



COMPORTAMENTO MECÂNICO E VISCOELÁSTICO DE FILMES DE POLI(SUCCINATO-CO-ADIPATO DE BUTILENO) E LIGNINA KRAFT

Lais T. Possari^{1*}, Talita R. Rocha², Rosário E. S. Bretas², João Paulo C. Fernandes³ e Sílvia H. P. Bettini^{1,2}

1 -, Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. *lais.possari@estudante.ufscar.br

2 - Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais.

3- Luxembourg Institute of Science and Technology, Materials Research and Technology Department.

RESUMO

A lignina é uma biomacromolécula abundante na natureza e obtida majoritariamente como subproduto da produção de papel. A incorporação de lignina Kraft em matrizes poliméricas é uma estratégia para seu reaproveitamento em aplicações de maior valor agregado e proporciona propriedades funcionais aos compostos, como a proteção à radiação UV. Neste trabalho, filmes planos à base de poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA) foram extrudados com teores de lignina de 0 até 15% em massa, sob diferentes condições de processamento (temperatura e rotação das roscas). Os efeitos da composição e das condições de processamento na dispersão da lignina, na degradação da matriz e nas propriedades mecânicas e viscoelásticas dos compostos foram investigados por meio de microscopia óptica, cromatografia por exclusão de tamanho, ensaios mecânicos de tração, reometria de placas paralelas (regime permanente e oscilatório) e análises termodinâmico-mecânicas (DMTA). Os resultados mostraram que a dispersão de lignina é fortemente influenciada pelos parâmetros de processo. As condições de extrusão não tiveram efeito significativo na degradação do PBSA, mas a presença de lignina catalisou as reações de hidrólise do PBSA devido ao seu caráter ácido, decorrente do processo Kraft de extração. Além disso, o aumento na concentração de lignina provocou a redução da tensão e deformação de ruptura sob tração. A incorporação de lignina restringiu a mobilidade molecular do PBSA e aumentou seu módulo de armazenamento no estado sólido. Em temperaturas mais elevadas, próximas à temperatura de transição vítrea (T_g) da lignina, a mesma promoveu aumento de volume livre no sistema e redução de emaranhamentos do PBSA devido à maior mobilidade de seus segmentos moleculares periféricos, resultando na diminuição viscoelasticidade dos compostos. Podemos concluir que a lignina demonstrou se comportar predominantemente como partícula rígida em temperaturas significativamente abaixo de sua T_g , atuando como carga. Com a elevação da temperatura, a lignina gradualmente passou a atuar como lubrificante. Tal comportamento se mostrou influenciado também pelos níveis de dispersão da lignina e, por consequência, pelas condições de processamento. Apesar da degradação do PBSA e redução da tensão e deformação de ruptura dos compostos com a adição de lignina, tais propriedades mecânicas foram mantidas em níveis adequados para aplicações práticas dos filmes (acima de 26 MPa e 600%, respectivamente).

Palavras-chave: lignina, polímero biodegradável, reologia, viscoelasticidade, DMTA.

INTRODUÇÃO

A lignina é uma matéria-prima de origem renovável, baixo custo e alta disponibilidade, sendo desejável seu reaproveitamento em aplicações de maior valor agregado.⁽¹⁾ Uma das estratégias para isto é a sua incorporação em polímeros termoplásticos, aos quais é capaz de conferir propriedades funcionais, como a proteção à radiação UV, por exemplo.^(2,3) Sua associação a polímeros biodegradáveis é de particular interesse para o desenvolvimento de materiais poliméricos mais sustentáveis.⁽⁴⁾ Segundo Kun e Pukánszky⁽⁵⁾, a lignina pode se comportar como uma partícula rígida se processada em temperaturas inferiores a sua T_g , dando origem a um material compósito; ou como substância macromolecular com certa mobilidade molecular, resultando em um material mais semelhante a uma blenda. É possível, ainda, que a lignina apresente as duas características simultaneamente (partícula-macromolécula), pois apresenta uma região interna imobilizada e regiões periféricas em que as cadeias podem adquirir maior mobilidade e interagir com a matriz polimérica em nível molecular.^(5,6)

Diversos estudos encontrados na literatura avaliam a incorporação da lignina em polímeros biodegradáveis como o poli(ácido láctico) (PLA),^(2,7) o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT),^(1,4) poli(succinato de butileno) (PBS),⁽³⁾ entre outros. Entretanto, sua incorporação em poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA) ainda é pouco estudada, contando apenas com a publicação de Pouteau et al.,⁽⁸⁾ apesar deste polímero apresentar propriedades mecânicas e reológicas comparáveis às do polietileno de baixa densidade (PEBD) e do polipropileno (PP), além de ser suscetível à biodegradação em solo.^(9,10) Diante disto, este trabalho propôs avaliar a incorporação de lignina Kraft em diferentes teores em PBSA sob diferentes condições de processamento e as propriedades viscoelásticas, estruturais e mecânicas dos compostos obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA) foi fornecido, em grãos pela empresa PTT MCC Biochem, sob o nome comercial de BioPBS FD92PM. A lignina, obtida pelo processo Kraft a partir de fibras de eucalipto, foi cedida pela empresa Suzano Papel e Celulose Brasil na forma de pó, lote OU04081018, com pH de 3,3 e T_g de 124 °C.

Metodologia

O PBSA foi moído em moinho criogênico (Mikro-Bantam da Micron Powder Systems) e seco em estufa a vácuo a 70° C por 5 horas. A lignina foi seca em estufa de circulação de ar, também a 70°C e por, ao menos, 20 horas. Filmes planos foram obtidos em extrusora dupla-rosca corrotacional (Process Equipment and Systems MP-2019) com matriz plana acoplada ao cabeçote (AX Plásticos). A lignina foi adicionada em concentrações de 0, 2,5, 5, 10 e 15%, em massa. Duas condições de extrusão foram avaliadas: uma com o perfil de temperatura 105/120/130/130/130°C e rotação das roscas de 100 rpm, e outra com perfil 105/120/130/150/150°C e rotação de 150 rpm, referenciadas como 130/100 e 150/150, respectivamente. Como codificação e quando pertinente, o teor de lignina será incluído após a condição de processamento, separado por uma barra adicional (ex.: 130/100/2,5).

Micrografias foram obtidas com microscópio óptico de transmissão Leica DMXP, equipado câmera ZEISS AxioCam ERc 5s.

Análises de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) foram realizadas em equipamento Malvern, Viscotek HT-GPC, equipado com 3 colunas HT-806 M (mixed) e detector de índice de refração. Amostras foram solubilizadas em tetrahidrofurano (THF) por

60 minutos a 50 °C, com concentração de 4 mg/ml, injetadas com volume de 200 µL e fluxo das bombas de 1 mL/min. Foram utilizados padrões de PS com massas molares de 820 a 1.200.000 g/mol.

Ensaio de reometria em regime oscilatório e permanente foram conduzidos na faixa de frequência de 0,01 a 500 rad/s e nas taxas de cisalhamento entre 0,01 a 100 s⁻¹, respectivamente. Ambos realizados em reômetro de tensão controlada AR-G2, TA Instruments, a 110° C e sob fluxo de nitrogênio de 10 mL/min.

Análises termo-dinâmico mecânicas (DMTA) foram conduzidas em equipamento Q800 da TA Instruments e conforme a norma ASTM D5023. Corpos de prova de 25x7 mm foram ensaiados no modo de tração, com frequência de 1 Hz, amplitude de deformação de 20 µm e pré-carga de 0,01 N. A temperatura foi variada entre -70°C e 65°C a uma taxa de 3°C/min.

Ensaio mecânico de tração foram conduzidos em máquina universal Instron 5569, conforme a norma ASTM D882. Análises estatísticas ANOVA de dois fatores e testes de Tukey, ambos com nível de significância de 0,05, foram realizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma melhoria da dispersão da lignina com o processamento 150/150 pode ser observada nas micrografias ópticas apresentadas na Figura 1a. O aumento da temperatura pode ter promovido maior mobilidade molecular e maleabilidade da lignina, enquanto maiores valores de rotação das roscas impõem taxas de cisalhamento mais elevadas sobre a mistura, contribuindo para a desestruturação mecânica dos aglomerados.

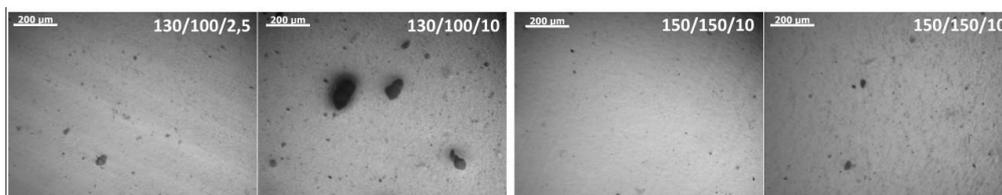


Figura 1: a) Micrografias ópticas de filmes PBSA/lignina processados a 150/150 e 130/100.

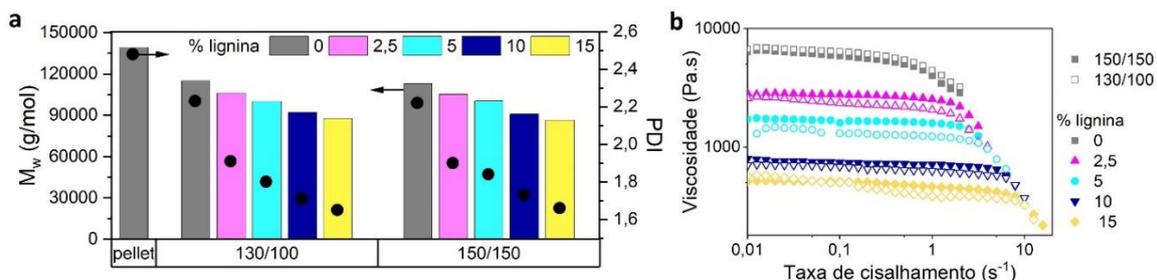


Figura 2: Valores de massa molar ponderal média (M_w) e índice de polidispersividade (PDI).

Os resultados obtidos por SEC (Figura 2) mostram uma intensificação da degradação do PBSA com a adição de lignina. Seu caráter ácido (pH = 3,3) promove a catálise das reações de hidrólise às quais os poliésteres, como o PBSA, são suscetíveis. As condições de processamento, por sua vez, não tiveram influência significativa na degradação do PBSA durante a extrusão. A redução de massa molar ponderal média (M_w) e índice de polidispersividade (PDI) são refletidas no comportamento reológico em regime permanente, com redução da viscosidade no platô Newtoniano e aumento de seu comprimento.

Os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') foram monitorados em função da frequência angular (ω), conforme apresentado na Figura 3. Para ambas as condições de processamento, observa-se uma redução de G' e G'' com o aumento na concentração de lignina,

refletindo redução de massa molar do PBSA com a adição de lignina e, por consequência, da densidade de emaranhamento. Contudo, esta queda é mais acentuada no caso das amostras processadas a 150/150, apesar das análises de SEC mostrarem que a degradação do PBSA não foi influenciada pelos parâmetros de extrusão. Portanto, as reduções adicionais de G' e G'' devem estar relacionadas à presença de lignina e sua dispersão. As cadeias aromáticas de lignina, nas regiões de interfase, podem provocar o afastamento de cadeias poliméricas do PBSA por interferência estérica, reduzindo as interações PBSA-PBSA e ocasionando um aumento do volume livre de modo similar à uma ação de lubrificação interna.⁽⁶⁾ Este efeito é mais acentuado nas amostras 150/150, nas quais a dispersão da lignina foi mais eficiente, aumentando as regiões de interfase.

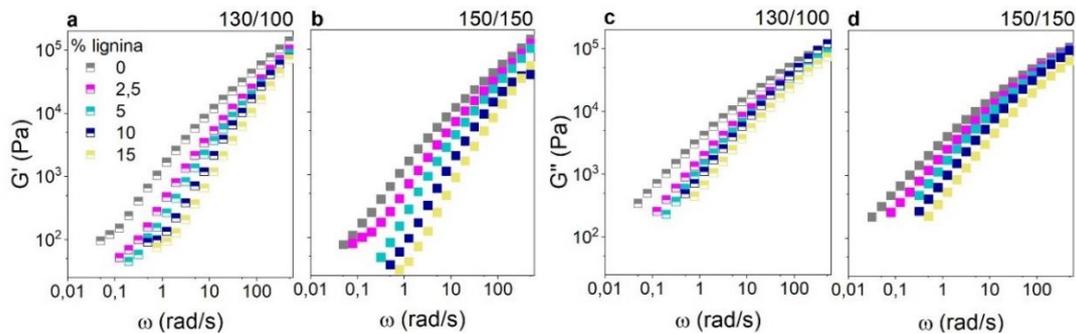


Figura 3: a) G' em função de ω e b) G'' em função de ω para os filmes processados nas condições 130/100 e 150/150.

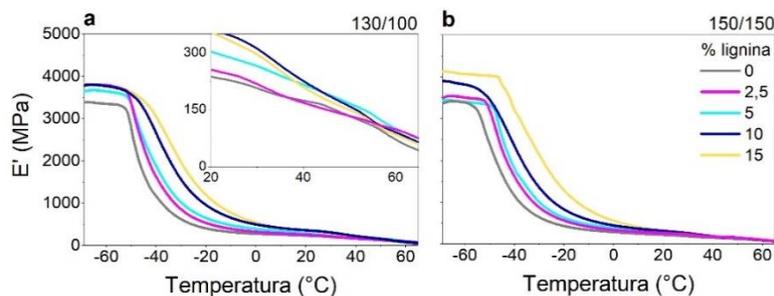


Figura 4: Módulos de armazenamento em função da temperatura dos filmes extrudados nas condições a) 130/100 e b) 150/150.

Na Figura 4, são apresentadas as curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura obtidas por DMTA. E' aumenta com a concentração de lignina para ambas as condições de processamento na maior parte da faixa de temperatura. O comportamento da lignina tende ao de partícula rígida e atua como carga neste caso. No entanto, pode-se perceber uma tendência de inversão de comportamento a partir de cerca de 60 °C (*inset* Figura 4a), na qual as amostras com maiores teores de lignina exibem uma redução mais acentuada de E' com a temperatura, se aproximando do comportamento oposto que foi observado no estado fundido pelas análises de reometria. Isto pode ser consequência do início da relaxação das moléculas menores de lignina e de seus segmentos periféricos, reduzindo gradualmente seu comportamento de partícula rígida e efeito de enrijecimento nos filmes.

Por fim, os resultados de tensão e deformação de ruptura são apresentados na Figura 5, junto aos resultados das análises estatísticas ANOVA de dois fatores e testes de Tukey. Uma redução da tensão de ruptura é observada com a adição de lignina, contudo, o efeito das condições de processamento não foi significativo (valor-p proc. > 0,05). É provável tal redução seja decorrente da degradação do PBSA na presença de lignina, uma vez que a densidade de emaranhamentos na fase amorfa está diretamente relacionada à tensão de ruptura.⁽¹¹⁾ Exceto pela amostra 150/150/2,5, a deformação de ruptura também foi diminuída com o aumento na

concentração de lignina, porém, o efeito dos parâmetros de processamento foi mais significativo (valor-p menor) e as amostras 150/150 tiveram deformação superior em relação ao outro processamento. Podemos inferir, portanto, que a dispersão da lignina, diretamente influenciada pelo processamento, foi o fator preponderante na deformação sob tração dos filmes devido à aglomerados agindo como concentradores de tensão. Mesmo com a redução da tensão e deformação de ruptura, os valores obtidos foram mantidos acima de 26 MPa e 600%, respectivamente, que são adequados para aplicações práticas e superiores a valores relatados para outros polímeros biodegradáveis puros, como o PBAT e o PBS.^(3,12)

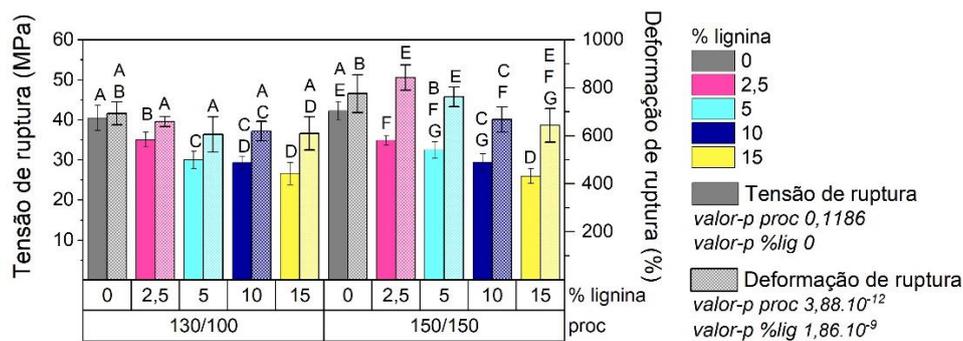


Figura 5: Propriedades mecânicas sob tração dos filmes PBSA e PBSA/lignina.

CONCLUSÕES

As condições de extrusão não tiveram efeito significativo na degradação do PBSA durante o processamento, mas a adição de lignina catalisou as reações de hidrólise do PBSA devido ao seu caráter ácido. A lignina promoveu a lubrificação do PBSA no estado fundido, reduzindo sua viscoelasticidade, mas o comportamento oposto foi verificado para o estado sólido. A transição entre estes comportamentos parece ocorrer a partir de 60 °C, com o início da relaxação de suas moléculas. Por fim, a adição de lignina provocou a redução da tensão e deformação de ruptura sob tração.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradecemos, também, o financiamento por parte do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (processo 133630/2019-6) e à empresa Suzano pela doação da lignina Kraft.

REFERÊNCIAS

- XING, Q.; RUCH, D.; DUBOIS, P.; WU, L.; WANG, W. J. Biodegradable and High-Performance Poly(butylene adipate-co-terephthalate)-Lignin UV-Blocking Films. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, v. 5, n. 11, p. 10342–10351, 2017. ISBN 1034210351.
- HUANG, Y. et al. Biobased “rigid-to-stretchable” conversion for strong and tough poly (lactic acid) with UV-protective property. *J. Mater. Process. Tech.*, v. 292, n. July 2020, p. 117052, 2021.
- ZHANG, Y. et al. Renewable and flexible UV-blocking film from poly(butylene succinate) and lignin. *Eur. Polym. J.*, v. 116, n. April, p. 265–274, 2019.
- XIONG, S. J. et al. Economically Competitive Biodegradable PBAT/Lignin Composites: Effect of Lignin Methylation and Compatibilizer. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, v. 8, n. 13, p. 5338–5346, 2020.
- KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. *Eur.*

- Polym. J., v. 93, n. April 2017, p. 618–641, 2017.
6. ILYIN, S. O.; MAKAROVA, V. V.; POLYAKOVA, M. Y.; KULICHIKHIN, V. G. Phase state and rheology of polyisobutylene blends with silicone resin. *Rheol. Acta*, v. 59, n. 2020, p. 375–386, 2020.
 7. TANASE-OPEDAL, M.; ESPINOSA, E.; RODRÍGUEZ, A.; CHINGA-CARRASCO, G. Lignin: A biopolymer from forestry biomass for biocomposites and 3D printing. *Materials (Basel)*, v. 12, n. 18, p. 1–15, 2019.
 8. POUTEAU, C.; BAUMBERGER, S.; CATHALA, B.; DOLE, P. Lignin-polymer blends: Evaluation of compatibility by image analysis. *Comptes Rendus - Biol.*, v. 327, n. 9–10, p. 935–943, 2004.
 9. XU, Jun; GUO, Bao-Hua. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. *In: CHEN, George Guo-Qiang (ed.). Plast. from Bact. Nat. Funct. Appl.* Berlin: Springer, 2010. v. 14, n. December, p. 348–385. ISBN 978-3-642-03286-8.
 10. PUCHALSKI, M.; SZPARAGA, G.; BIELA, T.; GUTOWSKA, A.; SZTAJNOWSKI, S.; KRUCIŃSKA, I. Molecular and supramolecular changes in polybutylene succinate (PBS) and polybutylene succinate adipate (PBSA) copolymer during degradation in various environmental conditions. *Polymers (Basel)*, v. 10, n. 3, p. 1–12, 2018.
 11. SCHRAUWEN, B. A. G. Deformation and failure of semi-crystalline polymer systems: influence of micro and molecular structure. 2003. 120 p. Eindhoven University of Technology, 2003.
 12. KARGARZADEH, H.; GALESKI, A.; PAWLAK, A. PBAT green composites: Effects of kraft lignin particles on the morphological, thermal, crystalline, macro and micromechanical properties. *Polymer (Guildf)*, v. 203, n. June, p. 122748, 2020.

MECHANICAL AND VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLY(BUTYLENE SUCCINATE-CO-ADIPATE)/KRAFT LIGNIN FILMS

ABSTRACT

In this work, extruded poly(succinate-co-adipate) (PBSA)-based films were produced while incorporating up to 15 wt% of Kraft lignin, obtained as by-product of paper production, under different processing conditions (temperature and screw rotation). The influence of the composition and extrusion conditions on lignin dispersion, PBSA degradation, mechanical and viscoelastic properties were investigated through optical microscopy, size exclusion chromatography, mechanical tensile tests, parallel plates rheometry (steady state and oscillatory) and dynamic mechanical thermal analysis. Results showed that lignin dispersion is strongly influenced by the processing conditions. Increased lignin content promoted the hydrolytic degradation of PBSA during extrusion due to its acidic character, however, the processing parameters did not influence PBSA chain scission. Lignin incorporation had a stiffening effect on PBSA in the solid state and behaved like a rigid particle, reducing its molecular mobility and increasing the storage modulus. However, in higher temperatures, close to the glass transition of lignin, it promoted an increase in the system's free volume and PBSA chains entanglement density, reflected by a viscoelasticity decrease. In this case, lignin acted as a lubricant. This phenomenon was influenced by lignin dispersion as well and, as consequence, by the processing conditions. In addition, higher lignin concentrations led to decreased rupture stress and strain in the tensile tests. Nevertheless, these properties remained above 26 MPa and 600%, respectively, which is adequate for practical applications.

Keywords: lignin, biodegradable polymer, rheology, viscoelasticity, DMTA.