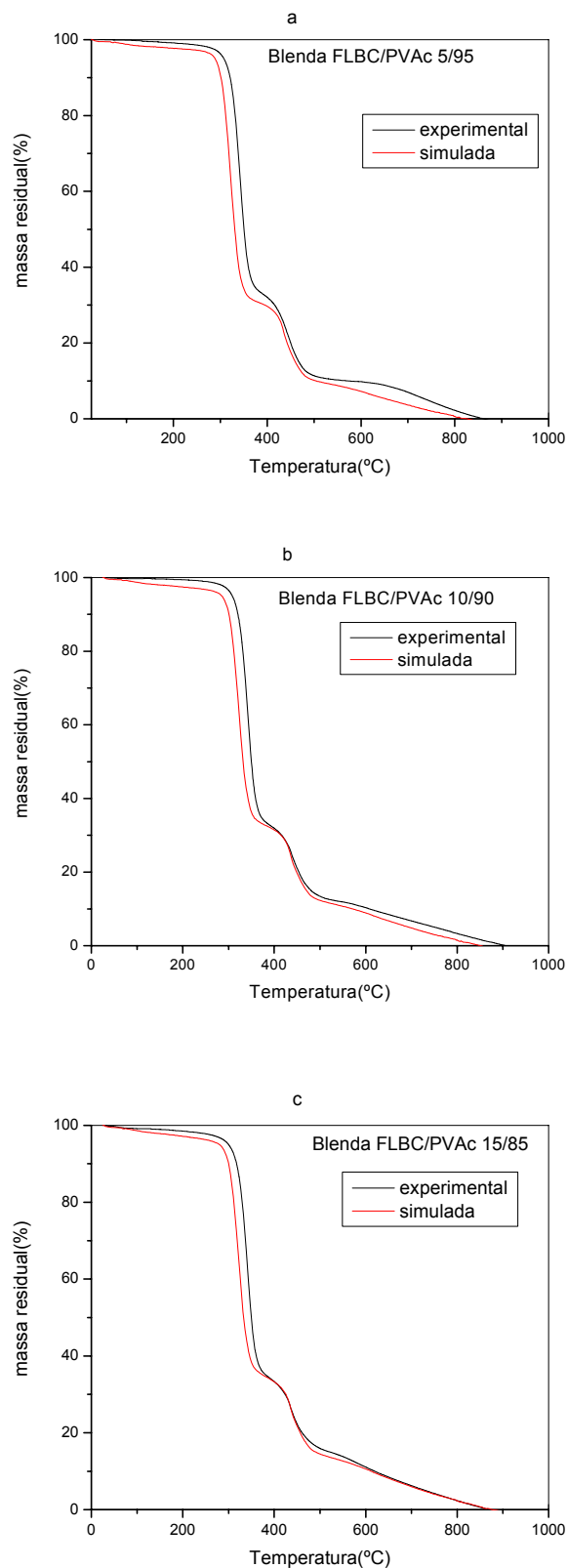


Figura 36: Termogramas simulados e experimentais para FLBC/PVAc a)5/95, b)10/90 e c)15/85, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

Ao comparar cada curva TG com sua correspondente simulada, observa-se que em todos os casos, a primeira etapa da reação de degradação se desloca para maiores temperaturas na curva experimental. Esse deslocamento sugere que ocorrem interações entre as cadeias de PVAc e os produtos da degradação da lignina, capazes de aumentar a estabilidade térmica da blendas.

Já na segunda etapa da reação, a diferença dos termogramas é menos evidente, principalmente na blenda com 15% de lignina, mas nota-se que essa etapa da reação também ocorre em temperaturas maiores nos termogramas experimentais. Isso evidencia a ocorrência de interações entre a FLBC e o PVAc nas etapas finais da degradação e em alterações em todo o processo de decomposição.

As curvas TG das blendas obtidas experimentalmente, após 96 horas de irradiação são mostradas na figura 37:

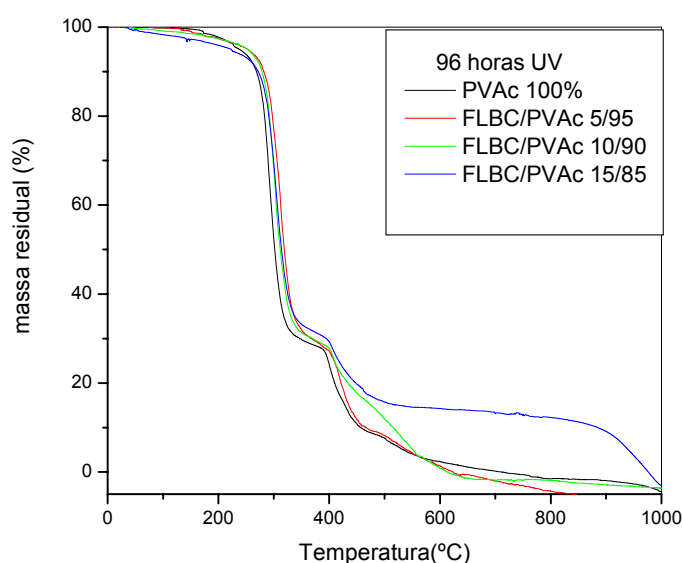


Figura 37: Termograma do PVAc e blendas FLBC/PVAc irradiadas por luz UV por 96 horas, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

As curvas TG das blendas irradiadas mantêm características semelhantes as blendas não irradiadas, apresentando duas principais etapas

de degradação. Pode-se observar que as blendas contendo 15% de FLBC apresenta características diferenciadas das outras composições, principalmente na segunda etapa da degradação. Isto possivelmente ocorre devido a maior quantidade de FLBC contida no filme.

A influência da incorporação de FLBC ao filme irradiado por luz UV durante 96 horas foi avaliada através dos parâmetros T_{90} , T_{max1} , T_{max2} e T_0 , cujos valores são mostrados na tabela 7:

Tabela 7: Valores de T_{max1} , T_{max2} , T_{90} e T_0 para os filmes FLBC/PVAc após 96 horas de irradiação UV.

Amostra	T_{90} (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	T_0 (°C)
PVAc irradiad	266	291	398	711
FLBC/PVAc 5/95 irradiad	282	314	420	653
FLBC/PVAc 10/90 irradiad	280	302	407	630
FLBC/PVAc 15/85 irradiad	268	296	398	998

Observa-se que a incorporação de FLBC ao filme irradiado causa o aumento no valor de T_{90} , T_{max1} e T_{max2} principalmente para as blendas contendo 5 e 10% de lignina. Isso mostra que a lignina aumenta a estabilidade térmica das amostras irradiadas, e desloca as duas etapas de degradação para temperaturas maiores, principalmente quando em pequenas proporções, tendo esse efeito diminuído na presença de 15% de lignina no filme. Já para o parâmetro T_0 , ocorre uma diminuição da temperatura nos filmes contendo 5 e 10% de FLBC.

Foram obtidas as curvas TG simuladas para as blendas a partir dos polímeros puros, após a irradiação. Podem ser observadas diferenças entre as curvas experimentais e simuladas, o que indica a ocorrência de interações entre o PVAc e a FLBC após 96 horas de irradiação por luz UV, como mostrado nas figuras 38 a, b e c.

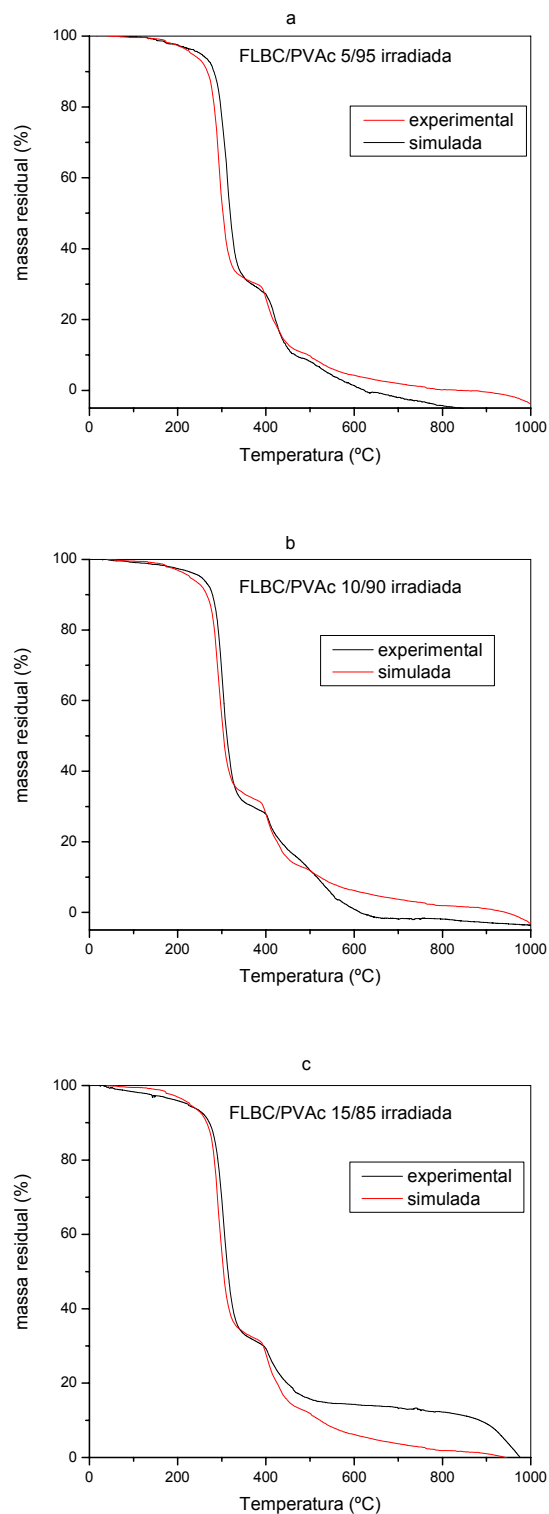


Figura 38: Termogramas simulados e experimentais após 96 horas de irradiação UV para FLBC/PVAc a)5/95, b)10/90 e c)15/85, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

As blendas experimentais com 5% e 10% de FLBC foram mais estáveis durante a primeira etapa da degradação, porém, na segunda etapa, as blendas simuladas são mais estáveis. Isso possivelmente ocorre devido aos produtos da degradação fotoquímica e pela interação entre estes. A blenda experimental com 15% de FLBC é mais estável em todo o processo de degradação do que sua simulação.

5.2.1 Estudo Cinético da Decomposição Térmica pelo Método de Vyazovkin

Na teoria proposta por Vyazovkin⁸⁹ as curvas TG são obtidas em diferentes taxas de aquecimento e a partir delas são obtidos os dados de massa e temperatura em função da taxa de conversão.

A equação proposta por Vyazovkin é dada abaixo, onde: β é a taxa de aquecimento, T_a é a temperatura, k_0 é constante a uma temperatura infinita; $g(\alpha)$ é uma equação matemática, $E_{(\alpha)}$ é energia de ativação como uma função da conversão α , e R é a constante universal dos gases.

$$\ln \frac{\beta}{T_a^2} = \ln \left[\frac{Rk_0}{E_{\alpha} g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{R} \frac{1}{T_a} \quad (10)$$

A equação 10 é considerada uma equação dinâmica para a determinação da Energia de Ativação (E_{α}) em função de α quando se tem a curva TG obtida em no mínimo 3 taxas de aquecimento diferentes. Essa nova formulação não requer que o modelo de reação ($f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$) seja conhecido. Isso fornece resultados mais precisos, uma vez que a experiência tem mostrado que os modelos conhecidos representam corretamente a realidade somente em casos isolados.

Este método cinético foi aplicado para investigar a decomposição térmica do PVAc puro e blendas de FLBC/PVAc em atmosfera inerte (N_2). As curvas de E_{α} versus % de decomposição para os filmes de PVAc puro e blenda contendo 10% de FLBC estão apresentadas nas Figuras 39 e 40. Para o filme de PVAc é possível notar que a amostra apresenta E_{α} próxima de 180 kJ/mol no intervalo de 10 a 60% de decomposição e uma grande oscilação acima de

60%, apresentando inclusive valores negativos. Um valor de E_a praticamente constante indica uma única etapa de reação ou um processo de multi-etapas controlado pela velocidade da etapa mais lenta. Valores negativos de E_a não têm significado físico e são originados provavelmente por reações simultâneas complexas envolvendo radicais.⁹⁰ Para o filme de FLBC/PVAc 10/90 temos a E_a próxima de 130 kJ/mol no intervalo de 10 a 65% de decomposição. Para graus de conversão maiores também se observam oscilações no valor da E_a .

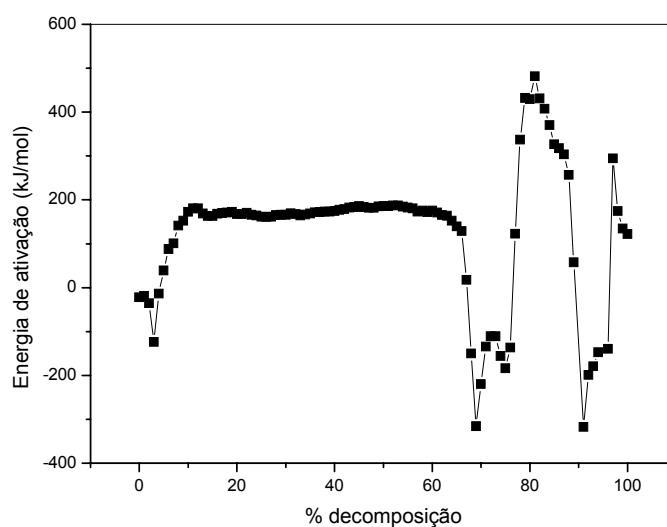


Figura 39: E_a da reação de degradação térmica do PVAc em atmosfera de nitrogênio

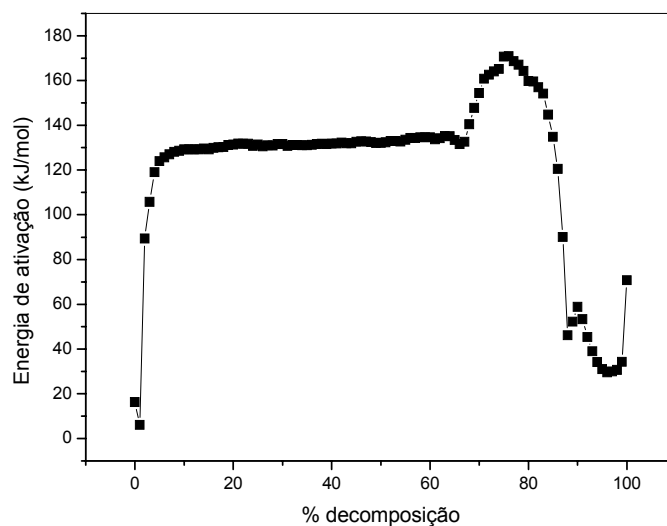


Figura 40: E_a da reação de degradação térmica da blenda FLBC/PVAc 10/90 em atmosfera de nitrogênio

Analisando os resultados, o que podemos observar é que no PVAc puro, a energia de ativação para acontecerem as reações de degradação é maior que na blenda com 10% de FLBC, ou seja, a lignina diminui a energia de ativação necessária para as reações de degradação, mas essas reações ocorrem a temperaturas superiores, como mostrado através das análises de TG. Isso pode ser resultante da combinação maior estabilidade térmica da lignina e da degradação exotérmica da lignina no mesmo intervalo de temperatura que a degradação endotérmica do PVAc.

5.3 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Calorimetria Exploratória Diferencial

Na figura 41, temos o DSC da FLBC onde observamos um pico endotérmico entre 0 e 100°C, que é referente a perda de água adsorvida na amostra. A transição vítrea da FLBC é muito difícil de ser determinada, principalmente devido a sensibilidade do calorímetro e ao pico de perda de água, que possivelmente se sobrepõe a transição vítrea, que, segundo a literatura, se localiza em torno de 108°C.⁹¹ Entre 350 e 450°C temos picos endotérmicos sobrepostos, relativos a processos ocorridos na reação de pirólise da lignina.

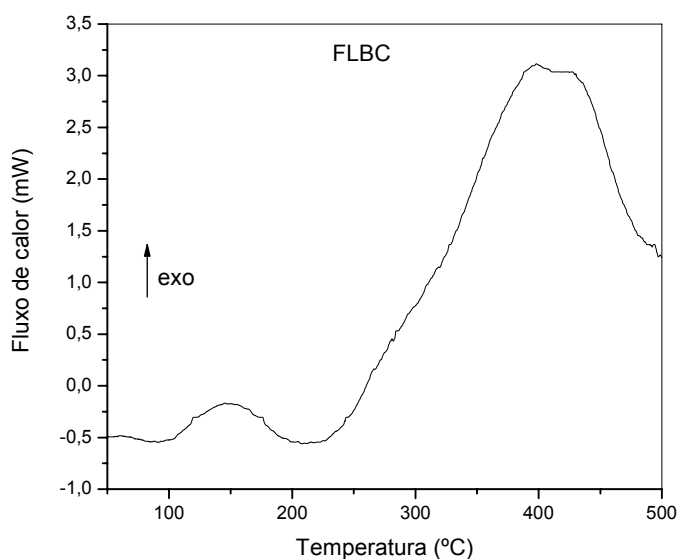


Figura 41: Curva de DSC para FLBC, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

As curvas de DSC para PVAc e blendas FLBC/PVAc não irradiadas e após 96 horas de irradiação UV são mostradas nas figuras 42 e 43. Pode-se observar um deslocamento endotérmico entre 20 e 40°C referente à transição vítrea e um pico endotérmico da decomposição da amostra entre 300 e 350°C.

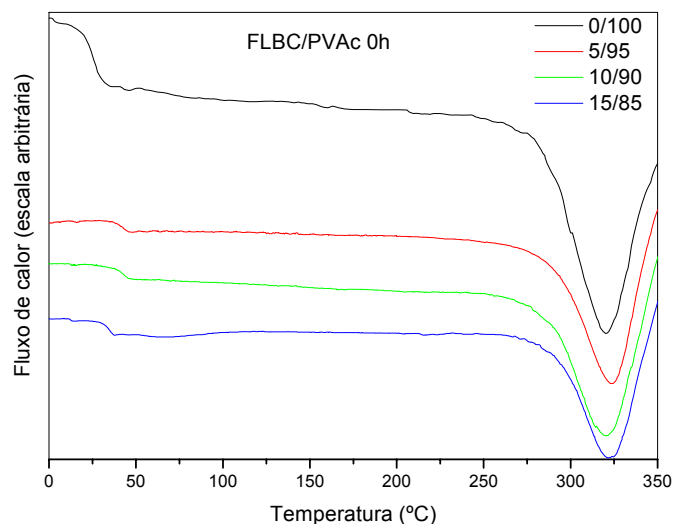


Figura 42: Curvas de DSC para as blendas FLBC/PVAc não irradiadas, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

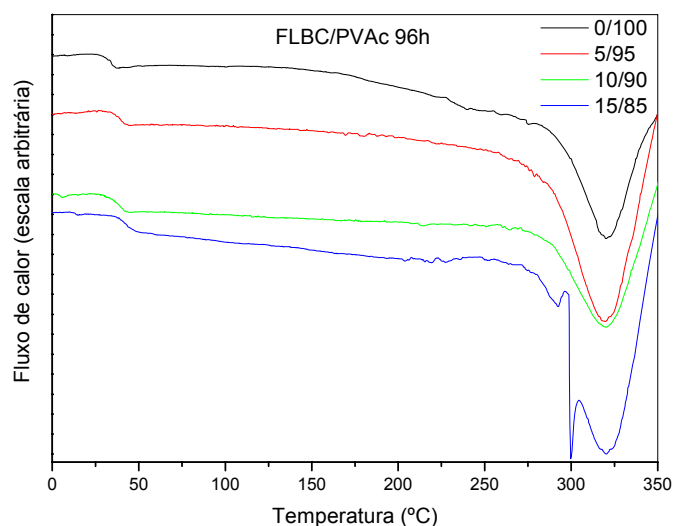


Figura 43: Curvas de DSC para as blendas FLBC/PVAc irradiadas por 96 horas por luz UV, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min

A temperatura de transição vítrea (T_g) é determinada extrapolando-se a curva antes do degrau e no degrau, conforme a figura 44. A temperatura de decomposição (T_d) é determinada no mínimo do pico endotérmico na região de 300 a 350 °C.

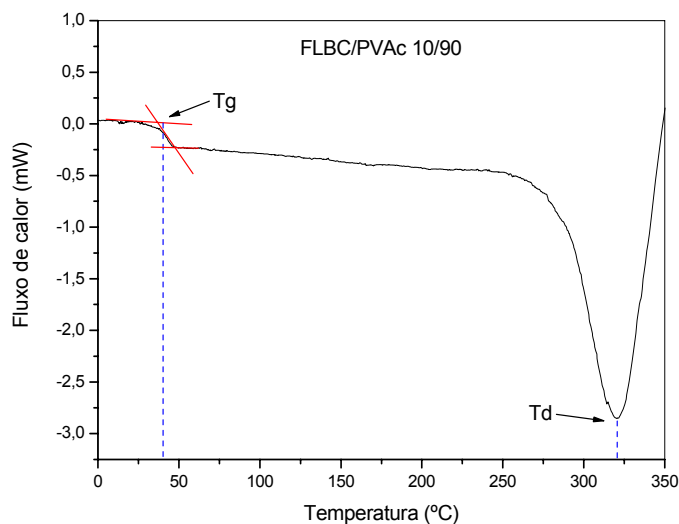


Figura 44: Curva de DSC da blenda FLBC/PVAc 10/90 indicando a determinação da T_g .

Os valores obtidos para a T_g e T_d das blendas não irradiadas e após 96 horas de irradiação UV são mostrados na tabela 8 e 9:

Tabela 8: Valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de decomposição para as blendas não irradiadas.

Composição (FLBC/PVAc)	T_g (°C)	T_d (°C)
0/100	19	320
5/95	37	324
10/90	36	320
15/85	31	322

Tabela 9: Valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de decomposição para as blendas irradiadas durante 96 horas.

Composição (FLBC/PVAc)	T_g (°C)	T_d (°C)
0/100	29	320
5/95	33	319
10/90	31	320
15/85	38	321

Podemos observar para o PVAc puro, a T_g ocorre em temperaturas menores que as blendas contendo lignina, tanto para as amostras irradiadas quanto para as não irradiadas. As amostras irradiadas apresentam T_g em temperaturas maiores que as amostras não irradiadas para o PVAc puro e para a blenda com 15% de lignina, e para as blendas com 5 e 10% de lignina, as amostras não irradiadas apresentam maiores valores de T_g. Pode-se observar que a incorporação de lignina ao filme desloca a T_g para valores maiores, porém, esse comportamento não apresenta uma linearidade, ou seja, a T_g não depende da quantidade de lignina no filme.

A temperatura de decomposição não apresenta diferenças significativas considerando-se o erro experimental de 5%.

Nas figuras 45, 46 e 47 temos as curvas DSC para as blendas FLBC/PVAc experimentais e simuladas não irradiadas. Pode-se observar na figura 45 que há uma diferença na T_g da blenda 5/95, que é de 37°C na experimental, e 21°C na simulada. A temperatura de decomposição não tem desvios significativos, mantendo-se na faixa de 320°C para as blendas simuladas, assim como para as experimentais. Na figura 46, a diferença entre a T_g é de 36,5°C para a experimental e 20°C para a simulada.

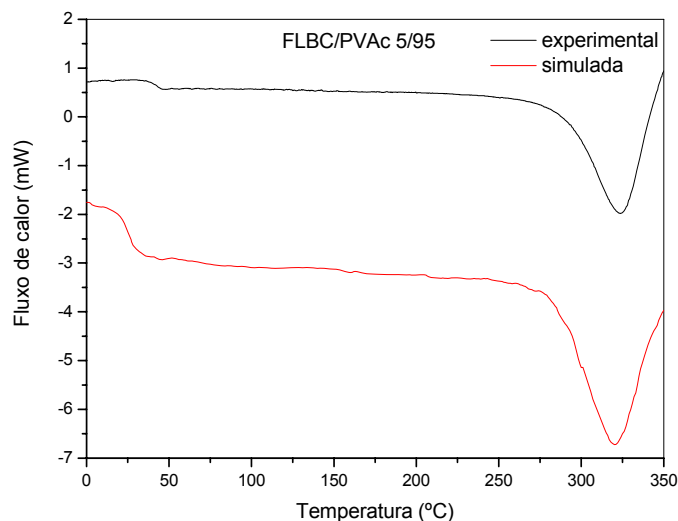


Figura 45: Curva de DSC das blendas PVAc/FLBC 5/95 experimental e simulada, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

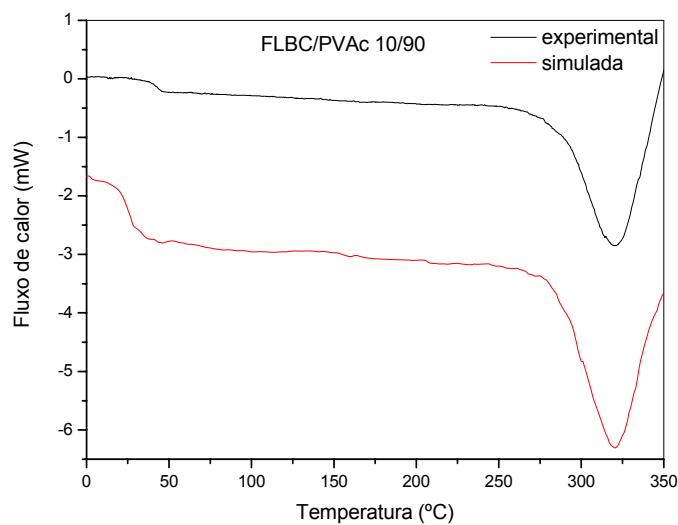


Figura 46: Curva de DSC das blendas PVAc/FLBC 10/90 experimental e simulada, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

Na figura 47, a blenda com 15% de FLBC apresenta T_g em 31°C para a experimental e 19°C para a simulada. Essas diferenças sugerem que ocorrem interações entre as cadeias da FLBC e do PVAc, sendo que as blendas

experimentais apresentam valores maiores de T_g do que as blendas simuladas.

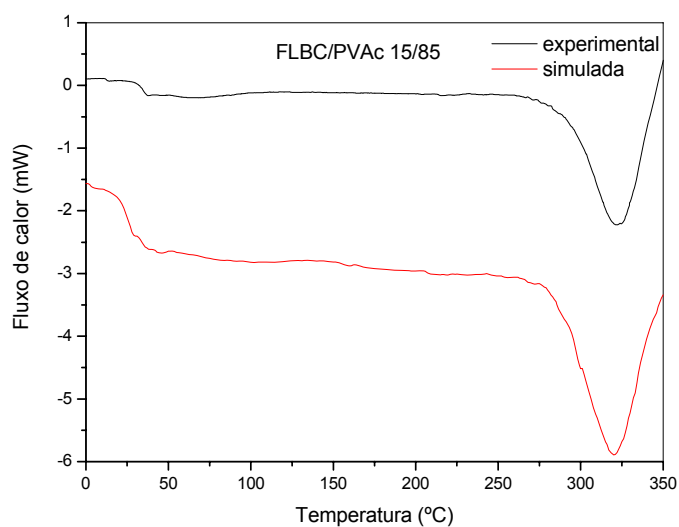


Figura 47: Curva de DSC das blendas PVAc/FLBC 15/85 experimental e simulada, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

As figuras 48, 49 e 50 mostram as curvas DSC das blendas experimentais e simuladas irradiadas por 96 horas. Observa-se na figura 48 que para as amostras contendo 5% de FLBC, a T_g é de 32,5 °C para a blenda experimental e 27°C para a blenda simulada. O pico de decomposição para as blendas simuladas se mantém entre 319°C e 321°C, não apresentando alterações significativas.

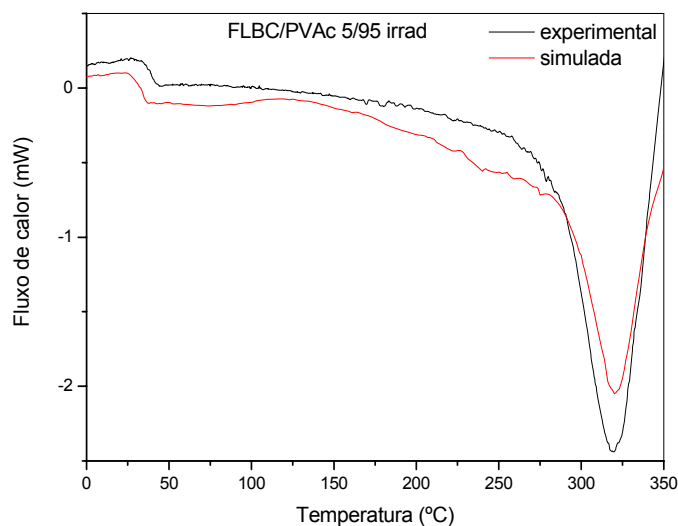


Figura 48: Curva de DSC das blendas PVAc/FLBC 5/95 experimental e simulada irradiadas por 96 horas, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

Na figura 49, para a amostra contendo 10% de FLBC, a T_g da blenda experimental é de 31°C e de 27°C para a blenda simulada e na figura 49, que mostra as curvas para a amostra com 15% de FLBC, a T_g da blenda experimental é de 37°C enquanto que para a simulada é de 24°C. Nos três casos, as blendas experimentais apresentam valores de T_g superiores as blendas simuladas, o que demonstra a existência de interações entre as cadeias de FLBC e as cadeias de PVAc.

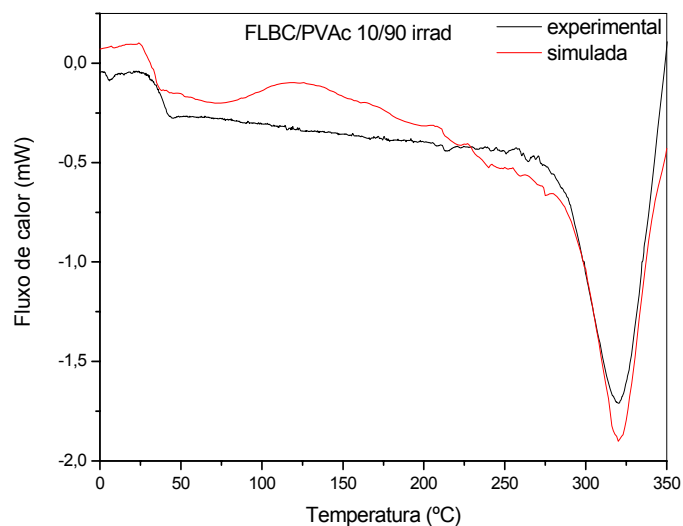


Figura 49: Curva de DSC das blendas PVAc/FLBC 10/90 experimental e simulada irradiadas por 96 horas, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

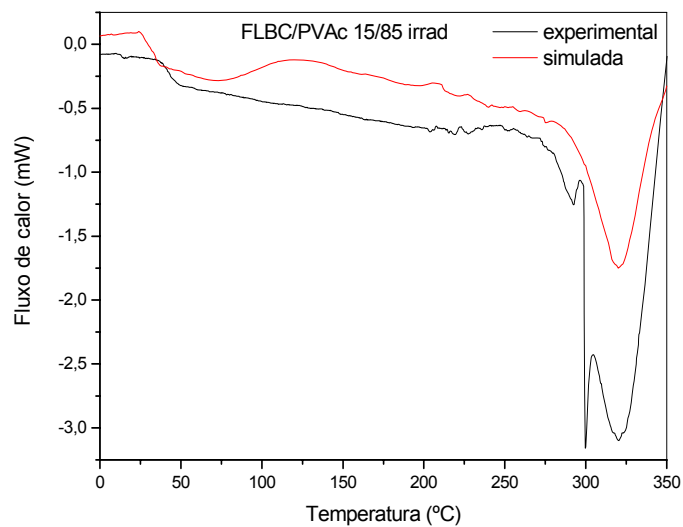


Figura 50: Curva de DSC das blendas PVAc/FLBC 15/85 experimental e simulada irradiadas por 96 horas, massa de amostra de 6 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

5.4 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Microscopia Eletrônica de Varredura

Micrografias de MEV foram obtidas para avaliar o efeito da irradiação ultravioleta e da adição de FLBC na superfície dos filmes de PVAc. As micrografias dos filmes de PVAc puro sem irradiar e após 96 horas de irradiação são mostradas nas figuras 51 e 52. O filme que não sofreu a ação da radiação UV apresenta superfície lisa e regularmente amorfa. Após a irradiação por luz UV por 96 horas, o filme apresenta manchas claras, com formas regulares, distribuídas por toda a superfície. Essas formações possivelmente ocorrem devido à fotodegradação do filme. Segundo a literatura⁹², a cisão das cadeias do polímero, formando seqüências poliênicas e formação de produtos como ácido acético, aldeído acético, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano.

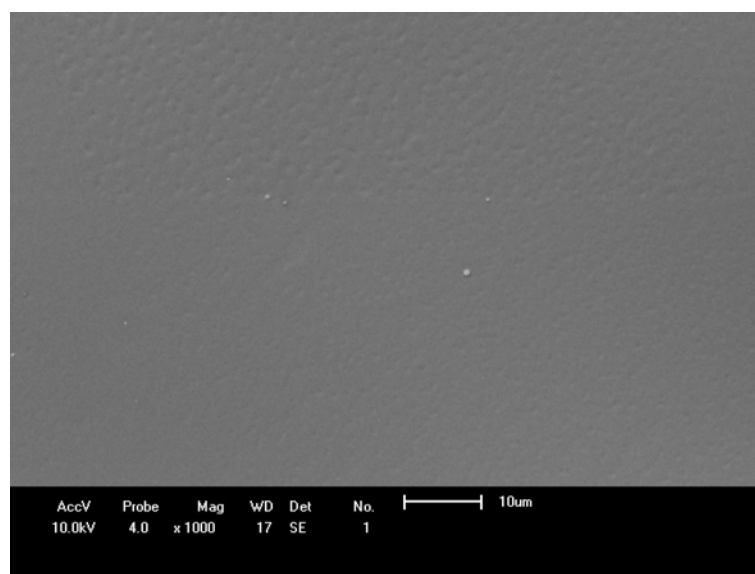


Figura 51: Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme de PVAc com ampliação de 1000x e barra de escala de 10 µm.

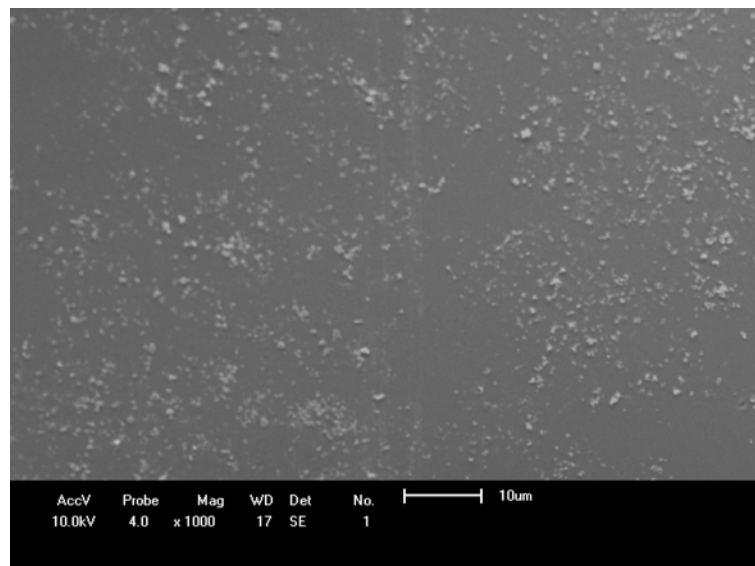


Figura 52: Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme de PVAc após 96 horas de irradiação UV com ampliação de 1000x e barra de escala de 10 μm .

Nas figuras 53 e 54 são mostradas as micrografias dos filmes contendo 10% de FLBC sem irradiar e após 96 horas de irradiação respectivamente. Observa-se que a lignina encontra-se distribuída de maneira uniforme sobre a matriz de PVAc. Apesar dos polímeros não serem miscíveis, pode-se observar que se apresentam homogeneamente distribuídos, o que pode ser observado devido à uniformidade do filme.

No filme contendo lignina que foi irradiado por 96 horas, não são observadas mudanças significativas em relação ao mesmo filme antes da irradiação. A lignina encontra-se uniformemente distribuída sobre a matriz de PVAc. Isso demonstra que o PVAc é protegido da irradiação UV pela lignina, não ocorrendo as alterações observadas no PVAc puro irradiado. Isto provavelmente ocorre devido aos grupos cromóforos da lignina, que absorvem a luz UV, formando radicais fenólicos, impedindo a degradação da matriz de PVAc.⁹³

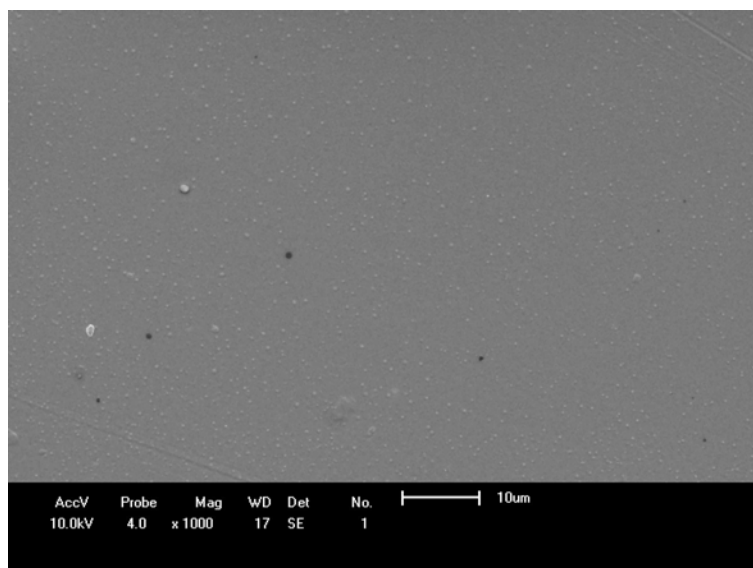


Figura 53: Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de FLBC/PVAc 10/90 com ampliação de 1000x e barra de escala de 10 μm .

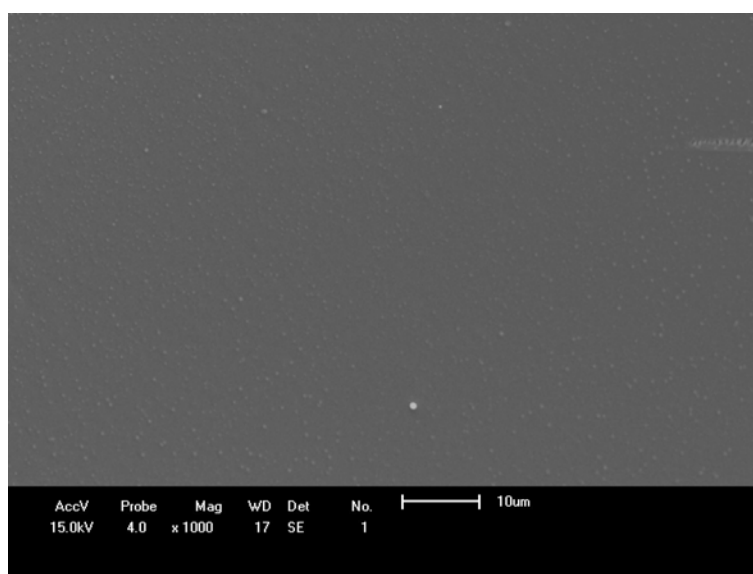


Figura 54: Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de FLBC/PVAc 10/90 após 96 horas de irradiação UV com ampliação de 1000x e barra de escala de 10 μm .

5.5 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Microscopia de Força Atômica

As micrografias da superfície dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc 10/90 sem irradiar e após 96 horas de irradiação com luz UV, obtidas por AFM, são mostradas nas figuras 55 e 56. As amostras dos filmes micrografados tinham dimensões de 10 μm x 10 μm . As imagens obtidas possibilitam a visualização dos efeitos da adição de FLBC e da irradiação ultravioleta na morfologia superficial dos filmes. Os valores de rugosidade média são mostrados na tabela 10. Comparando as imagens do filme de PVAc sem irradiar (figura 55 a) e irradiado durante 96 horas com luz UV (figura 55 b), observa-se que o PVAc não irradiado apresenta sua superfície bastante regular e após a irradiação observa-se uma maior irregularidade. Este comportamento provavelmente ocorre devido a degradação fotoquímica do filme, ou seja, às reações fotoquímicas, que ocorrem nas camadas superficiais do filme, que por sua vez podem ser atribuídas à cisão de cadeias do polímero e/ou à transformação de grupos funcionais (C-O-C ou C=O). Esta característica também foi observada pelos resultados de MEV, onde observa-se formações claras sobre a superfície homogênea do PVAc após a irradiação.

Tabela 10: Valores de rugosidade média dos filmes

<i>Amostra</i>	<i>Rugosidade média (nm)</i>
PVAc 0h	2,7
PVAc 96h	3,7
FLBC/PVAc 10/90 0h	2,0
FLBC/PVAc 10/90 96h	0,8

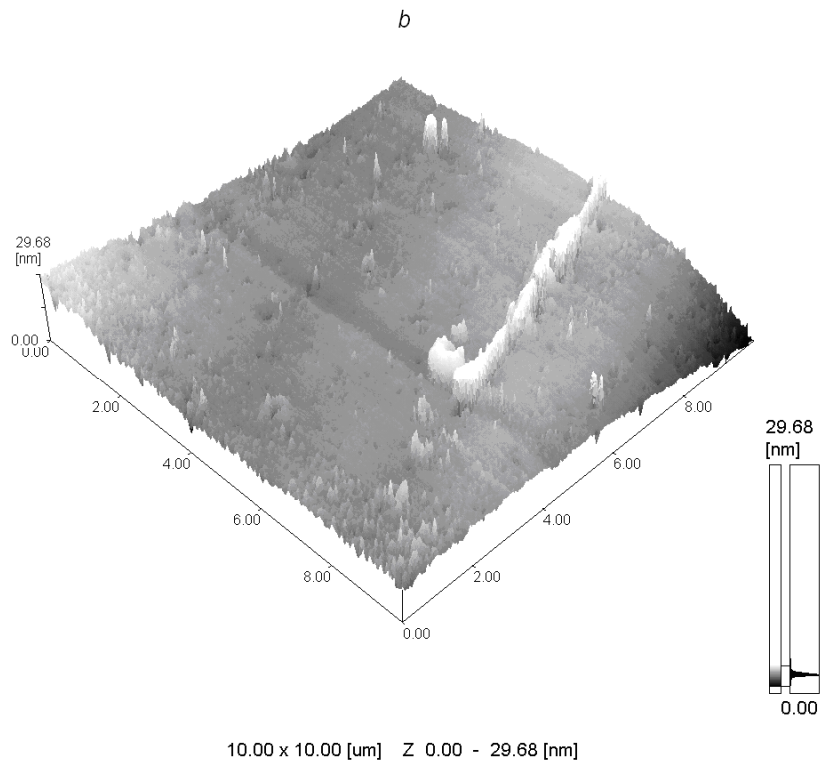
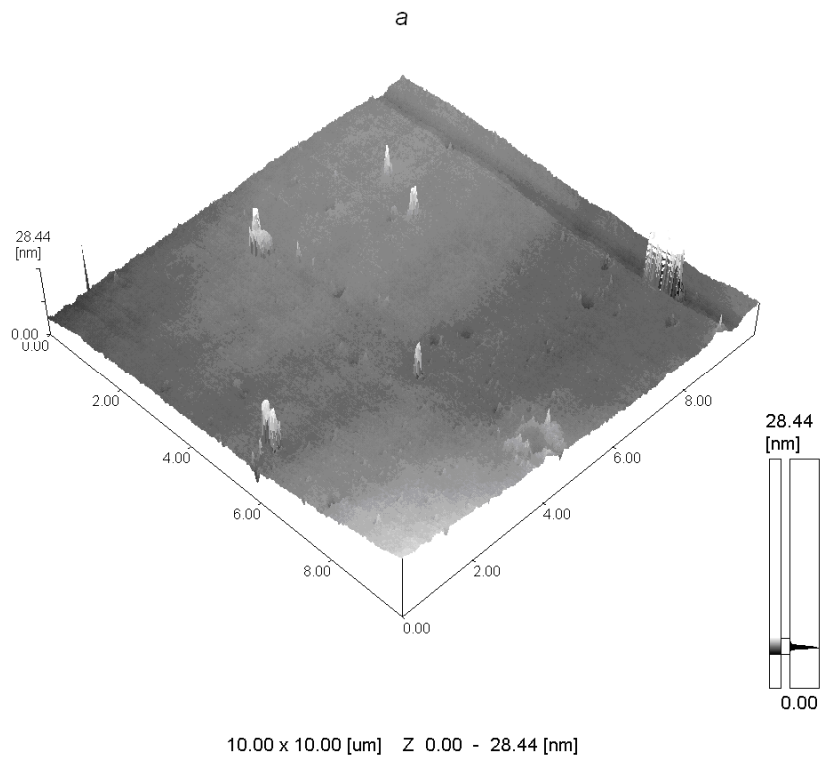


Figura 55: Micrografias obtidas por AFM da superfície do filme de PVAc (a) sem irradiar e (b) irradiado durante 96h com luz UV.

Observando-se os filmes contendo 10% de FLBC, pode-se notar que tanto antes quanto após a irradiação, esses filmes apresentam a superfície aparentemente mais heterogênea do que nos filmes de PVAc puro. Isso possivelmente é relacionado a presença das cadeias ramificadas de lignina que dificultam o empacotamento ordenado das cadeias de PVAc, conduzindo a uma superfície mais rugosa.

Comparando-se os filmes de FLBC/PVAc 10/90 antes e após 96 horas de irradiação com luz UV, pode-se observar o aumento da rugosidade da superfície do filme. Isto possivelmente se deve às reações fotoquímicas, como condensação, transesterificação e esterificação que ocorrem entre as cadeias de PVAc e FLBC.

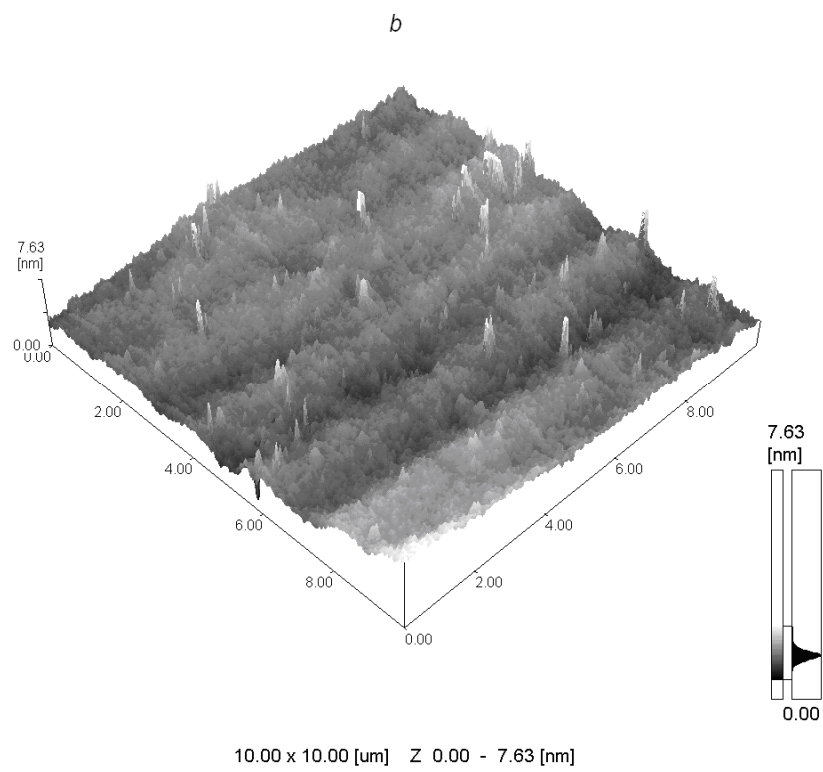
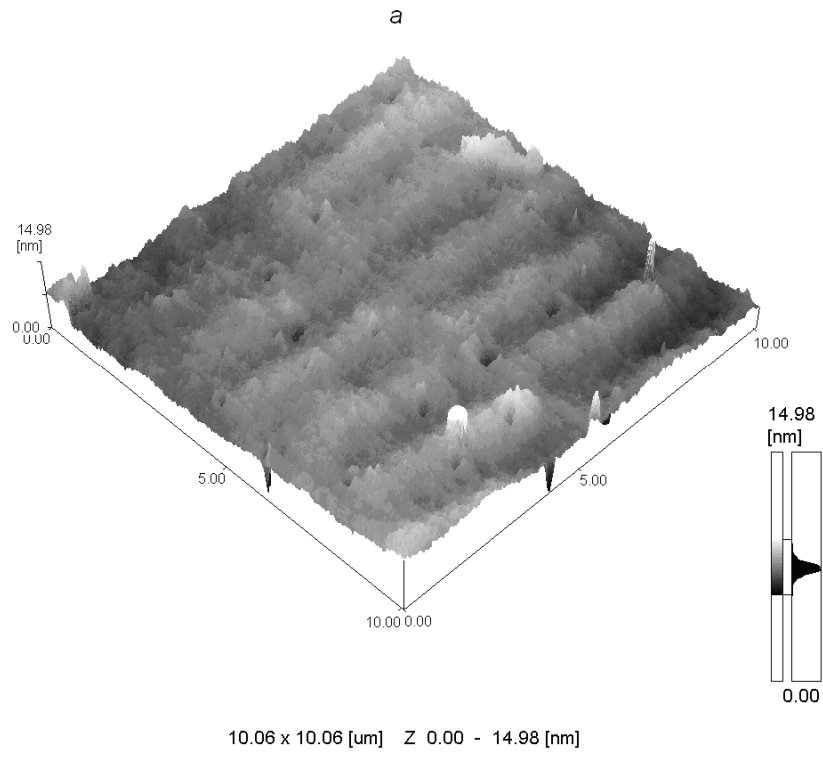


Figura 56: Micrografias obtidas por AFM da superfície do filme de FLBC/PVAc 10/90 (a) sem irradiar e (b) irradiado durante 96h com luz UV.

5.6 Análise dos filmes de PVAc e FLBC/PVAc por Medidas de ângulo de contato

Foram realizadas medidas de ângulo de contato em filmes PVAc e FLBC/PVAc para observar o efeito do tratamento com luz UV e da incorporação de lignina ao filme na superfície do material. Os resultados são apresentados na tabela 11.

Tabela 11: Medidas de ângulo de contato de filmes PVAc e FLBC/PVAc antes e após a irradiação UV.

<i>Filme/ Tempo de irradiação</i>	<i>Ângulo de contato</i>
PVAc/0h	58° ± 2
PVAc/96h	55° ± 2
FLBC/PVAc 10/90 / 0h	78° ± 2
FLBC/PVAc 10/90 / 96h	48° ± 2

Por meio dos resultados apresentados na tabela 11 podemos observar uma diminuição do ângulo de contato e conseqüente aumento da tensão de molhamento dos filmes irradiados em relação aos filmes não irradiados. Avaliando-se o efeito da incorporação de FLBC ao filme não irradiado, pode-se notar que há um aumento significativo do ângulo de contato em relação ao PVAc puro, portanto, o filme torna-se mais hidrofóbico com a presença de lignina. Observamos também que com a irradiação, ocorre uma maior diminuição do ângulo de contato para o filme contendo FLBC do que para os filmes de PVAc puros, portanto um aumento da tensão de molhamento, sugerindo que a ação da luz UV sobre a FLBC pode estar induzindo a formação de grupos polares na superfície do PVAc.

Estes resultados vão de encontro com os resultados obtidos por MEV e AFM, confirmando a ocorrência de alterações nas características superficiais do filme com a incorporação de FLBC e também após a irradiação UV. Possivelmente, as reações fotoquímicas que ocorrem no PVAc, ocasionam a formação de novos grupos, com o aparecimento de manchas claras, observadas nas micrografias de MEV, aumentando a rugosidade dos filmes, como visto nas micrografias de AFM, e portanto, aumentando ligeiramente a

tensão de molhamento. Já com a incorporação de FLBC, observa-se que o aumento da tensão de molhamento é significativamente maior após a irradiação UV, possivelmente devido a formação de grupos polares que protegem o PVAc da fotodegradação, diminuindo a formação de produtos de degradação como observados nas micrografias de MEV e diminuindo a alteração da rugosidade do filme causada pela irradiação, observadas pelas micrografias de AFM.

5.7 Planejamento Fatorial

Para avaliar a extensão dos efeitos causados pelas variáveis no desenvolvimento das análises assim como na preparação da amostras, a interação que pode ocorrer entre as variáveis e prever a ação desses efeitos nas propriedades dos polímeros e blendas, foi aplicado o planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} . Foram avaliados como resposta a temperatura onde a reação de degradação tem máxima velocidade (T_{max}), a temperatura onde a amostra tem 90% de massa residual (T_{90}) e a temperatura onde a massa da amostra é zero (T_0). Os valores analisados que obtiveram valores de nível-p maiores que 0,05 (95% de confiança) foram desconsiderados.

5.7.1 Planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} para os resultados da termogravimetria do PVAc puro

A tabela 12 apresenta os dados do planejamento fatorial fracionário para o PVAc puro com as variáveis utilizadas em seus níveis inferior e superior, a combinação dessas variáveis e as respostas obtidas em cada ensaio.

Tabela 12: Fatores, combinação dos fatores e resultados do planejamento para T_{max} , T_{90} e T_0 para PVAc puro .

Fatores		-	+
A	Taxa de aquecimento (°C/min)	5	20
B	Atmosfera	N ₂	Ar sintético
C	Fluxo do gás de arraste (mL/min)	20	50
D	Massa da amostra (mg)	3	6
E	Estado da amostra	Filme	Pellets

<i>Ensaio</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D=AB</i>	<i>E=ABC</i>	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	T_0 (°C)
1	-	-	-	+	-	326	312	532
2	+	-	-	-	+	334	326	516
3	-	+	-	-	+	317	297	840
4	+	+	-	+	-	349	328	641
5	-	-	+	+	+	321	305	633
6	+	-	+	-	-	349	328	637
7	-	+	+	-	-	314	300	655
8	+	+	+	+	+	328	320	518

5.7.1.1 Análise de T_{max} do PVAc

A figura 57 apresenta a curva TG do PVAc, com sua respectiva DTG, por meio da qual determinamos T_{max} como sendo o ponto mínimo da DTG.

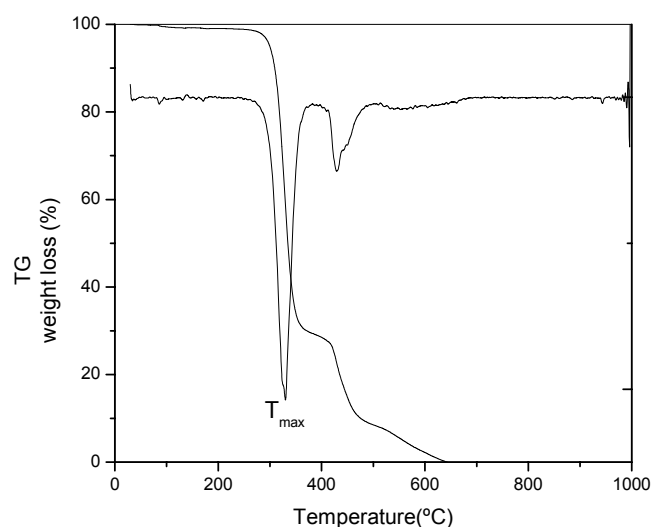


Figura 57: Curva TG do PVAc, $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, atmosfera de N_2 , fluxo de 20 mL/min, porta amostra de Pt.

A tabela 13 apresenta a estimativa do efeito e a contribuição em porcentagem de cada fator, assim como das interações que apresentaram valores significativos. Observa-se que o fator que apresenta maior efeito (20,5) e contribuição (66,52 %), e portanto maior influência sobre a resposta é o fator

(taxa de aquecimento). Valores de efeitos negativos significam que a variável é responsável por uma diminuição da resposta.

Tabela 13: Efeitos e contribuições dos fatores na resposta T_{max} para PVAc puro

Fator	Estimativa do efeito	% contribuição
Taxa de aquecimento	20,5	66,52
Atmosfera	-5,5	4,78
Fluxo do gás de arraste	-3,5	1,93
Massa da amostra	2,5	0,99
Estado da amostra	-9,5	14,28
Taxa de aquec.x Fluxo	0,5	0,04
Taxa de aquec.x Estado	-8,5	11,43

Foi realizada a análise de variância (tabela 14) para se verificar a significância estatística dos efeitos apresentados anteriormente e o ajuste da equação determinada. O nível de confiança menor que 5% significa que o coeficiente é válido dentro de um intervalo de confiança de 95%. Quanto maior o nível de significância, menor o intervalo de confiança. Por esta análise pode-se comprovar que apenas a taxa de aquecimento tem significância estatística num intervalo de confiança de 95%.

Tabela 14: Análise de Variância da equação 11.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Nível-p
Taxa de aquecimento	840,50	1	840,50	0,0136
Resíduos	423,00	6	70,50	
Total	1263,50	7		
	Fc=11,92		Ft=5,59	

O teste F nos mostra que o valor de Fc (F calculado) é maior que o valor de Ft (F tabelado), portanto o ajuste da equação é significativo a um nível de significância de 95%.

Para verificação dos resultados observados, foi realizada a análise dos efeitos e dos resíduos, como mostrado nas figuras 58 e 59.

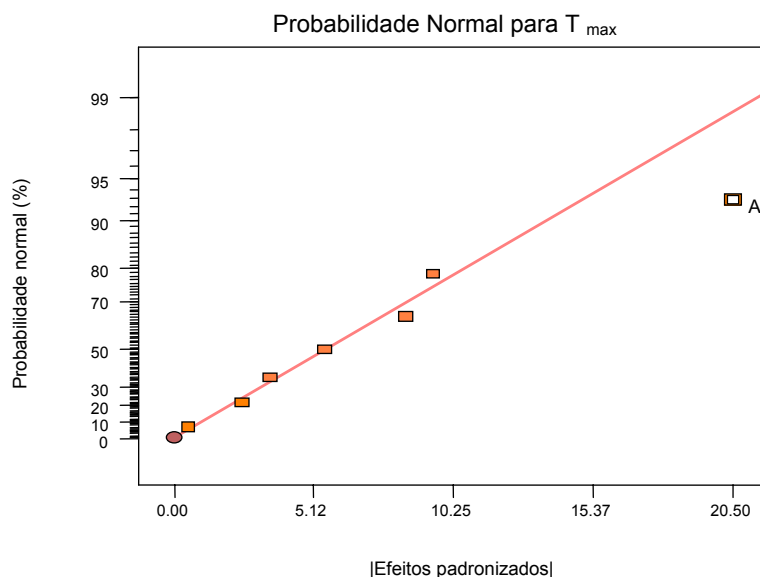


Figura 58: Gráfico da probabilidade normal para os dados de T_{max} para PVAc

O gráfico da probabilidade normal dos dados de T_{max} para PVAc mostra que, à exceção da taxa de aquecimento, todas as outras variáveis e interações estão posicionadas muito próximas da reta. Partindo da idéia que o erro experimental é aleatório e por isso tem distribuição normal, os pontos correspondentes aos valores aleatórios devem se localizar sobre a reta. Os pontos distantes representam os fatores que tem significância estatística. Neste caso, apenas o efeito da taxa de aquecimento é estatisticamente significativo.

Na figura 59, temos o gráfico da distribuição normal dos resíduos. O gráfico normal dos resíduos padronizados nos indica se a suposição da normalidade dos erros aleatórios é apropriada. Se o gráfico apresenta-se como uma reta, é certo supor que a amostra observada vem de uma distribuição normal. Se, por outro lado, o gráfico se apresentar afastados da tendência de uma reta, há uma evidência estatística de que a suposição de que os erros aleatórios apresentam-se independentes de uma distribuição normal.

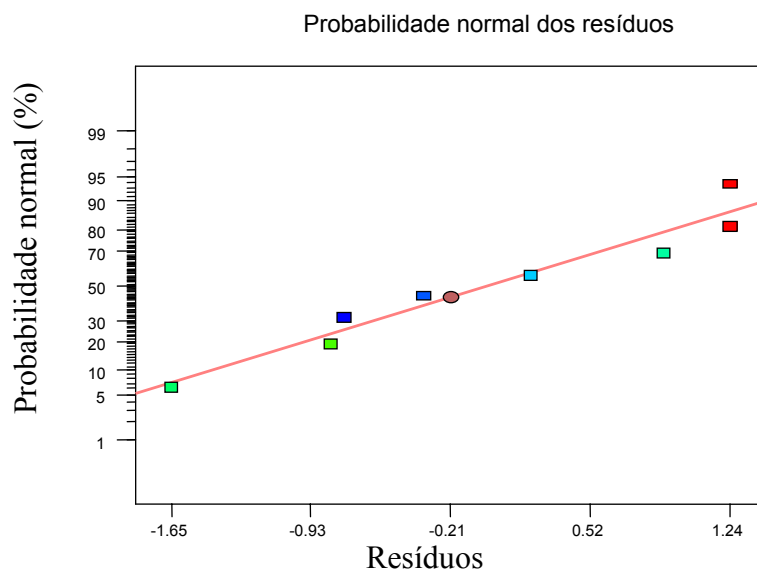


Figura 59: Gráfico da probabilidade normal dos resíduos em relação a T_{\max} para PVAc.

Podemos observar na figura 59 que os resíduos seguem a tendência de uma reta, indicando que os resíduos seguem uma distribuição normal. Ambos os gráficos comprovam que a análise de variância é válida e portanto que o modelo proposto é adequado.

A regressão linear dos valores obtidos pela análise de variância gerou uma equação que se ajusta aos dados experimentais. Nesta equação são utilizados apenas os fatores estatisticamente significativos.

A equação do modelo é:

$$T_{\max} = + 329,75 + (10,25 * \text{taxa de aquecimento}) \quad (11)$$

Podemos observar pela equação 11 que o aumento da taxa de aquecimento ocasiona um aumento da temperatura onde a velocidade da reação de degradação é máxima.

Neste caso, este resultado pode ser devido não somente ao efeito da taxa de aquecimento sobre a degradação da amostra, mas também devido a velocidade com que o equipamento de TGA consegue detectar a variação da massa. Se a velocidade do aquecimento é alta, o fenômeno começa a ocorrer na temperatura característica, porém como o programador de temperatura continua aquecendo o forno, a variação de massa causada pelo fenômeno

somente vai ser detectada quando o termopar da amostra (sensor que acompanha a temperatura) já estiver acusando uma temperatura mais alta que aquela em que a transição de fato ocorreu. A isto chamamos diferença no gradiente de temperatura dentro e fora da amostra.

5.7.1.2 Análise de T_{90} do PVAc

A figura 60 ilustra a variação de T_{90} em função da taxa de aquecimento.

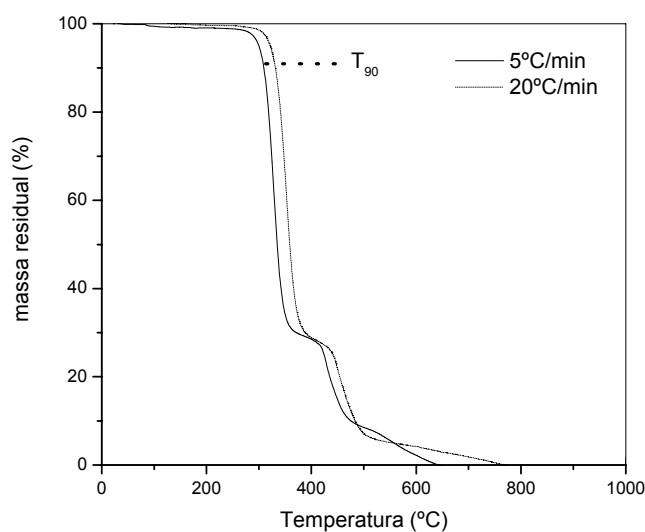


Figura 60: Curvas TG do PVAc, $\beta = 5$ e $20^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo de $20\text{mL}/\text{min}$ de N_2 , porta amostras de Pt.

De acordo com a análise estatística, verificou-se que dentre as variáveis estudadas, aquela que tem maior influência sobre o valor de T_{90} é a taxa de aquecimento, com contribuição superior a 88% sobre o valor da resposta, sendo que o restante dos fatores tem contribuições inferiores a 8%. Os valores dos efeitos são apresentados na tabela 15.

Tabela 15: Efeitos e contribuições dos fatores na resposta T_{90} para PVAc puro

Fator	Estimativa do efeito	% contribuição
Taxa de aquecimento	22	88,91
Atmosfera	-6,5	7,41
Fluxo do gás de arraste	-2,5	1,09
Massa da amostra	3,5	2,14
Estado da amostra	-5	4,38
Taxa de aquec.x Fluxo	-0,5	0,5

Foi realizada a análise de variância para verificar a significância estatística dos efeitos determinados anteriormente e o ajuste da equação determinada.

Tabela 16: Análise de Variância da equação 12

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Nível-p
Taxa de aquecimento	968,00	1	968,00	0,0011
Resíduos	172,00	6	28,67	
Total	1140,00	7		
	$F_c=33,77$		$F_t=5,59$	

Como $F_c > F_t$, concluímos que o ajuste da equação é significativo a um nível de significância de 95% e o valor de nível-p de 0,0011 indica que o fator taxa de aquecimento é significativo.

Para verificação dos resultados, foram obtidos os gráficos dos resíduos, conforme figuras abaixo.

O gráfico da probabilidade normal dos efeitos de T_{90} para o PVAc (figura 61), mostra que apenas o fator taxa de aquecimento, referente a taxa de aquecimento, localiza-se fora da tendência da reta. Considerando-se a distribuição normal do erro experimental, os valores centrais se localizam sobre a reta enquanto os pontos distantes representam os fatores significativos. Para T_{90} , assim como para T_{max} , apenas o efeito da taxa de aquecimento é estatisticamente significativo.

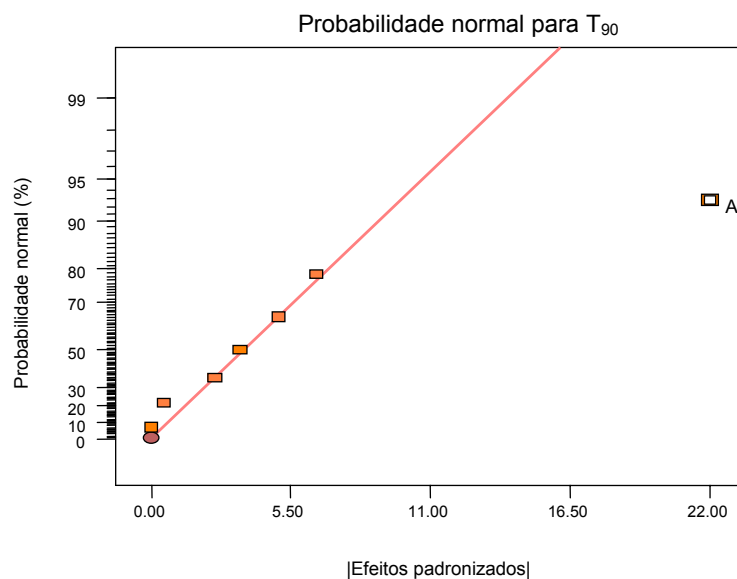


Figura 61: Gráfico normal dos efeitos em relação a T_{90} para PVAc

Na figura 62 temos o gráfico da distribuição dos resíduos que se apresenta como uma reta, portanto os dados observados são distribuídos de maneira normal.

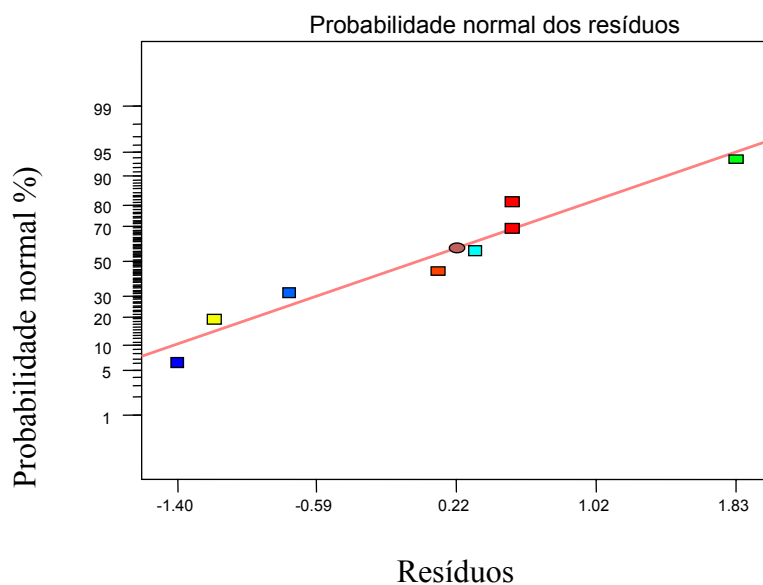


Figura 62: Gráfico de probabilidade normal dos resíduos em relação a T_{90} para PVAc

A partir dos coeficientes com nível de significância superior a 0,05, obtemos a equação 12 abaixo:

$$T_{90} = +314.50 + (11.00 * \text{taxa de aquecimento}) \quad (12)$$

A equação do modelo nos mostra que conforme aumentamos a taxa de aquecimento, maior será T_{90} .

5.7.1.3 Análise de T_0 do PVAc

Foi realizada a análise estatística dos fatores relacionados a temperatura T_0 , dada no ponto onde a massa da amostra chega a zero. Na tabela 17 são mostrados os valores das estimativas dos efeitos assim como sua contribuição percentual. O fator que apresenta maior contribuição sobre a resposta T_0 é a interação entre a taxa de aquecimento e o estado da amostra, porém, essa interação apresenta nível de significância superior a 0,05, assim como os demais fatores e interações, indicando-nos que nenhum dos fatores em estudo é estatisticamente significativo na resposta T_0 .

Tabela 17: Efeitos e contribuições dos fatores na resposta T_0 para PVAc puro

<i>Fator</i>	<i>Estimativa do efeito</i>	<i>% contribuição</i>
Taxa de aquecimento	-87	19,05
Atmosfera	84	17,76
Fluxo do gás de arraste	-21,5	1,16
Massa da amostra	-81	16,51
Estado da amostra	10,5	0,27
Taxa de aquec.x Fluxo	20,5	1,06
Taxa de aquec.x Estado	123,5	44,18

Observa-se que o gráfico normal dos efeitos (figura 63) apresenta todos seus pontos distribuídos em torno da reta, o que nos mostra que nenhum dos efeitos é significativo nesse caso.

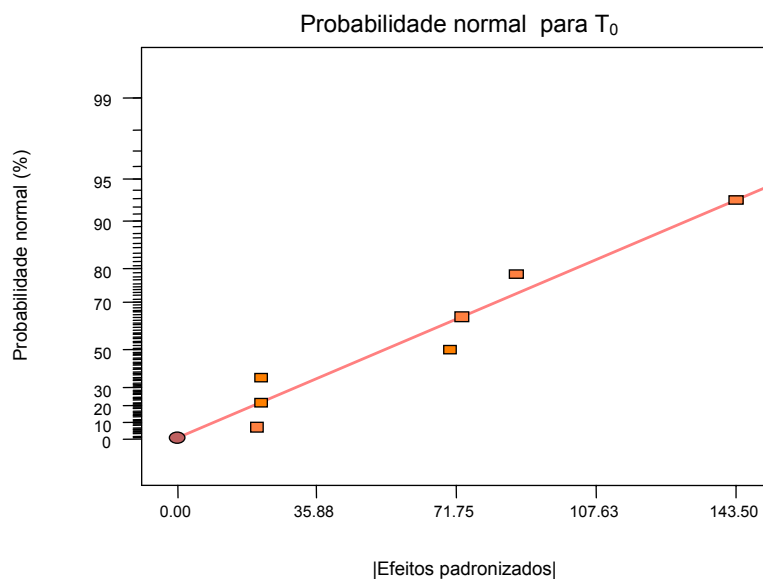


Figura 63: Gráfico normal dos efeitos em relação a T_0 para o PVAc

Nesse caso, T_0 não é afetada pelos parâmetros considerados no estudo.

5.7.2 Planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} para os resultados da termogravimetria das blendas FLBC/PVAc

A tabela 18 apresenta os dados do planejamento fatorial fracionário para as blendas FLBC/PVAc com as variáveis utilizadas em seus níveis inferior e superior, a combinação dessas variáveis, as respostas obtidas em cada ensaio.

Tabela 18: Fatores e combinação dos fatores e resultados no planejamento T_{max} , T_{90} e T_0 das blendas FLBC/PVAc

Fatores		-	+
A	Taxa de aquecimento (°C/min)	5	20
B	Atmosfera	N ₂	Ar sintético
C	Fluxo do gás de arraste (mL/min)	20	50
D	Massa da amostra (mg)	3	6
E	Quantidade de FLBC (%)	0	5

Ensaio	A	B	C	D=AB	E=ABC	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	T_0 (°C)
1	-	-	-	+	-	326	312	637
2	+	-	-	-	+	349	330	814
3	-	+	-	-	+	329	302	512
4	+	+	-	+	-	349	328	633
5	-	-	+	+	+	332	311	794
6	+	-	+	-	-	349	328	655
7	-	+	+	-	-	314	300	618
8	+	+	+	+	+	350	329	544

5.7.2.1 Análise de T_{max} da blenda FLBC/PVAc

A figura 64 apresenta as curvas DTG para o PVAc puro e para a blenda contendo 5% de FLBC. Observa-se que o mínimo da curva DTG, que indica o ponto onde a velocidade da reação de degradação é máxima, desloca-se para valores maiores em aproximadamente 20°C na presença de FLBC. Esse efeito ocorre devido à propriedade estabilizante da lignina, que desloca a reação de degradação para maiores temperaturas.

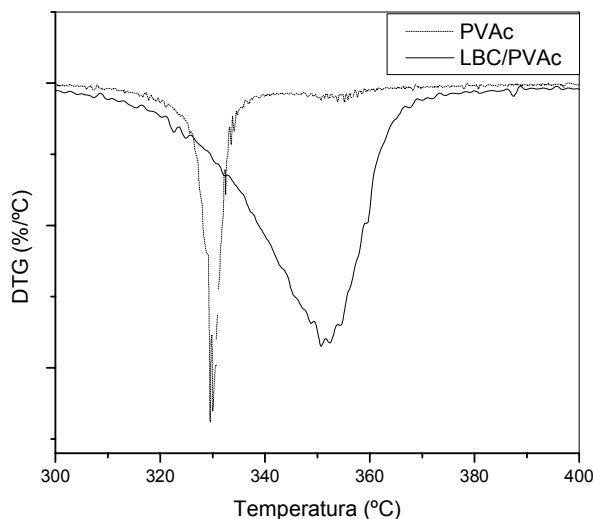


Figura 64: Curvas DTG para PVAc puro e blenda 5/95 FLBC/PVAc, $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, fluxo de 50 mL/min de ar sintético, porta amostras de Pt.

De acordo com a análise estatística, verificou-se que dentre as variáveis estudadas, aquela que tem maior influência sobre o valor de T_{max} para a blenda FLBC/PVAc é a taxa de aquecimento, contribuindo em 86% no valor da resposta, conforme pode ser observado pelos valores dos efeitos e contribuições mostrados na tabela 19.

Tabela 19: Efeitos e contribuições dos fatores na resposta T_{max} para a blenda FLBC/PVAc

Fator	Estimativa do efeito	% contribuição
Taxa de aquecimento	24	86,00
Atmosfera	-3,5	1,83
Fluxo do gás de arraste	-2	0,60
Massa da amostra	4	2,39
Quantidade de FLBC	5,5	4,52
Taxa de aquec. X Fluxo	2,5	0,93
Taxa de aquec. X Quant. FLBC	-5	3,73

Foi realizada a análise de variância (tabela 20) para verificar a significância estatística dos efeitos determinados anteriormente e o ajuste da

equação determinada. Apenas o fator A, referente à taxa de aquecimento tem nível de significância inferior a 0,05, sendo o único considerado estatisticamente significativo.

Tabela 20: Análise de Variância para a equação 13

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média quadrática</i>	<i>Nível-p</i>
Taxa de aquecimento	1152,00	1	1152,00	0,0009
Resíduos	187,50	6	31,25	
Total	1339,50	7		
Fc=36,86			Ft=5,59	

Como $F_c > F_t$, concluímos que o ajuste da equação é significativo a um nível de significância de 95%.

Para verificação dos resultados, foram observados os gráficos da distribuição normal dos efeitos e dos resíduos, mostrados nas figuras abaixo.

Observa-se pelo gráfico normal dos efeitos (figura 65) que a taxa de aquecimento se apresenta fora da tendência da reta, demonstrando a significância estatística desse fator.

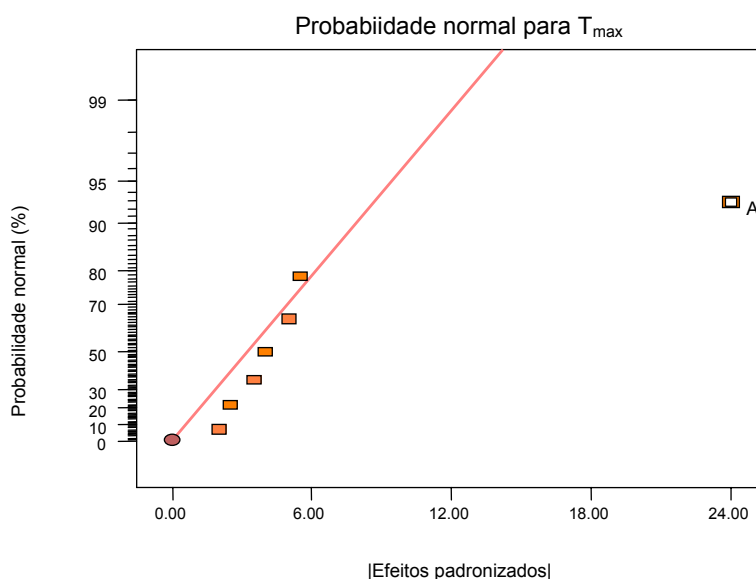


Figura 65: Gráfico normal dos efeitos em relação a T_{max} para blendas FLBC/PVAc

Na figura 66 observamos que os resíduos se apresentam seguindo tendência de uma reta, mostrando assim que os mesmos se apresentam segundo uma distribuição normal.

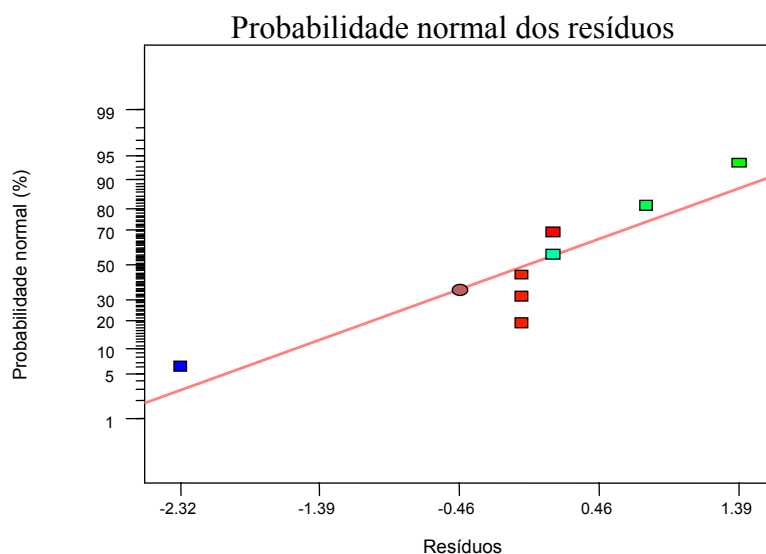


Figura 66: Gráfico de probabilidade normal dos resíduos em relação a T_{max} para as blendas FLBC/PVAc

A regressão linear dos valores obtidos gerou uma equação que se ajusta aos dados experimentais. Nesta equação utilizou-se somente o efeito da variável estatisticamente significativa. A equação 13 apresentada é a equação modelo para a resposta T_{max} para a blenda FLBC/PVAc

$$T_{max} = +337.25 + (12.00 * \text{taxa de aquecimento}) \quad (13)$$

Pela equação obtida podemos observar que quanto maior a taxa de aquecimento, maior será T_{max} , ou seja, a temperatura onde a velocidade da reação de degradação é máxima será maior. Em termos experimentais, subentende-se inserido nesse fator o efeito da diferença do gradiente de calor dentro e fora da amostra.

Comparando-se a equação para o PVAc puro e a equação para o PVAc na presença de FLBC, podemos notar que mantendo-se uma mesma taxa de aquecimento, T_{max} será maior nas blendas. Esse fato é decorrente da

propriedade termoestabilizante da lignina, com sua composição química rica em unidades fenólicas mostrando-se com boa capacidade estabilizante contra o calor e luz.

5.7.2.2 Análise de T_{90} das blendas FLBC/PVAc

A tabela 21 apresenta os valores dos efeitos e suas contribuições para a resposta de T_{90} das blendas FLBC/PVAc. Podemos observar que os fatores taxa de aquecimento, atmosfera e massa inicial da amostra apresentam os maiores valores de contribuição, sendo respectivamente de 89,76%, 5,36% e 4,43%.

Tabela 21: Efeitos e contribuições dos fatores na resposta T_{90} para a blenda FLBC/PVAc

<i>Fator</i>	<i>Estimativa do efeito</i>	<i>% contribuição</i>
Taxa de aquecimento	22,5	89,76
Atmosfera	-5,5	5,36
Fluxo do gás de arraste	-1	0,18
Massa da amostra	5	4,43
Quantidade de FLBC	1	0,18
Taxa de aquec. X Fluxo	0,5	0,04
Taxa de aquec. X Quant. FLBC	0,5	0,04

Foi realizada a análise de variância (tabela 22) para verificar a significância estatística dos efeitos determinados anteriormente e o ajuste da equação determinada. Os fatores taxa de aquecimento, atmosfera e massa da amostra tem nível de significância inferiores a 0,05 e, portanto, são estatisticamente significativos.

Tabela 22: Análise de variância para a equação 14

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Nível-p
Modelo	1123,00	3	374,33	<0,0001
Taxa de aquecimento	1012,50	1	1012,50	<0,0001
Atmosfera	60,50	1	60,50	0,0022
Massa da amostra	50,00	1	50,00	0,0032
Resíduos	5	4	1,25	
Total	11258,00	7		
Fc=299,47			Ft=6,59	

Para verificação dos resultados obtidos, foram obtidos os gráficos da probabilidade normal dos efeitos e dos resíduos, mostrados abaixo.

Observa-se pelo gráfico normal dos efeitos (figura 67) que os fatores taxa de aquecimento, atmosfera e massa da amostra se apresentam fora da tendência da reta, indicando que são estatisticamente significativos. Comparando-se com o planejamento fatorial para o PVAc puro, observamos que a adição de lignina ocasiona a influência de um maior número de variáveis significativas, dessa maneira, os fatores atmosfera e massa da amostra, além da taxa de aquecimento que também é significativa para o PVAc puro, influenciam nos valores de T_{90} de maneira significativa, mostrando que a estabilidade térmica da polímero é alterada pela presença de lignina, ficando susceptível a influência de mais fatores.

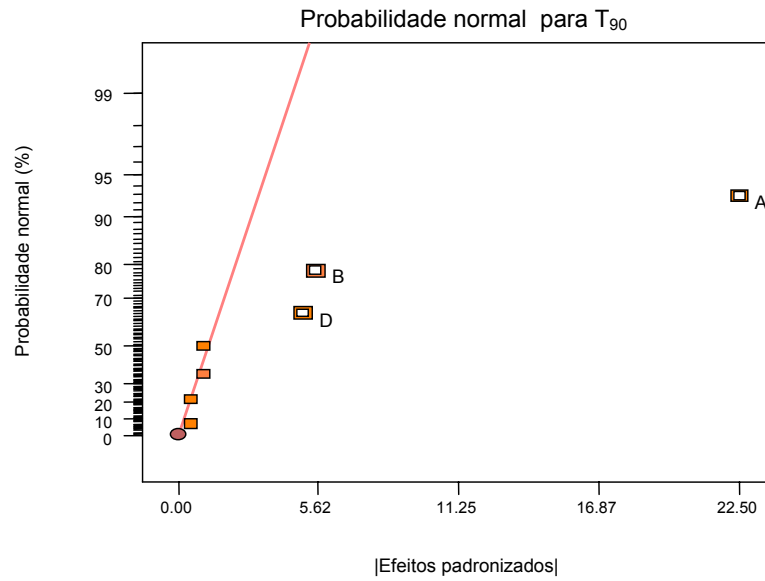


Figura 67: Gráfico normal dos efeitos em relação a T_{90} para as blendas FLBC/PVAc

O gráfico dos resíduos (figura 68) nos indica que estes apresentam-se seguindo a tendência de uma reta, o que por sua vez satisfaz a suposição de que estes se apresentam conforme uma distribuição normal.

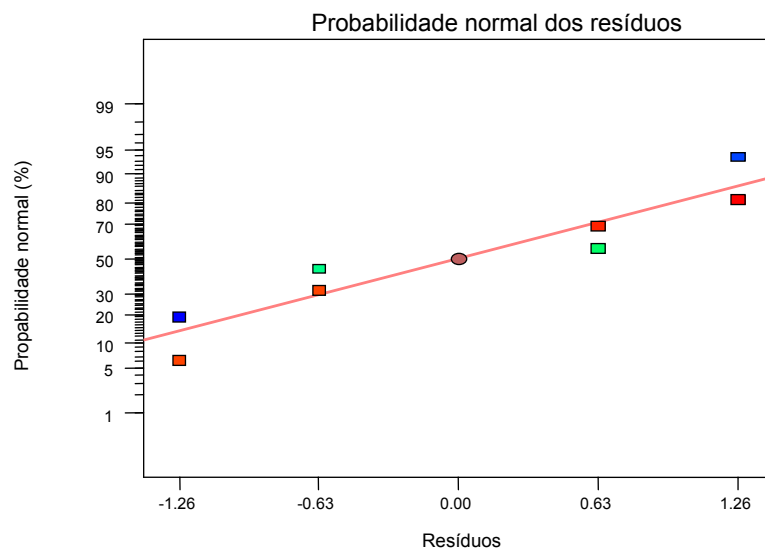


Figura 68: Gráfico normal dos resíduos em relação a T_{90} para as blendas FLBC/PVAc.

A equação do modelo é:

$$T_{90} = +317.50 + (11.25 * \text{taxa de aquecimento}) - (2.75 * \text{atmosfera}) + (2.50 * \text{massa da amostra}) \quad (14)$$

Podemos observar que o aumento da taxa de aquecimento e da massa da mostra ocasionam um aumento de T_{90} . Esse fator nos dá o indicativo da estabilidade térmica da amostra, mostrando que maiores valores de taxa de aquecimento provocam um aumento da estabilidade térmica da amostra. Neste caso, também há a influência do efeito do gradiente de temperatura dentro e fora da amostra, além do aumento da estabilidade térmica com o aumento da taxa de aquecimento. Também ocorre o aumento de T_{90} com o aumento da massa da amostra. Este efeito deve-se ao fato de a amostra com maior massa levar mais tempo para alcançar o equilíbrio térmico com o meio. A atmosfera também mostra-se influente na estabilidade térmica da blenda, o que pode nos indicar a propensão da blenda as influências da atmosfera, principalmente da oxidante.

O gráfico cúbico (figura 69) ilustra como acontece a variação de T_{90} nos níveis superiores e inferiores dos fatores estatisticamente significativos.

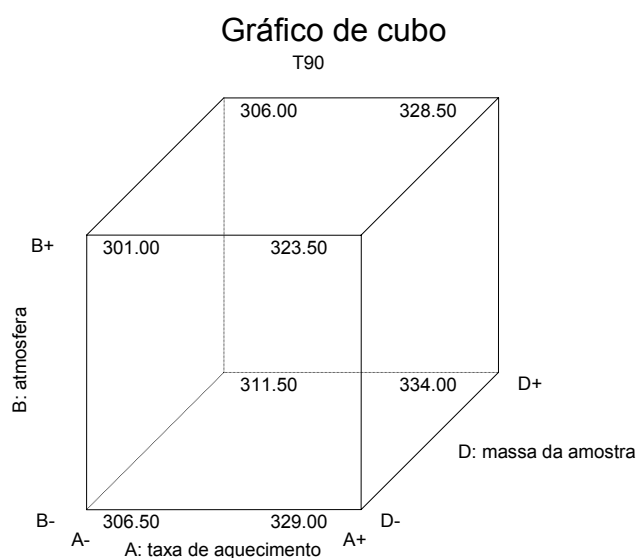


Figura 69: Gráfico de cubo para a variação dos fatores significativos e as respectivas respostas de T_{90} da blenda.

5.7.2.3 Análise de T_0 das blendas FLBC/PVAc

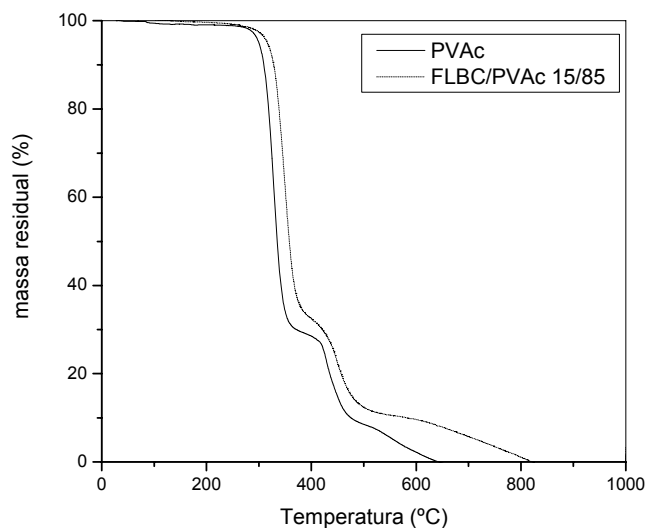


Figura 70: Curvas TG para PVAc puro e blenda FLBC/PVAc 15/85, $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo de N_2 de 20mL/min, porta amostra de Pt.

Na figura 70, podemos observar que na fase final da reação, o PVAc puro perde toda sua massa em temperatura inferior à blenda. Isso ocorre devido as diferentes reações que a presença de lignina ocasiona na degradação térmica do polímero.

Tabela 23: Efeitos e contribuições dos efeitos de T_0 para as blendas FLBC/PVAc

Fator	Estimativa do efeito	% contribuição
Taxa de aquecimento	21,25	1,14
Atmosfera	-148,25	55,35
Fluxo do gás de arraste	3,75	0,03
Massa da amostra	2,25	0,01
Quantidade de FLBC	30,25	2,30
Taxa de aquec. X Fluxo	-127,75	41,10
Taxa de aquec. X Quant. FLBC	4,75	0,06

Foi realizada a análise de variância para verificar a significância estatística dos efeitos determinados anteriormente e o ajuste da equação modelo. Os fatores B e a interação entre os fatores A e C tem nível de significância inferiores a 0,05 e, portanto, são estatisticamente significativos.

Tabela 24: Análise de Variância para o ajuste da equação 15

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Nível-p
Modelo	76596,25	2	38298,13	0,0002
Atmosfera	43956,13	1	43956,13	0,0003
Taxa de aquec.x Fluxo	32640,12	1	32640,12	0,0006
Resíduos	2816,62	5	563,32	
Total	79412,88	7		
Fc=67,99			Ft=5,79	

Como Fc é maior que Ft temos que o ajuste da equação é significativo a um nível de significância de 95%.

Para verificação dos resultados obtidos, foram obtidos os gráficos da probabilidade normal dos efeitos e dos resíduos (figuras 71 e 72), mostrados abaixo.

Observa-se pelo gráfico normal dos efeitos que o fator atmosfera e a interação entre os fatores taxa de aquecimento e fluxo do gás de arraste se apresentam fora da tendência da reta, indicando que são estatisticamente significativos.

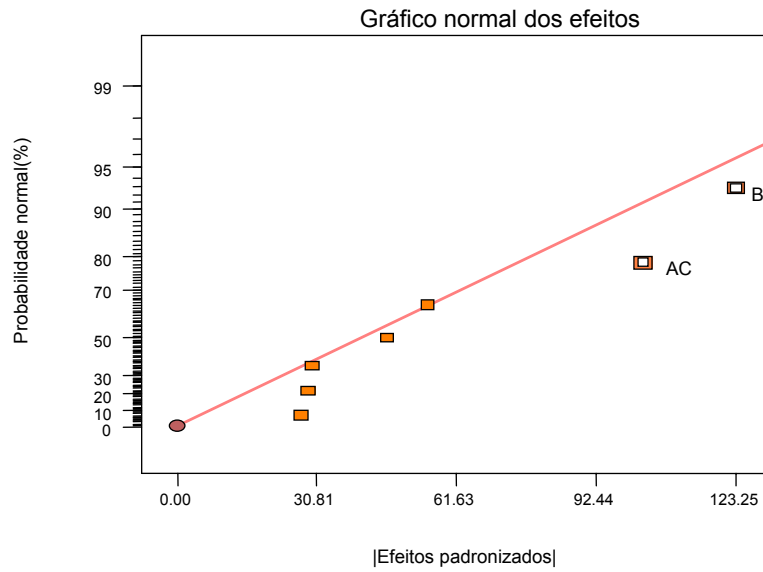


Figura 71: Gráfico normal dos efeitos em relação a T_0 para as blendas FLBC/PVAc.

O gráfico dos resíduos (figura 72) nos indica que estes se apresentam seguindo a tendência de uma reta, o que por sua vez satisfaz a suposição de que estes se apresentam conforme uma distribuição normal.

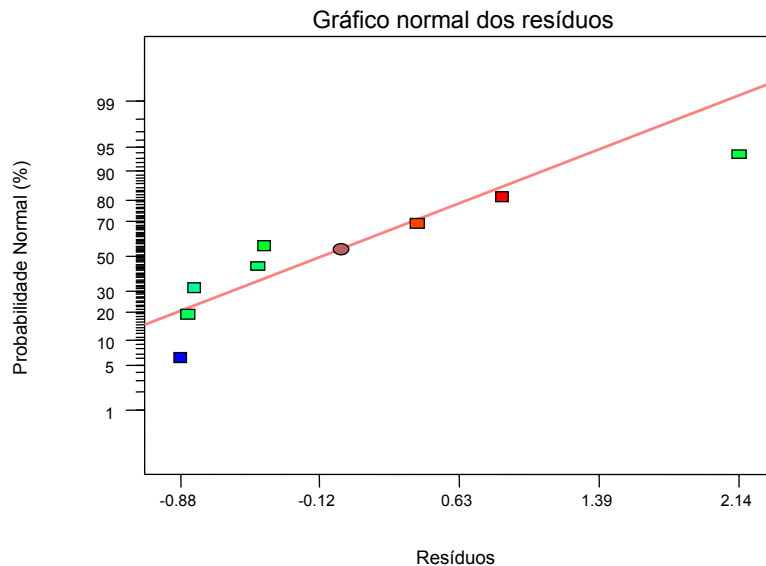


Figura 72: Gráfico normal dos resíduos em relação a T_0 para as blendas FLBC/PVAc.

A equação para o modelo é:

$$T_0 = +650.88 - (74.13 * \text{atmosfera}) - (63.87 * \text{taxa de aquecimento} * \text{fluxo}) \quad (5)$$

Pela equação modelo podemos observar que o valor de T_0 diminui com o aumento da taxa de aquecimento ou do fluxo de gás de arraste. O fator taxa de aquecimento influencia de maneira contrária ao T_{\max} e T_{90} . T_0 representa o final do processo de degradação e nessa etapa as reações são muito complexas e o conjunto de reações é exotérmico, ao contrário de T_{\max} e T_{90} , onde as reações são endotérmicas.

Já com o aumento do fluxo do gás de arraste, diminui a temperatura aonde a reação de degradação chega ao final. Isso ocorre já que o gás de arraste tem maior fluxo, carrega com maior velocidade os gases voláteis produzidos, deslocando o equilíbrio para a formação de produtos. A atmosfera, por sua vez, demonstra que o maior poder oxidante da atmosfera de ar sintético ocasiona uma perda da massa total da amostra mais rapidamente.

Comparando-se o resultado obtido para o PVAc puro com os resultados para as blendas, observa-se que no primeiro caso, nenhum dos fatores experimentais é significativo, enquanto no segundo caso, o fator interação entre taxa de aquecimento e fluxo do gás de arraste é significativo. Isso nos demonstra novamente que a presença de lignina altera as reações ocorrentes na fase final da degradação do PVAc, tornando-a dependente da taxa de aquecimento e do fluxo do gás de arraste. Isso ocorre devido à formação dos produtos intermediários na presença de lignina, alterando a fase final da reação.

6. CONCLUSÕES

- A fração de até 15% de lignina fórmica de bagaço de cana solúvel em acetona possui propriedades termoestabilizantes/fotoprotetoras quando empregado em blendas poliméricas com poli(acetato de vinila) (PVAc).

- As simulações de FTIR, TGA e DSC das blendas sugerem a existência de interações intermoleculares entre as cadeias de PVAc e FLBC.

- As análises de TGA apontam que ocorre aumento de estabilidade térmica quando FLBC é incorporada aos filmes de PVAc, sendo que o maior valor se apresenta na blenda contendo 5% de FLBC, o que pode ser visualizado pelo parâmetro T_{90} . A temperatura onde a velocidade de degradação térmica é máxima (T_{max1} e T_{max2}) também aumenta com a incorporação de FLBC aos filmes, tendo seu máximo valor para a blenda contendo 5% de FLBC. A irradiação UV diminui tanto a estabilidade térmica quanto a temperatura de máxima velocidade de degradação, quando comparado aos filmes não irradiados. A energia de ativação da degradação térmica do PVAc diminui com a incorporação de lignina ao filme, porém a degradação ocorre em temperaturas superiores ao PVAc puro.

- Os resultados de DSC mostram que a transição vítrea dos filmes de PVAc se desloca para maiores temperaturas com a incorporação de FLBC ao filme. A irradiação causa o aumento da Tg para o PVAc puro, porém para as blendas contendo lignina, não houve aumento significativo.

- As imagens de MEV revelam que o PVAc sofre fotodegradação com a irradiação UV, porém, na presença de 10% de FLBC, esse efeito é minimizado.

- As micrografias de AFM mostram que o filme de PVAc puro apresenta sua superfície mais heterogênea após a irradiação, e para os filmes contendo lignina, a superfície se apresenta mais irregular, tanto antes quanto após a irradiação.

- As medidas de ângulo de contato mostraram que a presença de lignina diminui a tensão de molhamento, enquanto a irradiação aumenta a tensão de molhamento. Para o filme contendo FLBC, a irradiação acarretou um maior aumento da tensão de molhamento, sugerindo a formação de grupos polares na superfície do filme.

- O planejamento fatorial fracionário possibilitou a determinação das equações de regressão para os fatores T_{90} , T_{max} e T_o , mostrando que as variáveis que afetam as respostas são taxa de aquecimento, massa da amostra, atmosfera e fluxo do gás de arraste.

7. REFERÊNCIAS

1. TEIXEIRA, D. E.; DA COSTA, A. F.; SANTANA, M. A. E. - ***Aglomerados de bagaço de cana-de-açúcar: resistência natural ao ataque de fungos apodrecedores***. Scientia forestalis 52, 1997, 29-34.
2. <http://www.fundaj.gov.br/docs/tropico/desat/bagaco.html>, setembro de 2007.
3. SEVERINO, L. S.; COSTA, F. X.; BELTRÃO, N. E. M.; DE LUCENA, M. A.; GUIMARÃES, M. B., ***Mineralização da torta de mamona, esterco bovino e bagaço de cana estimada pela respiração microbiana***, Revista de Biologia e Ciências da terra. Volume 5. nº 1. 2004.
4. WU, R.; LI, W.; WANG, X.; BIAN, X.; WANG, Y., Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid, ***Bioresource Technology***, in press, 2008.
5. MISHRA, S. B.; MISHRA, A. K.; KAUSHIK, N. K.; KHAN, M. A., Study of performance properties of lignin-based polyblends with polyvinyl chloride, ***Journal of Materials Processing Technology***, 183, 2-3, 2007, p.273-276.
6. CANETTI, M.; BERTINI, F.; CHIRICO, A.; AUDISIO, G., Thermal degradation behaviour of isotactic polypropylene blended with lignin, ***Polymer Degradation and Stability***, 91, 3, 2006, p. 494-498.
7. ULTRACKI, L. A., ***Polymer Alloy and Blends: Thermodynamics and Rheology***, Hanser Publishers, New York, 1990.
8. ULTRACKI, L. A., ***Polymer Alloy and Blends: Thermodynamics and Rheology***, Hanser Publishers, New York, 1990.
9. MARK, H. F., ***Encyclopedia of Polymer Science and technology: plastics, resins, rubber and fibers***, v.15, John Wiley Publishers, New York, 1976, p.607-617.

-
10. MANO, E. B.; MENDES, L. C., **Introdução a polímeros**, Editora Edgar Blucher, 2000.
11. BORRELY, D. F., **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial**, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo-SP, 2002, p.3-4.
12. MCGRAW-HILL; **Encyclopedia of Science and Technology**, McGraw-Hill Inc. New York, 1960. p. 494-495.
13. <http://pslc.ws/macrog/pvac.htm>, julho de 2006
14. <http://www.plastiquarian.com>, outubro de 2006
15. OXFORD UNIVERSITY; **Polymer Data Handbook**, 1999, p. 882-888.
16. SELVASEKARAPANDIAN, S. ;BASKARAN, R.; KAMISHIMA, O.; KAWAMURA, J.; HATTORI, J., Laser Raman and FTIR studies on Li⁺ interaction in PVAc–LiClO₄ polymer electrolytes, **Spectrochimica Acta**, 65 , 2006, p. 1234-1240.
17. SELVASEKARAPANDIAN, S. ;BASKARAN, R.; KAMISHIMA, O.; KAWAMURA, J.; HATTORI, J., Laser Raman and FTIR studies on Li⁺ interaction in PVAc–LiClO₄ polymer electrolytes, **Spectrochimica Acta**, 65 , 2006, p. 1234-1240.
18. ZULFIQAR, S.; AHMAD, S., Thermal degradation of blends of PVAc with polysiloxane – II, **Polymer Degradation and Stability**, 71, 2001, p. 299-304.
19. ZULFIQAR, S.; AHMAD, S., Thermal degradation of blends of PVAc with polysiloxane – II, **Polymer Degradation and Stability**, 71, 2001, p. 299-304.
20. MADORSKY, S. L., **Thermal degradation of organic polymers**, Interscience Publishers, New York, 1964, p. 173-175.
21. MADORSKY, S. L., **Thermal degradation of organic polymers**, Interscience Publishers, New York, 1964, p. 173-175.
22. BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., **Polymer Handbook**, Wiley-Interscience Publication, New York, 1989.
23. RABEK, J. F., **Polymer Photodegradation – Mechanisms and experimental methods**, Chapman & Hall ed., London, 1995.

-
24. RABEK, J. F., ***Polymer Photodegradation – Mechanisms and experimental methods***, Chapman & Hall ed., London, 1995.
25. RABEK, J. F., ***Polymer Photodegradation – Mechanisms and experimental methods***, Chapman & Hall ed., London, 1995.
26. RABEK, J. F., ***Polymer Photodegradation – Mechanisms and experimental methods***, Chapman & Hall ed., London, 1995.
27. RABEK, J. F., ***Polymer Photodegradation – Mechanisms and experimental methods***, Chapman & Hall ed., London, 1995.
28. www.plastiquarian.com, dezembro de 2006.
29. MCGRAW-HILL, ***Encyclopedia of Science and Technology***, McGraw-Hill Inc. New York, 1960. p. 494-495.
30. www.palimpsest.stanford.edu, fevereiro de 2007.
31. DIZHBITE, T.; ZAKIS, G.; KIZIMA, A.; LAZAREVA, E.; ROSSINSKAYA, G.; JURKJANE, V.; TELYSHEVA, G.; VIESTURS, U., Lignin - a useful bioresource for the production of sorption-active materials, ***Bioresource Technology***, 67, 1999, p. 221-228.
32. SJOSTROM, E; ***Wood Chemistry: Fundamentals and Applications***, Academic Press, Inc.; Nova York, USA, 1981, p 71.
33. DOS SANTOS, H. F., Análise Conformacional dos modelos de lignina, ***Química Nova***, 24, 4, 2001, p. 480-490.
34. SUHAS, P. J. M. C.; CARROTT, M. M. L. R., Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review, ***Bioresource Technology***, 98, 2007, p. 2301- 2312.
35. TEJADO, A.;PENA, 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***, 98, 2007, p. 1655–1663 .
36. CAMARGO, F.A., ***Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar***, Dissertação de Mestrado, FEQ-Unicamp, 2003, p.11-13.

-
37. SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R., Characterization of chars from pyrolysis of lignin, *Fuel*, 83, 2004, p. 1469-1482.
38. DOS SANTOS, H. F., Análise Conformacional dos modelos de lignina, *Química Nova*, 24, 4, 2001, p. 480-490.
39. SUHAS, P. J. M. C.; CARROTT, M. M. L. R., Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, 98, 2007, p. 2301- 2312.
40. SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R., Characterization of chars from pyrolysis of lignin, *Fuel*, 83, 2004, p. 1469-1482.
41. SUHAS, P. J. M. C.; CARROTT, M. M. L. R., Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, 98, 2007, p. 2301- 2312.
42. TEJADO, A.;PENA, 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*, 98, 2007, p. 1655–1663.
43. SUHAS, P. J. M. C.; CARROTT, M. M. L. R., Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, 98, 2007, p. 2301- 2312.
44. ALEXY, P.; KOSIKOVA, B.;PODSTRANSKA, G., The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties, *Polymer*, 41, 13, 2000, p. 4901-4908.
45. GOSSELINK, R. J. A.; SNIJDER, M. H. B.; KRANENBARG, A.; KEIJERS, E. R. P.; JONG, E.; STIGSSON, L. L., Characterisation and application of NovaFiber lignin, *Industrial Crops and Products*, 20, 2004, p. 191-203.
46. POUTEAU, C.; DOLE, P.; CATHALA, B.; AVEROUS, L.; BOQUILLON, N., Antioxidant properties of lignin in polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 81, 2003, p. 9-18.
47. KOSIKOVA, B.; DURIS, M.; DEMIANOVA, V., Conversion of lignin biopolymer into surface-active derivatives, *European Polymer Journal*, 36, 6, 2000, p. 1209-1212.
48. SUHAS, P. J. M. C.; CARROTT, M. M. L. R., Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, 98, 2007, p. 2301- 2312.
49. www.ilignin.org, julho 2007.

-
50. <http://www.melbar.com.br/produtos.htm>, julho 2008
51. <http://www.duenorth.net/northway/>, junho 2008
52. CIOBANU, C.; UNGUREANU, M.; IGNAT, L.; UNUREANU, D.; POPA, V. I., Properties of lignin–polyurethane films prepared by casting method, *Industrial Crops and Products*, 20, 2004, p. 231–241.
53. FENGEL, D.; WENEGER, G., *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, v.1, 2ª ed. São Paulo.
54. CAMARGO, F.A., *Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar*, Dissertação de Mestrado, FEQ-Unicamp, 2003, p.15-17.
55. CAMARGO, F.A., *Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar*, Dissertação de Mestrado, FEQ-Unicamp, 2003, p.11-13.
56. CAZACU, G.; PASCU, M. C.; PROFIRE, L.; KOWARSKI, A. I.; MIHAES, M.; VASILE, C., Lignin role in a complex polyolefin blend, *Industrial Crops and Products*, 20, 2004, p. 261–273.
57. CAMARGO, F.A., *Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar*, Dissertação de Mestrado, FEQ-Unicamp, 2003, p.18-19.
58. CORRADINI, E.; PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W., Lignin-poly (vinyl alcohol) blends studied by thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability*, 66, 2, 1999, p.199-208.
59. CAMARGO, F.A., FEQ-Unicamp, Dissertação de Mestrado , *Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar*, 2003, p.22-23.
60. HAGE, E. J.; PESSAN, L.A., *Curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Polímeros. Módulo 7. Blendas Poliméricas*, UFSCar, São Carlos, 2001,p.135.
61. ULTRACKI, L.A., *Polymer Alloys and Blends-Thermodynamics and Rheology*, Munich, Carl Hanser Verlag Publishers, 1989.

-
62. FERNANDES, D. M., ***Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada***, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2005, p.58.
63. BITTENCOURT, P.R.S., ***Lignina Kraft em blendas com álcool polivinílico: caracterização e efeito de radiação UV nos filmes***, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2002, p.27.
64. BITTENCOURT, P. R. S.; SANTOS, G. L.; PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W., Thermal stability and film irradiation effect of poly(vinyl alcohol)/kraft lignin blends, ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***, 79, 2005, p. 371-374.
65. SILVA, M. F.; SILVA, C. A.; FOGO, F. C.; PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W., Thermal and FTIR study of polyvinylpirrolidone/lignin blends, ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***, 79, 2005, p. 367-370.
66. HAINES, J. P., ***Thermal Methods of Analysis: principles, applications and problems***, Blackie Academic Professional, 1995.
67. RAMAJO-ESCALERA, B.; ESPINA, A.; GARCIA, J.R.; SOSA-ARNAO, J.H.; NEBRA, S.A., Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion, ***Thermochimica Acta***, 448, 2006, p. 111–116.
68. HAINES, J. P., ***Thermal Methods of Analysis: principles, applications and problems***, Blackie Academic Professional, 1995.
69. FERNANDES, D. M., ***Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada***, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2003, p.63-65.
70. TOMIYAMA, M.; SUZUKI, C.K., ***Síntese e caracterização de nanovidros de sílica para preforma de fibra óptica***, Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Materiais, Campinas-SP, 2003, p.22-25.
71. TROIANI, E. P., ***Desenvolvimento de eletrodo modificado com filme de poli(1-aminoantraceno) para determinação de dopamina em formulação farmacêutica***, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP, 2007, p. 23-24.

-
72. AMENDOLA, M. C., **Algoritmo genético e espectroscopia no infravermelho- algumas aplicações na indústria cosmética**, Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, p. 1-2, 2007.
73. BITTENCOURT, P.R.S., **Lignina Kraft em blendas com álcool polivinílico: caracterização e efeito de radiação UV nos filmes**, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2002, p.32-34.
- 74.SANTOS, W. L. F., **Modificação e tingimento de filmes e malhas de poli(tereftalato de etileno)**, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2005, p.33-36.
75. YANG, W.; HUNG, K.; HSIEH, C., Determination of optimal experimental conditions for the preparation of lead zirconate titanate via sol-precipitate process by applying statistical methods. **Materials Science and Engineering**, A333, 2002, p. 123-133.
76. BIZI, C. M. P., **Efeito das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetenileno nas propriedades de blendas de borracha natural/estireno butadieno**, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2007, p.42-55.
- 77 . BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Como fazer experimentos**, Editora Unicamp, 2003.
78. BIZI, C. M. P., **Efeito das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetenileno nas propriedades de blendas de borracha natural/estireno butadieno**, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2007, p.42-55.
79. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Como fazer experimentos**, Editora Unicamp, 2003.
80. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Como fazer experimentos**, Editora Unicamp, 2003.
81. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Como fazer experimentos**, Editora Unicamp, 2003.
82. BIZI, C. M. P., **Efeito das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetenileno nas propriedades de blendas de borracha natural/estireno butadieno**, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2007, p.42-55.
- 83 SELVASEKARAPANDIAN, S. ;BASKARAN, R.; KAMISHIMA, O.; KAWAMURA, J.; HATTORI, J., Laser Raman and FTIR studies on Li⁺ interaction in PVAc–LiClO₄ polymer electrolytes, **Spectrochimica Acta**, 65 , 2006, p. 1234-1240.

-
84. BLAZEVSKA-GILEV, J.; KUPCIK, J.; SUBRT, J.; BASTL, Z.; GALIKOVA, A.; POLA, J., IR laser ablative decomposition of poly(vinyl acetate) loaded with Fe and Cu particles, ***Polymer Degradation and Stability***, 91, 2006, 2241-2248.
85. HOLLAND, B. J., HAY, J. N., The thermal degradation of poly(vinyl acetate) measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy, ***Polymer***, 42, 2002, p. 2207-2211.
86. COLEMAN, M. M.; PAINTER, P. C. ***Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Probing the structure of multicomponent polymer blends***, Pennsylvania, 1985.
87. FENGEL, D.; WEGENER, G. ***Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions***. Walter de Gruyter, Berlin/New York 1989.
88. FERNANDES, D. M., Thermal and photochemical stability of poly(vinyl alcohol)/modified lignin blends, ***Polymer Degradation and Stability***, 91, 2006, p.1192-1201
89. VYAZOVKIN, S., Isoconversional Kinetics, ***Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry***, 5, 2008, p.503–538.
90. PIELICHOWSKI, K., Kinetic analysis of the thermal decomposition of polyaniline, ***Solid State Ionics***, 104, 1997, p.123-132.
91. KADLA, J.F.; KUBO, S., Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends, ***Composites: Part A: applied science and manufacturing***, 35, 2004, p.395-400.
92. VAIDERGORIN, E. Y. L., MARCONDES, M. E. R., TOSCANO, V. G., Photodegradation of Poly (vinyl acetate), ***Polymer Degradation and Stability***, 18, 1987, p. 329-339.
93. FENGEL, D.; WENEGER, G., ***Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions***, Walter de Gruyter, v.1, 2^a ed. São Paulo.