



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

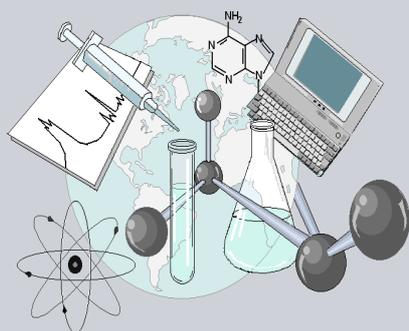
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Náilon 6 e 6,6 em Blendas com Lignina Kraft Modificada por Ácido
Fórmico: Caracterização e Efeito de Radiação UV**

Tese apresentada por
Paulo Rodrigo Stival Bittencourt 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 Doutor
em Ciências.

CEE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, DEZEMBRO/2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por **Paulo Rodrigo Stival Bittencourt**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 11 de dezembro de 2008.

COMISSÃO JULGADORA:

.....
Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gomes Pineda

PRESIDENTE - UEM/DQI

.....
Prof. Dr. Adley Forti Rubira

MEMBRO - UEM/DQI

.....
Prof. Dr. Eduardo Radovanovic

MEMBRO - UEM/DQI

.....
Prof. Dr. Aldo Eloizo Job

MEMBRO - UNESP

.....
Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

MEMBRO - UFSC

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

B624n Bittencourt, Paulo Rodrigo Stival
Náilon 6 e 6,6 em blendas com lignina kraft modificada por ácido fórmico : caracterização e efeito de radiação UV / Paulo Rodrigo Stival Bittencourt. -- Maringá : [s.n.], 2008.
102 f. : il., figs.

Orientador : Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Polímeros e Compósitos, 2008.

1. Polímeros. 2. Blendas poliméricas. 3. Náilon 6. 4. Náilon 6,6. 5. Lignina. I. Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Química. II. Título.

CDD 21.ed. 547.84

Aos meus pais, Benjamim e Inês, a
minha esposa Cláudia e aos meus
filhos João Pedro e Mariana, pela
paciência e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus...

Ao Prof. Dr. Edgardo Pineda, pela orientação, amizade, sugestões e pela constante dedicação e apoio tornando possível a realização deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Ana Adelina (Anita) por sua amizade e grande colaboração neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Aldo Job e ao colega Deuber Agostini (UNESP – Presidente Prudente) pela obtenção das análises FTIR.

Ao Prof. Dr. Eduardo Radovanovic pela obtenção e interpretação das imagens da microscopia eletrônica (MEV) dos filmes.

Ao Departamento de Química e a Secretaria do Curso de Pós-graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Maringá por atenderem sempre que necessário.

Aos sempre prestativos secretários da PQU e amigos Claudemir e Cristina.

Aos colegas Marcos Kunita, Daniela Martins, Marcela Fernandes e Maylon Rodrigues pelo considerável apoio durante o trabalho experimental.

À Ana, Frimmel, Edson, Sílvia e Ivânia pela obtenção das diversas análises e espectros das amostras mostrados posteriormente neste trabalho.

Aos Professores Adley Rubira e Edvani Muniz por todos os ensinamentos e pela compreensão.

A todos que contribuíram na realização e elaboração deste trabalho, direta ou indiretamente.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	II
ÍNDICE DE TABELAS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA ANÁLISES DE SISTEMAS POLIMÉRICOS.....	4
3.1. ANÁLISES TÉRMICAS	4
3.1.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	4
3.1.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	5
3.1.2.1. parâmetro a/b.....	7
3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	8
3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	9
3.4. ÂNGULO DE CONTATO - INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO	11
3.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	12
4. POLIAMIDAS.....	13
4.1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS POLIAMIDAS ALIFÁTICAS	15
4.1.1. SOLUBILIDADE	15
4.1.2. FOTODEGRADAÇÃO.....	17
4.1.3. PRÉ-CRISTALIZAÇÃO.....	18
4.1.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	18
4.2. SÍNTESE DOS MÔNOMEROS DO NÁILON 6 E DO NÁILON 6,6.....	19
4.3. NÁILON 6	20
4.3.1. SÍNTESE DO NÁILON 6	20

4.3.2. FORMAS CRISTALOGRÁFICAS.....	21
4.3.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS – NÁILON 6	22
4.4. NÁILON 6,6	24
4.4.1. SÍNTESE DO NÁILON 6,6	24
4.4.2. FORMAS CRISTALOGRÁFICAS.....	26
4.4.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS – NÁILON 6,6	27
<u>5. LIGNINA</u>	<u>30</u>
5.1. COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DA LIGNINA	32
5.2. MASSA MOLAR DA LIGNINA.....	34
5.3. A LIGNINA E SEU USO PARA FINS INDUSTRIAIS	35
5.4. A LIGNINA KRAFT	35
5.5. CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINAS	36
5.5.1. ESPECTROSCOPIAS	36
5.5.1.1. espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	36
5.5.1.2. espectroscopia na região do infravermelho	36
5.5.1.3. caracterização de lignina por ressonância magnética nuclear (¹ H-RMN)	38
5.5.2. CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA POR ANÁLISES TÉRMICAS (TGA – DSC).....	40
<u>6. BLENDS POLIMÉRICAS</u>	<u>42</u>
6.1. DEFINIÇÃO E ASPECTOS TERMODINÂMICOS.....	42
6.2. PREPARAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS	43
6.3. BLENDS CONTENDO LIGNINA	43
<u>7. FRACIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA.....</u>	<u>46</u>
7.1. OBJETIVOS.....	46
7.2. EXPERIMENTAL	46
7.2.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	46
7.2.2. PROCEDIMENTO	47
7.2.2.1. purificação da lignina kraft	47
7.2.2.2. fracionamento da lignina kraft	47
7.2.2.3. espectroscopia de absorção na região do infravermelho - (FTIR)	47
7.2.2.4. análise termogravimétrica - (TGA)	47
7.2.2.5. calorimetria exploratória diferencial - (DSC)	48

7.2.2.6. espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H-RMN).....	48
7.2.2.7. microscopia eletrônica de varredura – (MEV)	49
7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
7.4. CONCLUSÕES	56

8. ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE LKF AO NÁILON 6 E 6,6; RADIAÇÃO UV NAS BLENIDAS..... 57

8.1. OBJETIVO	57
8.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS:	57
8.3. PROCEDIMENTO.....	58
8.3.1. PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	58
8.3.2. IRRADIAÇÃO DAS BLENIDAS COM LUZ ULTRAVIOLETA	58
8.3.3. TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS.....	58
8.3.3.1. calorimetria diferencial exploratória - (DSC)	58
8.3.3.2. análise termogravimétrica - (TGA)	59
8.3.3.3. espectroscopia de absorção na região do infravermelho	59
8.3.3.4. espectroscopia de absorção na região de ultravioleta-visível - (UV-Vis)	59
8.3.3.5. microscopia eletrônica de varredura – (MEV)	59
8.3.3.6. medidas de ângulo de contato de avanço	59
8.3.3.7. difração de raios-X – (DRX).....	60
8.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
8.4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PUROS	60
8.5. FILMES DE NÁILON 6 E NÁILON 6/LKF	63
8.6. ANÁLISE DOS FILMES DE NÁILON 6 E NÁILON 6/LKF IRRADIADOS COM LUZ UV	70
8.7. QUENCHING DOS SISTEMAS NÁILON 6, E NÁILON 6/LKF.....	77
8.8. ANÁLISE DOS FILMES DE NÁILON 6,6 E NÁILON 6,6/LKF.....	80
8.9. ANÁLISE DOS FILMES DE NÁILON 6,6 E NÁILON 6,6/LKF IRRADIADOS COM LUZ UV	86
8.10. QUENCHING DOS SISTEMAS NÁILON 6,6 E NÁILON 6,6/LKF.....	93
8.11. CONCLUSÕES	95
<u>9. REFERÊNCIAS..... 97</u>	<u>97</u>

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

LK - Lignina Kraft

LKF - Fração da lignina kraft modificada em ácido fórmico

A100 - náilon 6 puro não irradiado

A124 - náilon 6 puro irradiados 24 horas com luz UV

A148 - náilon 6 puro irradiados 48 horas com luz UV

A196 - náilon 6 puro irradiados 96 horas com luz UV

A200 - náilon 6 contendo 0,25% de LKF em massa não irradiado

A224 - náilon 6 contendo 0,25% de LKF em massa irradiados 24 horas com luz UV

A248 - náilon 6 contendo 0,25% de LKF em massa irradiados 48 horas com luz UV

A296 - náilon 6 contendo 0,25% de LKF em massa irradiados 96 horas com luz UV

A300 - náilon 6 contendo 0,50% de LKF em massa não irradiado

A324 - náilon 6 contendo 0,50% de LKF em massa irradiados 24 horas com luz UV

A348 - náilon 6 contendo 0,50% de LKF em massa irradiados 48 horas com luz UV

A396 - náilon 6 contendo 0,50% de LKF em massa irradiados 96 horas com luz UV

A400 - náilon 6 contendo 1,00% de LKF em massa não irradiado

A424 - náilon 6 contendo 1,00% de LKF em massa irradiados 24 horas com luz UV

A448 - náilon 6 contendo 1,00% de LKF em massa irradiados 48 horas com luz UV

A496 - náilon 6 contendo 1,00% de LKF em massa irradiados 96 horas com luz UV

A100q - náilon 6 puro não irradiado – quenching

A400q - náilon 6 contendo 1,00% de LKF em massa não irradiado – quenching

B100 - náilon 6,6 puro não irradiado

B124 - náilon 6,6 puro irradiados 24 horas com luz UV

B148 - náilon 6,6 puro irradiados 48 horas com luz UV

B196 - náilon 6,6 puro irradiados 96 horas com luz UV

B200 - náilon 6,6 contendo 0,25% de LKF em massa não irradiado

B224 - náilon 6,6 contendo 0,25% de LKF em massa irradiados 24 horas com luz UV

B248 - náilon 6,6 contendo 0,25% de LKF em massa irradiados 48 horas com luz UV

B296 - náilon 6,6 contendo 0,25% de LKF em massa irradiados 96 horas com luz UV

B300 - náilon 6,6 contendo 0,50% de LKF em massa não irradiado

B324 - náilon 6,6 contendo 0,50% de LKF em massa irradiados 24 horas com luz UV

B348 - náilon 6,6 contendo 0,50% de LKF em massa irradiados 48 horas com luz UV

B396 - náilon 6,6 contendo 0,50% de LKF em massa irradiados 96 horas com luz UV

B400 - náilon 6,6 contendo 1,00% de LKF em massa não irradiado

B424 - náilon 6,6 contendo 1,00% de LKF em massa irradiados 24 horas com luz UV

B448 - náilon 6,6 contendo 1,00% de LKF em massa irradiados 48 horas com luz UV

B496 - náilon 6,6 contendo 1,00% de LKF em massa irradiados 96 horas com luz UV

B100q - náilon 6,6 puro não irradiado – quenching

B400q - náilon 6,6 contendo 1,00% de LKF em massa não irradiado – quenching

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Curva TG de um polímero.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2: Esquema do arranjo do termopar num tipo de cela DSC.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3: Eventos típicos vistos em uma análise de DSC de um polímero semicristalino.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 4: DSC de um pico de fusão, mostrando a linha base e a definição de a e b.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 5: Reflexão de um feixe de raio-X por dois planos paralelos, separados por uma distância d.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 6: Difratoograma esquemático de cristais de uma substância (a) altamente cristalino, (b) cristalino (c) pouco cristalino.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7: Representação gráfica da obtenção do ângulo de contato de uma gota em um sistema sólido-líquido.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 8: (a) Representação da ligação entre o grupo carbonila e o grupo amina, com os respectivos comprimentos de ligação (em Ângstrons) e (b) estruturas de ligações de hidrogênio existentes em uma poliamida (náilon 6,6).....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 9: Reações de fotocisão comuns em poliamidas alifáticas.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 10: Termograma DSC do náilon 6,6 puro, apresentando o evento de pré-cristalização precedendo a fusão.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 11: Espectro infravermelho para o náilon 6,6; 6,10 e 6,12 a temperatura ambiente.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 12: Síntese dos monômeros do náilon 6 e náilon 6,6.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 13: Polimerização da ϵ-caprolactama via aniônica.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 14: Interação de cadeias de poliamida 6 adjacentes, de forma (a) antiparalela (forma α) e (b) paralela (forma γ); (c) projeção da célula unitária do náilon 6 (forma α) e (d) forma geométrica de sua estrutura triclinica e seus planos cristalográficos. (e) Curva WAXD padrão do náilon 6 e as curvas deconvoluídas de suas fases cristalinas e amorfa.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 15: TG e DTG do náilon 6, em atmosfera de gás nitrogênio (N_2) e ar sintético, ambos mecanismos desaceleratórios.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 16: Mecanismos propostos para a formação de monômero no NÁILON 6 por pirólise, mostrando um (a) processo rápido e um (b) processo lento.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 17: Termograma DSC de um filme de náilon 6 prensado, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de N_2.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 18: Reação da hexametileno diamina com ácido adípico para a síntese do náilon 6,6.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 19: Obtenção do ácido adípico tendo a D-glicose como material de partida.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 20: (a) Curva WAXD padrão do náilon 6,6 e seus picos característicos; (b) projeção da célula unitária do náilon 6,6 (forma α) e (c) forma geométrica de sua estrutura triclinica e seus planos cristalográficos.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 21: Curva DSC de uma amostra de náilon 6,6.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 22: Curvas (TG) do náilon 6,6 em N_2, após $620\text{ }^\circ\text{C}$ em ar sintético.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 23: (a) e (b) Reações de degradação térmica do náilon 6,6.</i>	<i>29</i>

Figura 24: Modelo da estrutura celular de coníferas e folhosas. LM = lamela média, P = parede primária, S1 = camada 1 da parede secundária, S2 = camada 2 da parede secundária, S3 = camada 3 da parede secundária ou parede terciária, W= camada verrugosa (warts).	31
Figura 25: As unidades que compõem as ligninas, (I) álcool transconiferílico, (II) álcool trans-sinapílico e (III) álcool para- trans-cumarílico.	33
Figura 26: (a) Esquema estrutural da lignina de madeira mole, proposto por Adler (1977) e (b) sua projeção espacial, compreendendo 16 unidades fenilpropânicas.	34
Figura 27: Espectro UV-Vis de lignina de faia (<i>Fagus sylvatica</i>).	36
Figura 28: Espectro de FTIR típico de lignina de palha de triticale (híbrido de trigo e centeio), obtida em meio ácido.	37
Figura 29: Espectro ¹ H RMN da lignina de piaçava acetilada.	39
Figura 30: Termograma de uma fração de lignina de <i>Tamarix spp.</i>	41
Figura 31: FTIR de LK e LKF em KBr, normalizados pela área total do espectro de LK.	50
Figura 32: Representação da reação de esterificação de um grupo guaiacila por ácido fórmico, cujo precursor é o álcool transconiferílico.	50
Figura 33: Espectro ¹ H RMN de LK e LKF, após o processo de acetilação (solvente: CDCl ₃).	51
Figura 34: Reações de modificação do grupo guaiacila da lignina kraft.	51
Figura 35: Termograma de LK e LKF, realizadas em atmosfera de N ₂	53
Figura 36: Curvas DTG para LK e LKF.	53
Figura 37: Termograma de LKF, realizada em atmosfera de ar sintético.	54
Figura 38: Curva DSC para LK e LKF, sob atmosfera de gás nitrogênio.	55
Figura 39: Micrografias obtidas por MEV de LKF, com barra de escala de (a) 50 μm e (b) 20 μm.	55
Figura 40: Absorbância de radiação UV-Vis que ocorre nas soluções de lignina e dos náïlons 6 e 6,6.	60
Figura 41: Representação gráfica das análises IR para filmes de náïlon 6 e náïlon 6,6, espectros normalizados pela área total do espectro do náïlon 6.	61
Figura 42: Curvas DSC, TG e DTG para (a) filme de náïlon 6 e (b) filme de náïlon 6,6 puros, sob atmosfera de gás nitrogênio.	62
Figura 43: Difratoograma para (a) filme de náïlon 6 e (b) náïlon 6,6. A intensidade do maior pico nos filmes foi de 1000 CPS e 4200 CPS, respectivamente; as linhas tracejadas é resultado da deconvolução do difratograma.	63
Figura 44: (a) Difratoogramas de raios-X dos sistemas Náïlon 6/LKF. DRX de (b) A200 e (c) A400, deconvoluido na posição das formas cristalinas do náïlon 6.	64
Figura 45: Curvas (a) TG e (b) DTG de filmes de náïlon 6 contendo 0; 0,25; 0,50 e 1,00% de LKF em massa.	65
Figura 46: Entalpia de fusão (ΔH_f) dos filmes de náïlon 6, com diferentes proporções de LKF.	66
Figura 47: (a) parâmetro a/b e (b) a entalpia de fusão (ΔH_f) dos filmes de náïlon 6, com diferentes proporções de LKF.	67
Figura 48: Curvas DSC para os sistemas náïlon 6/LKF contendo 0,25%, 0,50% e 1,00% de LKF em massa, A200, A300 e A400 respectivamente.	68

Figura 49: Micrografias dos filmes náilon 6 com (a) 0; (b) 0,25%; (c) 0,50% e (d) 1,00% de LKF em massa (Barra de escala 10 μm) e os respectivos sistemas (e); (f); (g) - escala de 20 μm , e (h) irradiados por 96 H em luz UV.....	69
Figura 50: Micrografia do filme náilon 6 com 0,50% em massa de LKF. (Barra de escala 1 μm).....	70
Figura 51: Espectros FTIR para A100 e A196, nas regiões do espectro infravermelho compreendidas entre (a) 2980-2900 cm^{-1} , (b) 1735-1715 cm^{-1} e em (c) 1670-1600 cm^{-1}	71
Figura 52: Gráfico das análises ATR para A200 e A296, nas regiões do espectro infravermelho compreendidas entre (a) 2980-2900 cm^{-1} , (b) 1735-1715 cm^{-1} e em (c) 1670-1600 cm^{-1}	71
Figura 53: (a) Difrátogramas dos sistemas náilon 6 puro sem irradiar (A100) e irradiado com luz UV durante 96 H (A196); (b) náilon 6 com 0,25% de LKF em a massa, sem irradiar (A200) e irradiado com luz UV durante 96 H (A296); (c) náilon 6 com 0,50% de LKF sem irradiar (A400) e irradiado (A496) e (d) náilon 6 com 1,00% de LKF sem irradiar (A400) e irradiado (A496), intensidade em unidades arbitrárias.	72
Figura 54: Temperatura de fusão dos filmes de náilon 6/LKF em proporções de (A1) 0%, (A2) 0,25%; (A3) 0,50% e (A4) 1,00% em massa de LKF, expostos em diferentes tempos sob luz ultravioleta.	72
Figura 55: Esquema da degradação fotoquímica da superfície de um filme Náilon 6/LKF, conhecida como fotodecomposição ablativa. (a) esferulitos recobertos com fase amorfa; (b) incidência de luz UV na superfície do filme; (c) liberação de produtos formados pela fotodegradação e (d) esferulitos expostos na superfície do filme ³⁷	74
Figura 56: Termogramas experimentais, curvas deconvoluídas e a resultante da soma das curvas deconvoluídas (C1 e C2) dos picos de fusão de (a) A100; (b) A200; (c) A300 (d) A400 – filmes sem irradiar – e (e) A196; (f) A296; (g) A396 (h) A496 – filmes irradiados por luz UV durante 96 H; curva C1, fusão/recristalização de pequenos cristais – forma cristalina γ curva C2, fusão da forma cristalina α	75
Figura 57: Razão entre as curvas deconvoluídas (C1/C2) do pico de fusão dos sistemas náilon 6 com diferentes proporções de LKF, antes e depois de irradiados com luz UV por 96 H.	76
Figura 58: Valores dos ângulos de contato da gota de água em filmes de náilon 6/LKF, em diferentes proporções de LKF, e dos mesmos após 96 H de exposição a luz UV.	77
Figura 59: Termogramas DSC do (a) náilon 6 puro e com 1,00% de LKF (A100q e A400q respectivamente). Deconvolução da curva de fusão de (b) A100q e (c) A400q; onde as amostras foram submetidas a resfriamento instantâneo em nitrogênio líquido (quenching).....	78
Figura 60: Gráfico das análises FTIR experimentais para B100 (Náilon 6,6 puro), B200, B300 e B400 nas regiões de infravermelho compreendidas entre (a) 1210-1130 cm^{-1} e (b) valor da razão entre os picos de $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ por 1180 cm^{-1}	80
Figura 61: (a) Difrátogramas dos sistemas Náilon 6,6/LKF. Difrátograma de (b) B200 e (c) B400, em mesma escala de intensidade, deconvoluído na posição dos planos cristalográficos αI ($2\theta \approx 20,5^\circ$) e αII ($2\theta \approx 24,0^\circ$) do náilon 6,6.....	81
Figura 62: Termogramas (a)TG e (b)DTG de filmes de náilon 6,6 contendo 0; 0,25; 0,50 e 1,00% de LKF em massa.	82

<i>Figura 63: (a) parâmetro a/b e (b) sua com a entalpia de fusão (ΔH_f) dos filmes de náilon 6,6, com diferentes proporções de LKF.</i>	83
<i>Figura 64: Termograma DSC para os sistemas náilon 6,6/LKF contendo 0,25%; 0,50% e 1,00% de LKF em massa, B200, B300 e B400 respectivamente.</i>	84
<i>Figura 65: Micrografias dos filmes náilon 6,6 com (a) 0; (b) 0,25%; (c) 0,50% e (d) 1,00% de LKF em massa (Barra de escala 10 μm) e os respectivos sistemas (e); (f); (g) - escala de 20 μm, e (h) irradiados por 96 H em luz UV.</i>	85
<i>Figura 66: Micrografia do filme náilon 6,6 com 1,00% em massa de LKF. (Escala: 5 μm).</i>	86
<i>Figura 67: Gráfico das análises FTIR para B100 e B196, nas regiões do espectro infravermelho compreendidas entre (a) 2980-2900 cm^{-1}, (b) 1735-1715 cm^{-1} e em (c) 1650-1600 cm^{-1}.</i>	87
<i>Figura 68: Gráfico das análises FTIR para B300 e B396, nas regiões do espectro infravermelho compreendidas entre (a) 2970-2920 cm^{-1}, (b) 1735-1715 cm^{-1} e em (c) 1650-1600 cm^{-1}.</i>	87
<i>Figura 69: (a) Difrátogramas dos sistemas náilon 6,6 puro sem irradiar (B100) e irradiado com luz UV durante 96 H (B196); (b) náilon 6,6 com 0,25% de LKF em a massa, sem irradiar (B200) e irradiado com luz UV durante 96 H (B296); (c) náilon 6,6 com 0,50% de LKF sem irradiar (B400) e irradiado (B496) e (d) náilon 6,6 com 1,00% de LKF sem irradiar (B400) e irradiado (B496), intensidade em unidades arbitrárias.</i>	88
<i>Figura 70: Temperatura de fusão dos filmes de náilon 6,6/LKF em proporções de (a) 0%, (b) 0,25%; (c) 0,50% e (d) 1,00% em massa de LKF, expostos em diferentes tempos sob luz ultravioleta.</i>	89
<i>Figura 71: Termogramas e curvas deconvoluídas dos picos de fusão de (a) B100; (b) B200; (c) B300; (d) B400 – filmes sem irradiar – e (e) B196; (f) B296; (g) B396; (h) B496 – filmes irradiados por luz UV durante 96 H.</i>	91
<i>Figura 72: Razão entre as curvas deconvoluídas (C1/C2) do pico de fusão dos sistemas náilon 6,6 com diferentes proporções de LKF, antes e depois de irradiados com luz UV por 96 H.</i>	92
<i>Figura 73: Valores dos ângulos de contato da gota de água em filmes de náilon 6,6/LKF, em diferentes proporções de LKF, e dos mesmos após 96 H de exposição à luz UV.</i>	92
<i>Figura 74: Termogramas DSC do náilon 6,6 puro e com 1,00% de LKF (B100q e B400q respectivamente), Deconvolução da curva de fusão de (b) B100q e (c) B400q; onde as amostras foram submetidas a resfriamento instantâneo em nitrogênio líquido (quenching).</i>	93

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Nome comercial e fabricantes das poliamidas náilon 6 e náilon 6,6.....</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 2: Atribuição das bandas de absorção mais importantes na região do infravermelho de poliamidas alifáticas</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 3: Parâmetros de rede monoclinica do náilon 6 (d = densidade do cristal).....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 4: Parâmetros de rede triclinica do náilon 6,6 (d = densidade do cristal).....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 5: Teor de lignina em algumas espécies de plantas.</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 6: Atribuição das bandas de absorção de lignina mais importantes na região do infravermelho.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 7: Regiões de deslocamentos químicos mais significativos na lignina acetilada.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 8: Comparação de áreas relativas (%) das diferentes regiões de deslocamentos químicos de interesse no espectro ¹H-RMN de LK e LKF (%).</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 9: Calor de fusão de náilon 6 puro e com LKF, em filmes irradiados por radiação UV, em diferentes tempos. Os ΔH_f são dados em Joule por grama de náilon 6.(ΔH_f; erro = ± 2 J/g).....</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 10: Parâmetro a/b avaliado no pico de fusão de curva DSC de filmes de náilon 6 com lignina, irradiados com luz UV em diferentes intervalos de tempo.</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 11: Calor de fusão de náilon 6 puro e com LKF, em filmes irradiados por radiação UV, em diferentes tempos. Os ΔH_f são dados em Joule por grama de náilon 6,6.(ΔH_f; erro = ± 2 J/g).....</i>	<i>89</i>
<i>Tabela 12: Parâmetro a/b avaliado no pico de fusão de curva DSC de filmes de náilon 6,6 com lignina, irradiados com luz UV em diferentes intervalos de tempo. (erro = $\pm 0,1$).....</i>	<i>90</i>

RESUMO

Palavras chave: nylon 6, nylon 6,6, lignina kraft, foto-oxidação.

A lignina é um polímero natural amorfo, cuja estrutura é composta por unidades fenilpropânicas. Possui várias propriedades interessantes para utilização em diversos sistemas poliméricos; podendo agir como antioxidante, dispersante, emulsificante, seqüestrante, carga, etc. Neste trabalho foi utilizada lignina Kraft do licor residual do processo de polpação de papel (fornecida pela indústria KLABIN) que foi purificada e logo fracionada por dissolução em ácido fórmico. Aproximadamente 90% da lignina Kraft (LK) foi solúvel e modificada em ácido fórmico, e essa fração da lignina foi denominada LKF. As duas amostras de lignina (LK e LKF) foram caracterizadas por análises espectroscópicas (FTIR, $^1\text{H-NMR}$) e análise termogravimétrica (TG). As análises de UV-Vis, DSC, TG em atmosfera oxidante, microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas somente para LKF. Foram preparadas blendas de nylon 6 ou nylon 6,6 contendo até 1,00% de LKF em massa, na forma de filmes. Eles foram obtidos por dissolução dos dois polímeros em ácido fórmico e posterior evaporação do solvente (*casting*). Os filmes de nylon 6; nylon 6/LKF; nylon 6,6 e nylon 6,6/LKF foram expostos à luz ultravioleta por diferentes períodos de tempo (de até 96 horas), para estudar o efeito dessa radiação nas amostras. Para a caracterização destes filmes foram utilizadas as técnicas de FTIR, TG, DSC, MEV, DRX e medidas de ângulo de contato. Foi observado que a lignina LKF possui grupos funcionais com proporções diferentes, quando comparados com a amostra sem fracionar, LK. Algumas diferenças nas propriedades térmicas dos filmes também foram observadas. No filme de nylon 6 e nylon 6,6 puro irradiado com luz UV foi detectado variação no teor de grupos C=O, CH₂ e NH por análises FTIR indicando foto-decomposição do polímero, também foram observadas mudanças na cristalinidade do sistema. Pelas análises DRX foi observado que efeito da radiação UV parece ter sido atenuado com a presença de LKF nos sistemas. As medidas de ângulo de contato mostraram que a superfície dos filmes com maior teor de lignina tiveram menor variação na estrutura. As curvas TG e DSC mostram aumento de estabilidade térmica das poliamidas com a incorporação de lignina nos filmes.

ABSTRACT

Keywords: nylon 6, nylon 6,6, kraft lignin, photo-oxidation.

Lignin is a natural amorphous polymer consisting of a branched network of phenylpropane units. It has various interesting properties for utilization in different polymeric materials. It can act as antioxidant, filler, dispersant, binder, emulsifier, etc. In this work, kraft lignin (from KLABIN paper industry) was purified and then fractionated through dissolution in formic acid. Near 90% of the kraft lignin was soluble in formic acid and this modified fraction was identified as KLF (LKF). Both lignin samples, KL and KLF, were characterized through spectroscopic analysis (FTIR, ¹H-NMR) and thermal analysis (TG). The analyses UV-Vis, DSC, TG in oxidant atmosphere, scanning electronic microscopy (SEM) were made only in KLF. Blends of nylon 6 or 6,6 containing until 1,00% of KLF in mass were prepared like films. The films were obtained from solutions of the polymers in formic acid, which were mixed in the desired proportions and the solvent was then evaporated (*casting*). The nylon 6 and 6,6; nylon 6/KLF and nylon 6,6/KLF films were irradiated with ultraviolet light for different periods of time (until 96 hours), for studying the effects of such radiation on the samples. The techniques used in this study were FTIR, TGA, DSC, WAXD, SEM microscopy and contact angle of water drop on the films. It was found that KLF possesses functional groups in different contents, in comparison with LK sample. Some differences in thermal properties were also observed. The pure nylon 6 and 6,6 film irradiated with UV light, showed variation in carbonyl and amide groups as in paraffin chain content for FTIR analysis, indicating that the polymer undergoes photodecomposition, changes in samples crystallinity were also observed. In WAXD analysis was observed that UV light effects in films seem to be minimized with lignin presence, mainly in nylon 6 films. The contact angle data indicate that the films with higher lignin content suffer smaller alteration in surface chemical structure. The TG and curves DSC show an increase of thermal stability, in both polyamides, when lignin is incorporate in the films.

1. INTRODUÇÃO

Em 1929, W. C. Carothers, químico da DuPont, desenvolveu de modo eficiente às reações de condensação que dariam origem as poliamidas, polímeros que ele batizou de NÁILON (*nylon*), no entanto sua produção em escala industrial iniciou-se aproximadamente em 1940¹. As poliamidas são uma classe de polímeros de grande aplicação na engenharia, mesmo assim ainda existem algumas deficiências deste polímero para determinadas aplicações, tais como fragilidade, alta sorção de umidade e sensibilidade a luz, assim como a foto-oxidação iniciada pela luz ultravioleta. Entretanto a maioria dos materiais poliméricos é suscetível à degradação iniciada por luz ultravioleta e visível. De interesse especial está a radiação de comprimento de onda entre 190-400 nm (UV-próximo) que contribui significativamente para a diminuição do tempo de vida de polímeros de uso externo. Com a constante depleção da camada de ozônio nos anos recentes, o processo de “envelhecimento” desses materiais esta se tornando cada vez mais acelerado. Desde o início da década de 1960 numerosos esforços tem resultado em várias publicações descrevendo modificações das poliamidas para reduzir algumas dessas deficiências^{2,3}. Atualmente 12% do total das fibras sintéticas produzidas no mundo correspondem ao náilon, sendo que os mais utilizados comercialmente são o náilon 6 e o náilon 6,6⁴. As propriedades físicas e químicas de polímeros são modificadas pela fotodegradação, afetando suas propriedades mecânicas. No caso das poliamidas, várias destas alterações causadas pela radiação UV têm sido estudadas por vários autores nos últimos anos^{5,6}. A incorporação de aditivos antioxidantes nos sistemas poliméricos é um método bastante utilizado para minimizar a fotodegradação dos polímeros, entre estes a lignina vem sendo estudada devido a esta ser um excelente material absorvedor de luz, principalmente na faixa de comprimento de onda entre 190-400 nm. A lignina encontra-se dentre as substâncias naturais com propriedades antioxidantes, sendo esta um polímero amorfo encontrado na parede secundária de vegetais. Sua macromolécula é formada por unidades fenilpropânicas unidas por cerca de dez diferentes tipos de

ligação. Esta característica oferece à lignina a propriedade adequada para ser empregado como material antioxidante^{7,8}.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi a preparação de filmes de náilon 6/lignina e náilon 6,6/lignina, a avaliação de suas propriedades físicas e químicas comparadas as poliamidas puras bem como estudo da ação da lignina como um aditivo foto-antioxidante nestes sistemas. A lignina utilizada foi a fração da lignina Kraft modificada e solúvel em ácido fórmico, denominada LKF.

3. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA ANÁLISES DE SISTEMAS POLIMÉRICOS

Diversos métodos são utilizados para estudo de polímeros, os mais comumente usados são as análises térmicas, espectroscopias e microscopias.

3.1. ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas (TA) são freqüentemente usadas para descrever técnicas analíticas experimentais que investigam o comportamento de uma amostra em função do tempo ou da temperatura. Estas análises termoanalíticas são amplamente empregadas, das mais diversas formas para fins científicos e industriais. As principais técnicas de análises térmicas são: termogravimetria (TG); calorimetria diferencial de varredura (DSC); análise térmica diferencial (DTA); análise térmico-dinâmico mecânica (DTMA) e análise termomecânica.⁹

3.1.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que permite medir a variação de massa de uma amostra em função da temperatura 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 balança eletrônica altamente sensível. Essa técnica é utilizada para caracterizar a decomposição e estabilidade térmica dos materiais bem como para examinar as cinéticas dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra¹⁰.

As curvas TG são normalmente expressas graficamente com a variação da massa (Δm), que pode ser expressa em percentagem no eixo das ordenadas e temperatura (T) ou tempo (t) no eixo das abscissas. Na termogravimetria dinâmica a amostra é submetida a uma variação de temperatura registrando a massa durante todo 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. Na **Figura 1** é observado eventos típicos em polímeros por TG¹¹.

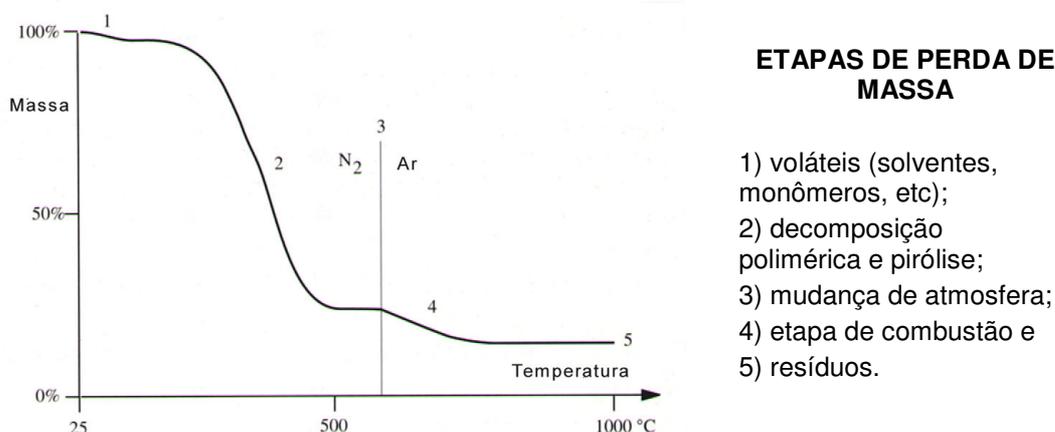


Figura 1: Curva TG de um polímero.

3.1.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Uma análise por calorimetria exploratória diferencial mede a diferença entre o fluxo de calor de uma determinada amostra e uma referência, geralmente um porta-amostra vazio, que são expostas a um mesmo programa de mudança de temperatura. O fluxo de calor corresponde a potência transmitida que é medida em Watts (ou miliwatts (mW)). Integrando a potência em função do tempo temos uma quantidade de energia expressa em milijoule (mJ = mWs). A variação da energia observada é correspondente à mudança de entalpia durante alguma mudança de estado da amostra, sendo assim o DSC é uma técnica que analisa indiretamente a variação de entalpia de uma amostra em função do tempo ($\Delta H/\Delta t$), na **Figura 2** observa-se um esquema simplificado de um tipo de aparelho DSC.

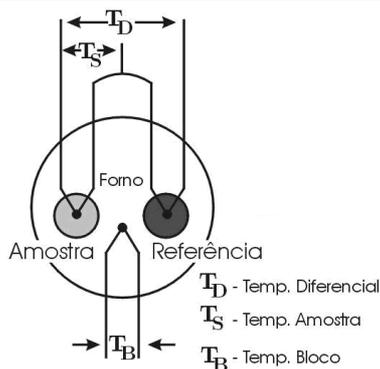
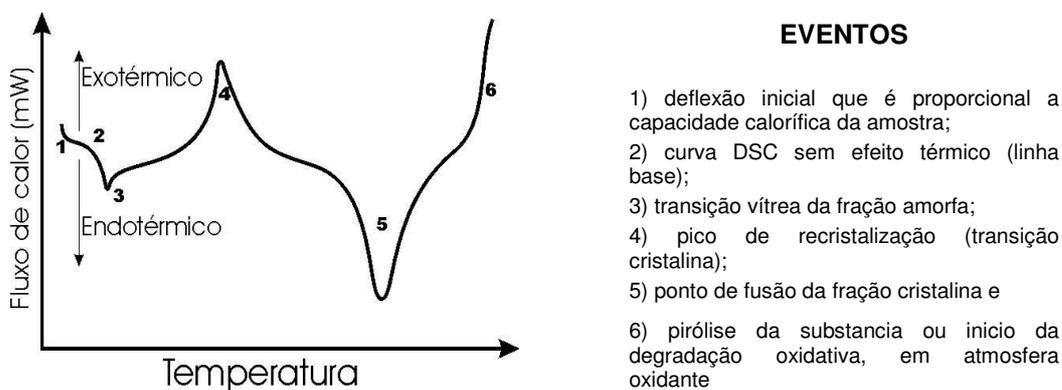


Figura 2: Esquema do arranjo do termopar num tipo de cela DSC.

A análise DSC é uma técnica muito sensível, sendo atualmente utilizada na determinação e caracterização de pureza de substâncias. As medidas de DSC fornecem informações que se fundamentam nas propriedades físicas das amostras, como ponto de fusão, cristalização, transições sólido-sólido, capacidade calorífica, perda de massa e reação química.

Deste modo, tendo-se uma amostra pura ou uma mistura, com cada um dos componentes apresentando suas características definidas, é possível identificar qual ou quais componentes estão envolvidos¹². Na **Figura 3** são apresentados eventos geralmente observados em análise de DSC de um polímero semicristalino¹⁰.



EVENTOS

- 1) deflexão inicial que é proporcional a capacidade calorífica da amostra;
- 2) curva DSC sem efeito térmico (linha base);
- 3) transição vítrea da fração amorfa;
- 4) pico de recristalização (transição cristalina);
- 5) ponto de fusão da fração cristalina e
- 6) pirólise da substância ou início da degradação oxidativa, em atmosfera oxidante

Figura 3: Eventos típicos vistos em uma análise de DSC de um polímero semicristalino

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura onde ocorre uma transição de segunda ordem, sendo esta encontrada somente em polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos. Esta transição é caracterizada por uma mudança no coeficiente de expansão térmica e na capacidade calorífica. O fundamento do processo molecular é que na T_g há um aumento na

movilidade dos segmentos na fração amorfa das cadeias poliméricas. Esta transição provoca mudanças em algumas propriedades físicas do polímero, como a densidade e o calor específico. Em temperaturas inferiores ao da transição vítrea a mobilidade das cadeias macromoleculares desaparece e o material torna-se mais rígido. Todos os elastômeros têm T_g abaixo da temperatura ambiente¹³.

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^{14,15,16,17}.

3.1.2.1. PARÂMETRO a/b

Através dos picos de fusão das curvas DSC é possível se calcular um parâmetro (a/b), como a razão entre a distância à esquerda (a) e à direita (b) do centro do pico na meia altura do mesmo como observado na **Figura 4**. Este parâmetro, que representa uma distorção da forma do pico de fusão, está diretamente relacionado com a heterogeneidade do sistema, podendo ser de origem tanto da massa molar como da composição da amostra. O pico de fusão é relativamente mais simétrico e delgado quanto maior for à monodispersidade e a pureza do polímero¹⁸.

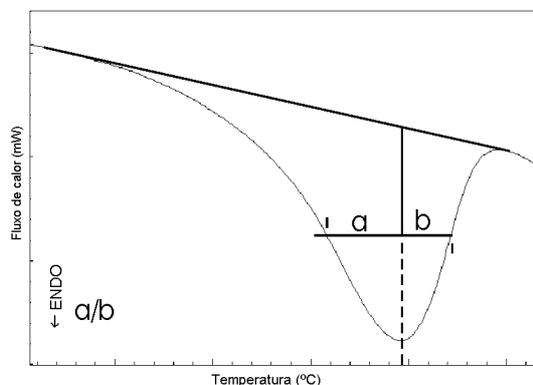


Figura 4: DSC de um pico de fusão, mostrando a linha base e a definição de a e b.

3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza-se, para a varredura da superfície de uma amostra, um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, planos cristalograficos, etc.). Em medidas de caracterização para a microeletrônica, existe um conjunto de métodos que oferecem alta resolução e alta precisão. Estes métodos são baseados fundamentalmente na interação da matéria com os elétrons incidentes e a emissão de ondas ou partículas¹⁹.

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de 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.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV.

Para a obtenção de uma micrografia de MEV é utilizado um aparelho que permite observar a área da superfície de um dado substrato dentro de uma escala que pode variar. 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, o MEV permite observar e caracterizar materiais heterogêneos de origem orgânica e inorgânica²⁰.

O princípio do funcionamento do MEV são elétrons gerados por um dispositivo chamado canhão de elétrons. No canhão de elétrons convencional, os elétrons são gerados pelo aquecimento resistivo de um filamento de tungstênio em forma de V usando uma fonte de alta tensão. Já no MEV com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), os elétrons são gerados por um arame de monocristal de tungstênio onde é aplicado um forte campo elétrico na ponta do tungstênio. O MEV-FEG deve ser operado em pressões menores que a 10^{-10} mmHg, a fim de se obter emissão de elétrons estáveis e com um feixe bem colimado.

A tensão de operação é a tensão de aceleração dos elétrons que pode variar de 1 kV até 40 kV e, quanto maior a tensão de aceleração, mais fino torna-se o feixe de elétrons.

No MEV a imagem pode ser obtida através dos diferentes tipos de sinais produzidos pela interação elétron-matéria. Para cada tipo de radiação utilizada, podemos obter diferentes informações sobre a superfície da amostra, tais como, morfologia, formato das partículas e textura do material^{21,22}.

3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração é um fenômeno de interferência que aparece quando as ondas passam através de um objeto de dimensões similares ao comprimento de onda. Para compreender e elucidar as estruturas cristalinas de alguns sistemas, a difração de raios-X é uma técnica bastante utilizada. As distâncias interatômicas/intermoleculares em sólidos é da mesma ordem do comprimento de onda do raio-X, aproximadamente uma unidade de Ângstron. Nos sólidos, o arranjo regular da rede cristalina atua como uma rede tridimensional de difração para o raio-X, onde o feixe colimado incide na amostra sólida e é difratado intensamente em determinadas direções. Apenas em certas condições as ondas difratadas por diferentes planos sucessivas estarão em fase.

Nesta técnica a diferença de fase em comprimento de trajetória entre as ondas difratadas por planos sucessivos deve ser um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$). Se o feixe incidente formar um ângulo θ com o determinado plano cristalino, conforme mostrado na **Figura 5**, ele poderá ser

difratado tanto pelo plano superior quanto pelo plano inferior²³. O feixe difratado pelo plano inferior percorre uma distância $2d \cdot \sin\theta$ a mais que o feixe refletido pelo plano superior. Para ocorrer a interferência construtiva entre estes feixes, a diferença entre o caminho refletido deverá ser múltiplo inteiro do comprimento de onda, ou seja, $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$, para $n = 1, 2, 3, \dots$, conforme a lei de Bragg. Portanto, conhecendo-se λ e θ é possível calcular as distâncias interatômicas.

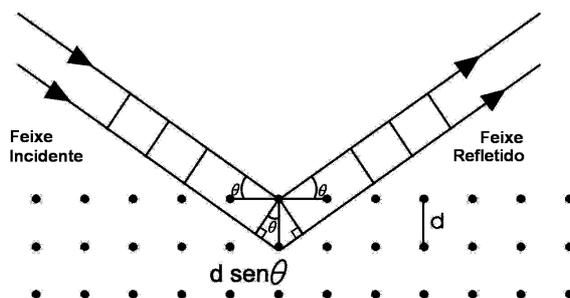


Figura 5: Reflexão de um feixe de raio-X por dois planos paralelos, separados por uma distância d .

Os polímeros semicristalinos, quando se encontram abaixo da temperatura de fusão, sempre contem uma fração de matéria desordenada por entre determinadas regiões ordenadas, estes últimos não são cristais perfeitos, contudo podem ser investigados por difração de raios-X.

Os diagramas de raios-X permitem determinar uma rede cristalina dos átomos dentro de um determinado sistema. Na **Figura 6** observa-se o difratograma de uma substância em condições diferentes²⁴.

A comparação dos três diagramas mostra que no polímero parcialmente cristalino os domínios ordenados da fração cristalina da amostra se arranjam da mesma forma que no sólido totalmente cristalizado²⁵.

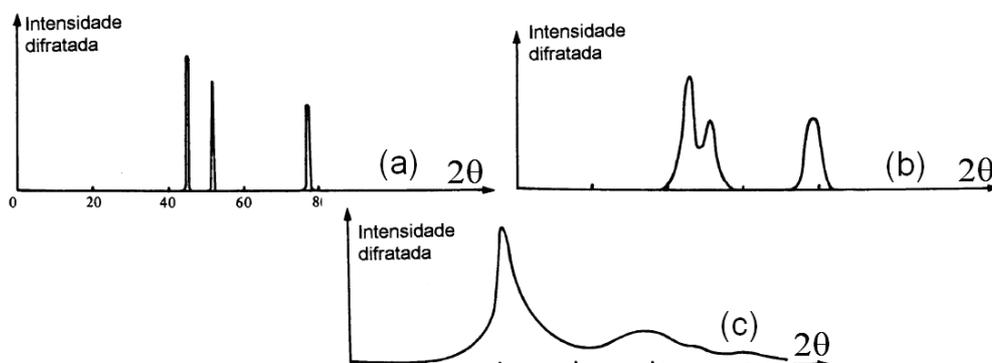


Figura 6: Difratograma esquemático de cristais de uma substância (a) altamente cristalino, (b) cristalino (c) pouco cristalino.

3.4. ÂNGULO DE CONTATO - INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida plana ela pode se espalhar 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 (**Figura 7**)²⁶.

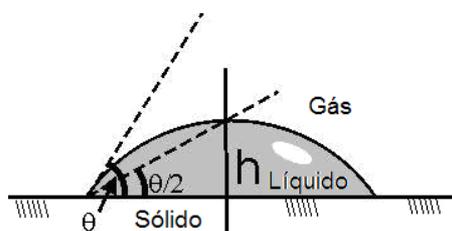


Figura 7: Representação gráfica da obtenção do ângulo de contato de uma gota em um sistema sólido-líquido.

Supondo que as diversas forças superficiais podem ser representadas por tensões superficiais, atuando na direção das superfícies, podemos equacionar os componentes horizontais destas tensões.

$$\gamma_{S/Ar} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/Ar} \cos \theta \quad (\text{Eq. de Young})$$

Onde $\gamma_{S/Ar}$, $\gamma_{S/L}$ e $\gamma_{L/Ar}$ são as tensões interfaciais entre a superfície do sólido e do ar, entre sólido e do líquido e entre o líquido e a atmosfera, respectivamente. Combinando a equação de Young com a definição de trabalho de adesão:

$$W_{S/L} = \gamma_{S/Ar} + \gamma_{L/Ar} - \gamma_{S/L}$$

Temos:

$$W_{S/L} = \gamma_{L/Ar} (1 + \cos \theta) \quad (\text{Eq. de Dupré})$$

$W_{S/L}$ é o trabalho de adesão líquido/sólido.

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 equação de Dupré. 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.

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 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 poros do sólido, portanto pode ser considerado como um líquido situado em uma superfície plana, pertencente ao sólido e a atmosfera^{27,28}.

3.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é outra forma de espectroscopia de absorção, semelhante às espectroscopias IR ou UV, pois também ocorre a absorção de energia eletromagnética, ocasionada pela transição entre níveis de energia rotacionais dos núcleos atômicos, níveis estes desdobrados em função do campo magnético. Esta técnica permite a caracterização da estrutura de uma substância através da relação da energia absorvida pela frequência, na faixa de megahertz (MHz) do espectro eletromagnético. Esta técnica usa as transições entre níveis de energia rotacionais dos núcleos componentes das espécies contidas na amostra sob a influência de um campo magnético na faixa de frequência citada acima²⁹.

Como o campo magnético efetivo sentido pelo núcleo é levemente afetado (perturbação essa geralmente medida em escala de partes por milhão) pelos fracos campos eletromagnéticos gerados pelos elétrons envolvidos nas ligações químicas, o chamado ambiente químico nas vizinhanças do núcleo em questão, cada núcleo responde diferentemente de acordo com sua localização no objeto em estudo, atuando assim como uma “sonda” sensível à estrutura, indicando onde este se situa³⁰.

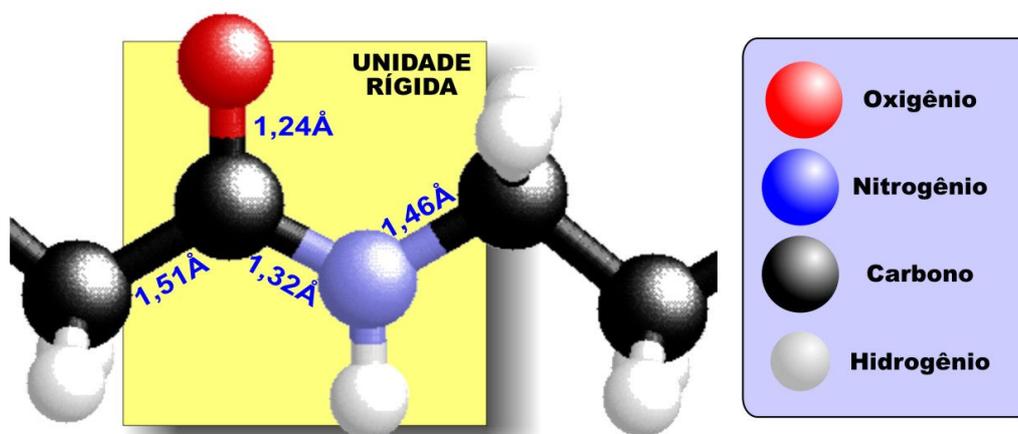
4. POLIAMIDAS

Precursoras nas aplicações de polímeros na fabricação de materiais de engenharia, as poliamidas (PA), comumente conhecidas como náilons, pertencem a uma família de polímeros com excelentes propriedades para este fim. Os náilons possuem estabilidade dimensional, resistência a temperaturas elevadas, boa resistência ao impacto sem sofrer deformação e facilidade de processamento, bem como a excelente resistência química a solventes não ácidos³¹. Existe uma série de poliamidas que podem ser obtidas através da polimerização de uma lactama (série *Perlon*) ou ainda através da condensação de uma diamina com um diácido carboxílico (série *Náilon*), no entanto, a palavra náilon já se tornou genérico para todas essas poliamidas³².

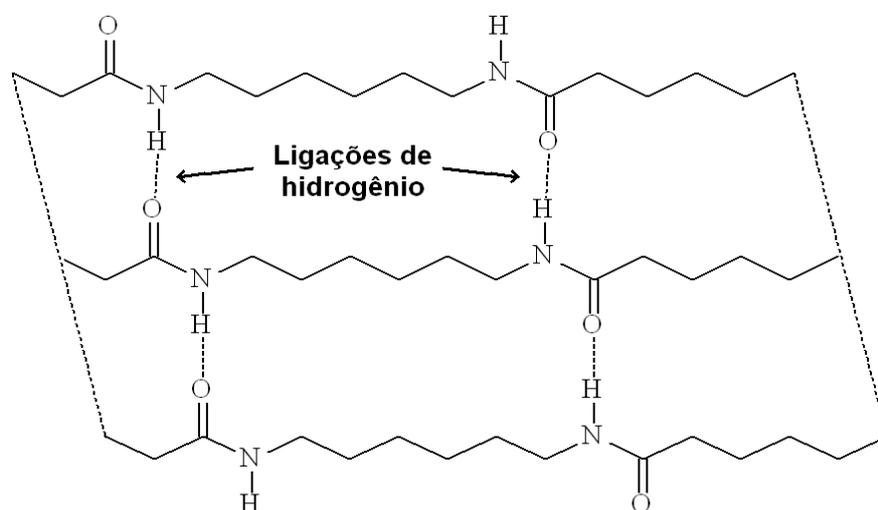
As aplicações típicas para os náilons passam pela indústria de transportes (engrenagens, velocímetros, reservatório de fluidos, etc.); e ainda como componentes mecânicos para aparelhos domésticos, cabos de ferramentas, partes móveis de máquinas, conectores elétricos, filmes embalagens de alimentos, fibras para meias e roupas, equipamento para processamento de alimentos e tecidos, escovas, linhas de pesca, materiais esportivos, etc.

Nas poliamidas, as unidades monoméricas se encontram unidas por ligações amida (**Figura 8a**) cujos átomos possibilitam a formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (**Figura 8b**)³³.

Apesar das qualidades descritas anteriormente, ainda existem deficiências para determinadas aplicações, como a alta sorção de umidade e foto-oxidação. Desde o início da década de 1960 várias pesquisas nessa área têm resultado em várias patentes e publicações descrevendo modificações das poliamidas para reduzir algumas dessas deficiências. Grande parte destas falhas acontece devido à natureza da funcionalidade química do grupo amida em sua cadeia⁵.



(a)



(b)

Figura 8: (a) Representação da ligação entre o grupo carbonila e o grupo amina, com os respectivos comprimentos de ligação (em Ângstrons) e (b) estruturas de ligações de hidrogênio existentes em uma poliamida (náilon 6,6).

Entre as poliamidas mais utilizadas comercialmente estão o náilon 6 (ϵ -policaprolactama), um homopolímero e o náilon 6,6 (polihexametileno adipamida), um copolímero, sendo que estes se encontram, juntamente com o policarbonato (PC) e o poli-óxido de metileno (POM), entre os três plásticos mais importantes na engenharia. Alguns nomes comerciais dos náilons 6 e 6,6, bem como seus respectivos fabricantes são mostrados na **Tabela 1**¹³.

Tabela 1: Nome comercial e fabricantes das poliamidas náilon 6 e náilon 6,6.

TIPO	NOME COMERCIAL	FABRICANTE
Náilon 6	Akulon	Schulman
	Amilan	Toray
	CRI	Bemis
	Capran	Allied
	Capron	Allied
	Durethan	Bayer
	Grilamid	Mazzaferro – BR
	Grilon	Emser
	Novamid	Mitsubishi
	Nycoa	Nylon corp.
	Nytron	Nitrocarbono – BR
	Plaskon	Allied
	Orgamid	ATO
Sniamid	Technopolimeri	
UBE	Ube	
Náilon 6,6	Akulon	Schulman
	Celanese	Celanese
	Leona	Asahi
	Maranyl	ICI
	Minlon	DuPont
	Technyl	Rhone-Poulenc
	Technyl	Rhodia – BR
	Ultramid	BASF
	Vydyne	Monsanto
	Zytel	Dupont

4.1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS POLIAMIDAS ALIFÁTICAS

4.1.1. SOLUBILIDADE

A solubilização de um polímero é um processo lento que ocorre em dois estágios: a) O intumescimento do material sólido, por meio da difusão do solvente para dentro da massa polimérica, formando um gel inchado e b) a formação da solução verdadeira.

Para ocorrer solubilização de um soluto em um solvente, a variação de energia livre deve ser negativa em $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Quando pequenas moléculas são misturadas ao solvente ocorre um elevado aumento na entropia, favorecendo a miscibilidade, contudo quando moléculas de massa molar elevada são misturadas o valor de $T\Delta S$ raramente excede o valor de ΔH . Assim sendo, se a variação de entalpia e de entropia são ambas positivas, como ocorre na dissolução de um polímero, então para que haja dissolução é necessário que ΔH seja o menor possível. A entalpia e a entropia são afetados pelo parâmetro de solubilidade (δ = medida de força de coesão ou da intensidade das forças atrativas entre suas moléculas) e pela massa molar. A

relação entre o parâmetro de solubilidade(δ) e ΔH , para mistura de dois componentes, é dada pela equação de Hildebrand:

$$\Delta H = V(\delta_s - \delta_{sv})^2 \phi_s \phi_{sv}$$

onde V é o volume molar e δ é o parâmetro de solubilidade e ϕ é a fração volumétrica, S e SV indicam o polímero e o solvente, respectivamente.

A teoria de Flöry-Huggins é mais abrangente que a teoria de Hildebrand, pois leva em consideração a massa molar além de outros parâmetros, sendo a miscibilidade de polímeros de alta massa molar só é possível quando o processo de mistura é exotérmico. Baseando-se na teoria de Flory-Huggins, modificada por Nishi e Wang (1975) tem-se a seguinte relação:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = (R/\Delta H_m^0)(V_{mc}/V_{ma})[\ln \phi_c/M_c + (1/M_c - 1/M_a)\phi_a + (\omega_a)^2 \cdot \chi_{12}]$$

Onde estão relacionadas as temperaturas de fusão do polímero puro (T_m^0) e do mesmo polímero na solução ou blenda (T_m), a constante universal dos gases (R), o volume molar da unidade monomérica do polímero cristalizável (V_{mc}) e do polímero amorfo (V_{ma}), a variação da entalpia de fusão por mol de unidade de repetição (ΔH_m^0), grau de polimerização do polímero cristalizável (M_c) e amorfo (M_a)¹⁷.

Para blendas poliméricas, segundo a literatura, o grau de polimerização tende ao infinito ($M_c \approx M_a \rightarrow \infty$), e experimentalmente é mais comum o uso da fração mássica (ω_a) no lugar da fração volumétrica (ϕ_a), substituindo as suposições na equação anterior temos:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = (R/\Delta H_m^0)(V_{mc}/V_{ma})(\omega_a)^2 \cdot \chi_{12}$$

Desta equação, pode-se facilmente estimar o valor do parâmetro de interação de Flory (χ_{12}), utilizando os pontos de fusão obtidos por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)^{34, 35}.

Os polímeros termoplásticos altamente cristalinos apresentam solubilidade somente em temperaturas próximas a sua temperatura de fusão.

Os náilons 6 e 6,6 são termoplásticos semicristalinos em que apresentam alta solubilidade em ácido fórmico, mesmo em temperatura ambiente, apesar de seu alto grau de cristalinidade.

4.1.2. FOTODEGRADAÇÃO

A maioria dos polímeros sintéticos é suscetível à degradação iniciada pela luz ultravioleta-visível. Nas poliamidas, a ligação carbono-nitrogênio (C-N) é a mais fraca em sua estrutura, com energia de ligação de aproximadamente 290 kJ/mol.

A etapa inicial na fotocisão das poliamidas alifáticas ocorre em comprimento de onda curto (≤ 254 nm), a fotocisão do grupo NH-CO inicia a foto-oxidação do náilon, com a formação de radicais livres que levam ao processo de degradação do polímero^{5,2}. Nesta primeira etapa se forma, principalmente, grupos hidroperóxido, cuja fotólise pode levar a formação de grupos imida (-CO-NH-CO-). Outro fenômeno que pode ocorrer com a foto-oxidação é a formação de oxi-radicais, que induzirão a formação de grupos hidroxila e, posteriormente com a cisão da molécula, um grupo aldóxila e um radical carbono. Para prevenir os polímeros da foto-oxidação geralmente são incorporados estabilizadores UV, como o dióxido de titânio utilizado como aditivo, no entanto estes produtos possuem custos elevados³⁶. O fenômeno da foto-oxidação é independente do comprimento da cadeia carbônica. As reações representadas na **Figura 9** mostram o passo principal na fotocisão (foto-oxidação) de poliamidas alifáticas com radiação de comprimento de onda próxima a 254 nm, onde os principais grupos formados são aminas, aldeídos e ácidos carboxílicos³⁷.

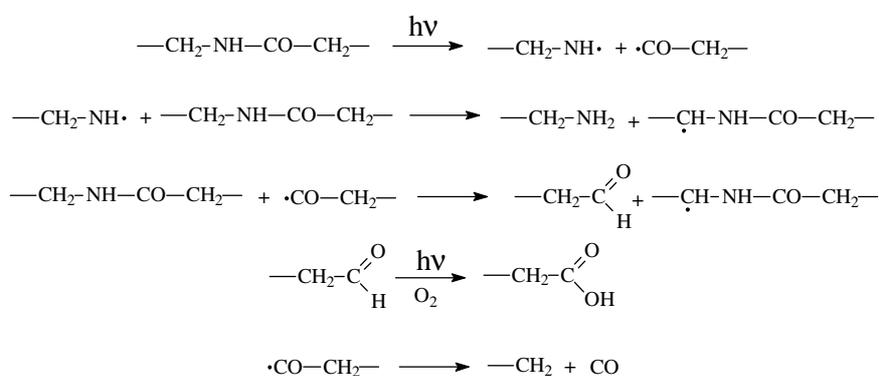


Figura 9: Reações de fotocisão comuns em poliamidas alifáticas.

4.1.3. PRÉ-CRISTALIZAÇÃO

As poliamidas, quando são resfriadas rapidamente a partir de seu estado fundido (processo denominado *quenching*), formam praticamente uma fase amorfa. Ao se aquecer o filme tratado desta forma se observa um evento de pré-cristalização, precedente a sua fusão, fenômeno que pode ser observado na curva DSC como um pico exotérmico quase superposto ao endotérmico da fusão, como apresentado na **Figura 10**^{11,38}.

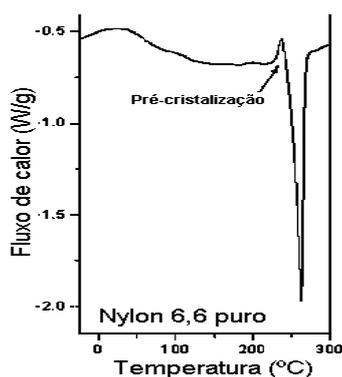


Figura 10: Termograma DSC do náilon 6,6 puro, apresentando o evento de pré-cristalização precedendo a fusão.

4.1.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Na **Tabela 2** são mostrados os número de onda onde ocorrem as absorções mais importantes na região do infravermelho de poliamidas alifáticas, e na **Figura 11** são mostrados os espectros FTIR de três poliamidas alifáticas^{39,40,41}.

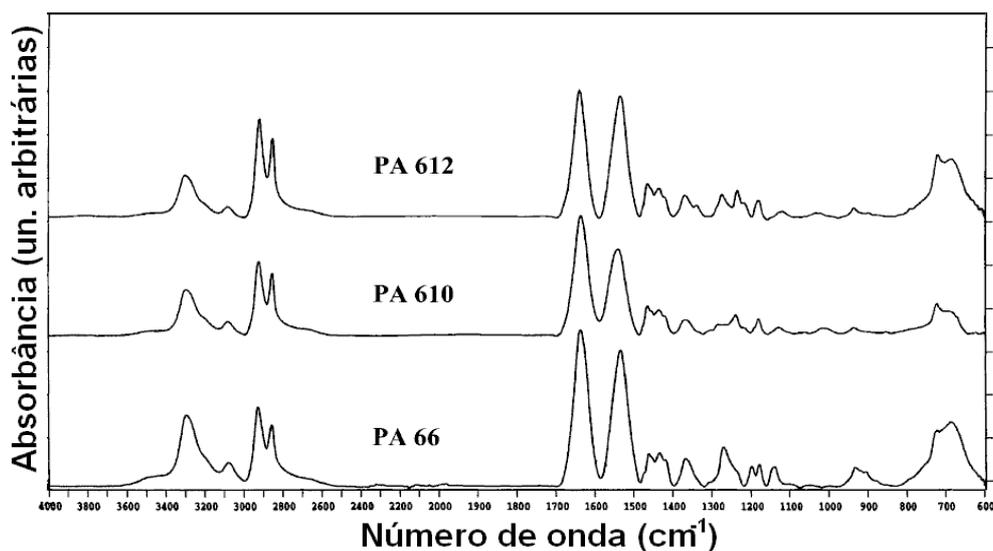


Figura 11: Espectro infravermelho para o náilon 6,6; 6,10 e 6,12 a temperatura ambiente.

Tabela 2: Atribuição das bandas de absorção mais importantes na região do infravermelho de poliamidas alifáticas

Posição cm^{-1}	Origem da banda
3500 -3400	Estiramento axial assimétrico N-H livre (sol. diluída)
3400 -3320	Estiramento axial simétrico N-H livre (sol. diluída)
3370 -3220	Estiramento axial assimétrico N-H livre (sol. concentrada/amostra sólida)
3130 -3060	Estiramento axial simétrico N-H livre (sol. concentrada/amostra sólida)
2940	Estiramento de C-H em CH_2
1675 1600	Amida I
1650 -1615	Deformação angular simétrica no plano de N-H
1650 -1640	Deformação axial do grupo C=O
1370	Estiramento C-N com deformação N-H
1305 -1300	Estrutura triclinica: torção N-H
1250 -1020	Deformação axial do grupo C-N
1228 -1224	Estrutura triclinica: torção CH_2 acoplado com ν (HN-C=O)
1202 -1196	Modo de vibração em carbonila em fase cristalina
1200	Amida acoplada a um esqueleto parafínico
1146 -1140	Modo de "torção" em carbonila, parcialmente amorfa
1136 -1128	Estiramento do esqueleto carbônico na fase amorfa
1066 -1014	Estrutura triclinica: estiramento do esqueleto carbônico $\nu(\text{C-C})$
987 -983	Estrutura triclinica: modo de vibração de N-H
937 -932	Fase cristalina: estiramento $\nu(\text{C-C=O})$ em amida
934	Estiramento em banda cristalina de C-C=O
922	Fase amorfa: estiramento $\nu(\text{C-C=O})$ em amida
909 -666	Deformação angular simétrica fora do plano de N-H
907 -900	Estrutura triclinica: estiramento $\nu(\text{C-C=O})$ em amida

Várias poliamidas podem possuir diferentes formas cristalinas, como as formas α e γ do náilon 6, que podem ser detectados através de um pequeno deslocamento nos picos de absorção no infravermelho, contudo a análise de formas cristalinas por análise infravermelha não é muito freqüente, sendo mais aconselhável a utilização de análise por DRX⁴².

4.2. SÍNTESE DOS MÔNOMEROS DO NÁILON 6 E DO NÁILON 6,6

O petróleo é a principal fonte obtenção dos materiais de partida utilizados na fabricação dos monômeros de algumas poliamidas, os monômeros utilizados na fabricação do náilon 6 e 6,6, a ϵ -caprolactama, o ácido adípico e a hexametileno diamina são sintetizados, por uma variedade

processos, a partir do benzeno, do ciclohexano e do tolueno entre outros. A rota das sínteses que formam estes monômeros é mostrada na **Figura 12**⁴³.

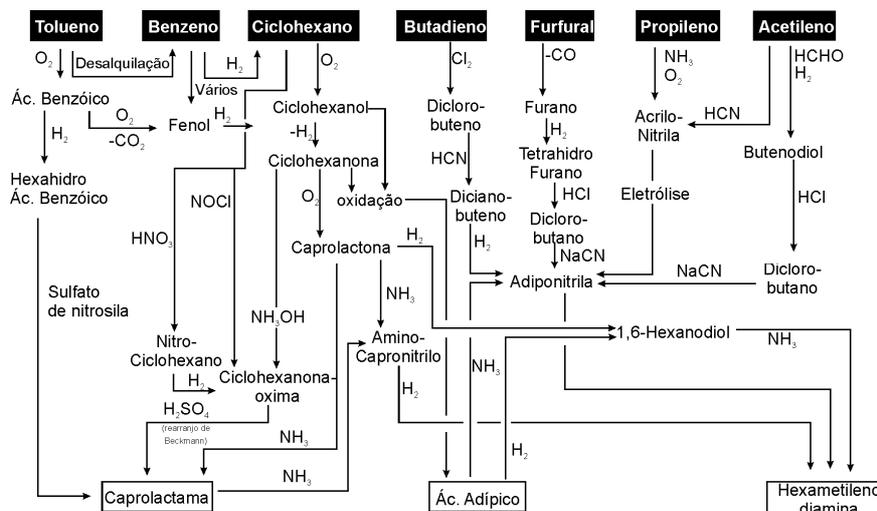


Figura 12: Síntese dos monômeros do náilon 6 e náilon 6,6.

4.3. NÁILON 6

4.3.1. SÍNTESE DO NÁILON 6

A síntese do náilon 6 ocorre através da abertura do anel do monômero ϵ -caprolactama, o que provoca a formação de uma bifuncionalidade que, ao reagir com seus outros monômeros, formará uma cadeia polimérica, conforme representado na **Figura 13**. Esta lactama pode ser anionicamente, cationicamente ou hidrocataliticamente polimerizada, no entanto a polimerização aniônica tem maior velocidade que as demais, por este motivo é o método mais utilizado industrialmente¹.

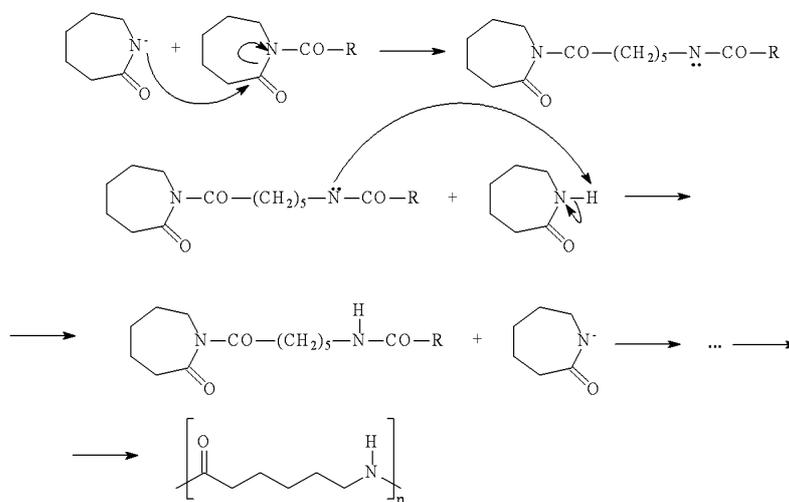


Figura 13: Polimerização da ϵ -caprolactama via aniônica.

Por ter sua cadeia principal formada a partir de um único monômero, o náilon 6 é considerado um homopolímero.

4.3.2. FORMAS CRISTALOGRÁFICAS

De acordo com Khanna e Khun⁴⁴, o náilon 6 pode assumir duas formas cristalográficas, monoclinica α e monoclinica ou pseudo-hexagonal γ . Na forma α as ligações de hidrogênio são formadas entre cadeias anti-paralelas, e na forma γ entre cadeias paralelas por ligações de hidrogênio, causando a torção das cadeias moleculares em planos *zigzag*. Como resultado deste fenômeno a densidade cristalina e o calor de fusão da forma γ , onde as interações entre as cadeias são mais fracas, são menores que da forma α . A densidade da forma amorfa do náilon 6 é de $1,09 \text{ g/cm}^3$ ⁴⁵. Os parâmetros de rede do náilon 6 estão mostrados na **Tabela 3**⁴⁶. As interações das cadeias adjacentes na forma antiparalela (forma α) e paralela (forma γ) são apresentadas na **Figura 14**(a e b); As **Figura 14**(c e d) representam um modelo da célula unitária do náilon 6,6 e seus planos cristalográficos na forma α , bem como a atribuição dessas formas cristalográficas em análises de raios-x (**Figura 14e**)⁴⁷.

A forma α pode ser identificada no difratograma de raios-X nos picos α_2 e α_1 , com difração 2θ em aproximadamente 24° e 20° respectivamente; sendo que o primeiro é relacionado com a distância entre as ligações de hidrogênio das cadeias poliméricas e o segundo com a separação entre os planos formados por estas cadeias, a forma cristalina γ é mostrada no difratograma como um pico entre 21° e 22° ⁴⁸.

Tabela 3: Parâmetros de rede monoclinica do náilon 6 (d = densidade do cristal)

Forma α		Forma γ	
d = $1,23 \text{ g/cm}^3$		d = $1,17 \text{ g/cm}^3$	
a = $9,56\text{\AA}$	--	a = $9,33\text{\AA}$	--
b = $17,2\text{\AA}$	$\beta = 67,5^\circ$	b = $16,9\text{\AA}$	$\beta = 121^\circ$
c = $8,01\text{\AA}$	--	c = $4,78\text{\AA}$	--

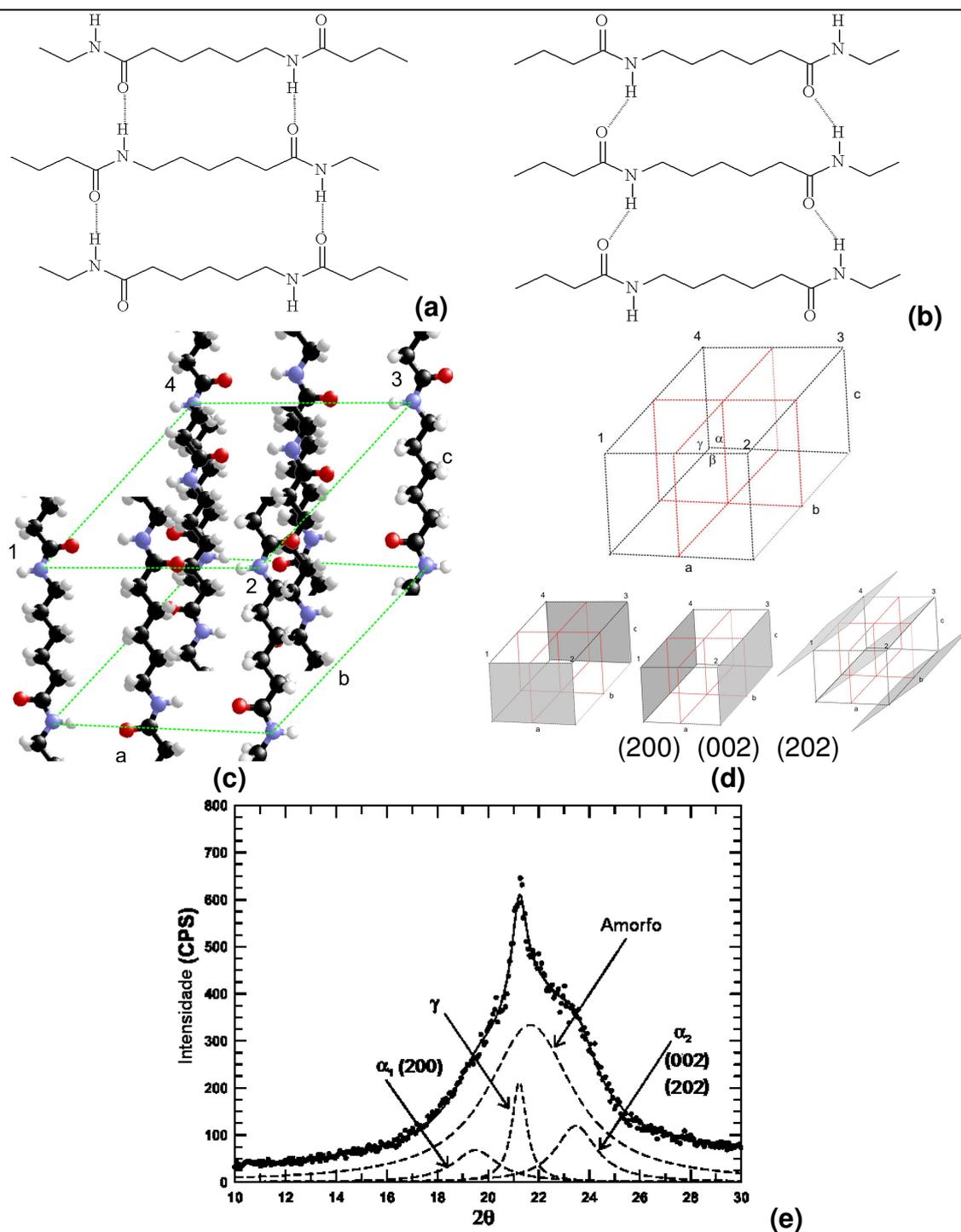


Figura 14: Interação de cadeias de poliamida 6 adjacentes, de forma (a) antiparalela (forma α) e (b) paralela (forma γ); (c) projeção da célula unitária do náilon 6 (forma α) e (d) forma geométrica de sua estrutura triclinica e seus planos cristalográficos. (e) Curva WAXD padrão do náilon 6 e as curvas deconvoluídas de suas fases cristalinas e amorfa.

4.3.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS – NÁILON 6

Na **Figura 15** é apresentado um termograma típico do náilon 6, onde se observa, em atmosfera de ar ou de nitrogênio, que a perda de massa por pirólise começa a ocorrer em temperatura ao redor de 380 °C, sendo que a

etapa principal de degradação térmica ocorre entre 400 e 500 °C. O teor de massa residual, acima de 650 °C, para este sistema é praticamente 0%. Um dos principais produtos da reação de pirólise náilon 6 é o seu próprio monômero, ou seja, a ϵ -caprolactama que pode ser produzido através de dois possíveis mecanismos⁴⁹, representados na **Figura 16**.

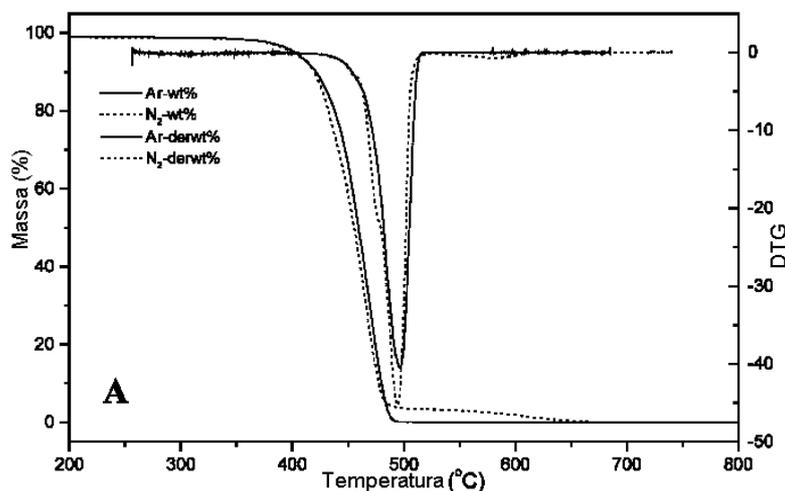


Figura 15: TG e DTG do náilon 6, em atmosfera de gás nitrogênio (N_2) e ar sintético, ambos mecanismos desaceleratórios⁵⁰.

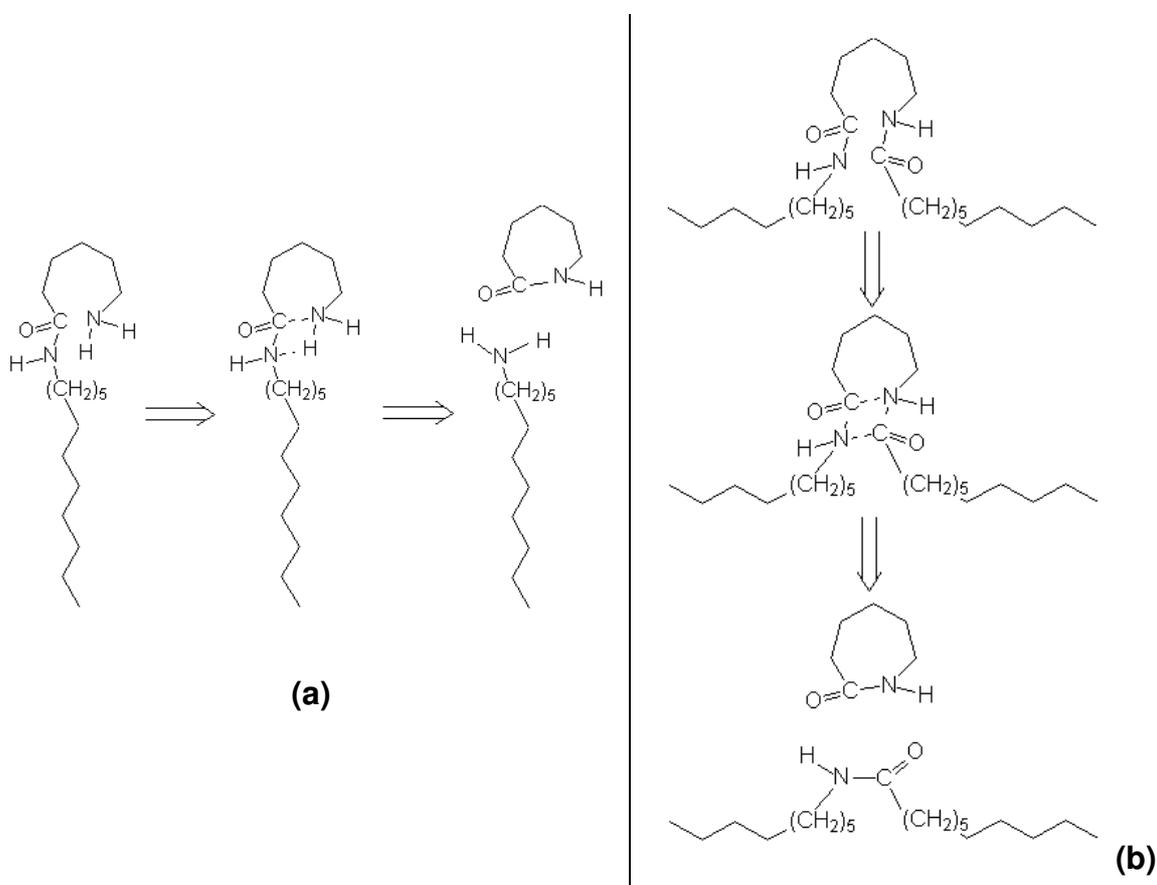


Figura 16: Mecanismos propostos para a formação de monômero no NÁILON 6 por pirólise, mostrando um (a) processo rápido e um (b) processo lento.

Como os sítios ativos finais, como os grupos amina (NH_2), estão envolvidos na promoção da etapa rápida do processo, sugere-se que um modo do náilon 6 se tornar mais estável termicamente seria modificando ou bloqueando estes sítios⁴⁹.

Através da análise DSC apresentada na **Figura 17** pode se observar que o náilon 6 funde como um termoplástico, sendo que a temperatura de fusão (T_f) é de 219 °C, a entalpia de fusão (ΔH_f) para o náilon 6 cristalino é aproximadamente 191 J/g e sua temperatura de transição vítrea (T_g), não observada no termograma, é de 52 °C⁵¹.

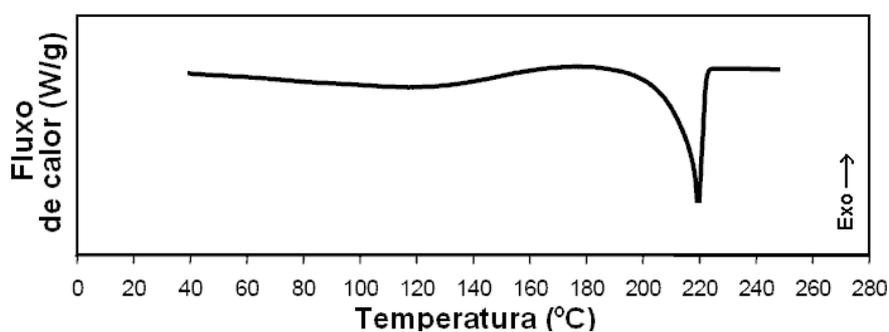


Figura 17: Termograma DSC de um filme de náilon 6 prensado, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N_2 ⁵².

4.4. NÁILON 6,6

4.4.1. SÍNTESE DO NÁILON 6,6

O náilon 6,6 é um polímero de condensação, ou seja, originário da reação de um diácido com uma diamina, onde ocorre a eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como água e amônia. A polimerização industrial do náilon 6,6 inicia-se com a formação do hexametileno adipamida através da reação do ácido adípico com o hexametileno diamina. Este produto, denominado sal de náilon, permite a equimolaridade e, conseqüentemente, evita a heterogeneidade no tamanho das cadeias do polímero. A seguir o sal de náilon, insolúvel em meio aquoso, é removido da solução, seco e levado ao reator de polimerização para a formação do náilon 6,6, que irá ocorrer em altas temperaturas. Tanto na formação do sal do náilon como na polimerização ocorre a formação e liberação de uma molécula de água (**Figura 18**), que deverá ser continuamente removida durante a polimerização para que ocorra um elevado índice de conversão.

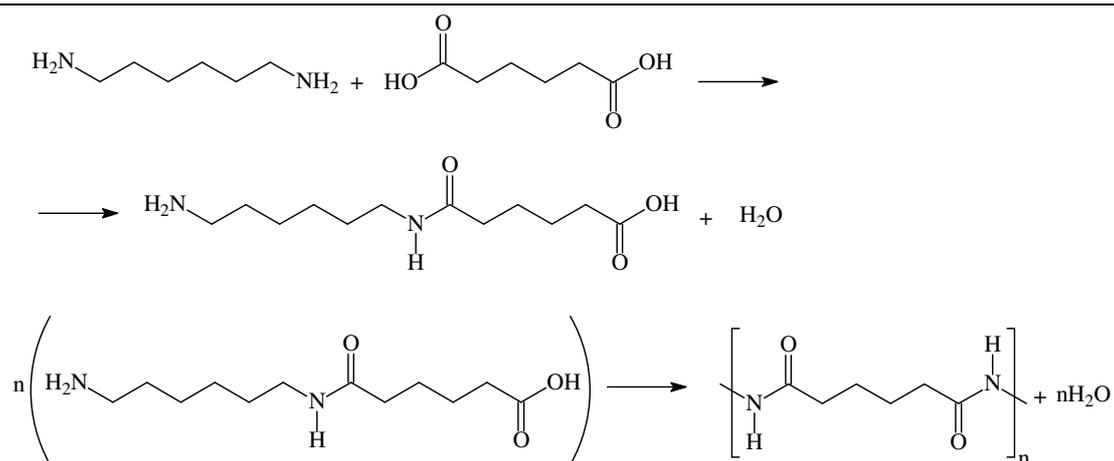


Figura 18: Reação da hexametileno diamina com ácido adípico para a síntese do náilon 6,6.

Milhões de toneladas de ácido adípico são necessários, anualmente, como estoque para alimentação da síntese do náilon 6,6. Atualmente, a maior parte do ácido adípico é sintetizada a partir do benzeno, que além de ser cancerígeno, é obtido de uma fonte natural não renovável. Uma alternativa interessante é a obtenção do ácido adípico a partir da glicose. Frost e Draths desenvolveram uma rota relativamente segura para se obter o ácido adípico, através de uma bactéria geneticamente modificada. Eles utilizaram técnicas de fatiamento de gene para criar a bactéria *Escherichia coli* geneticamente alterada que, produz o ácido cis-mucônico que, por sua vez, pode ser convertido em ácido adípico através de hidrogenação catalítica como apresentado na **Figura 19**⁵³.

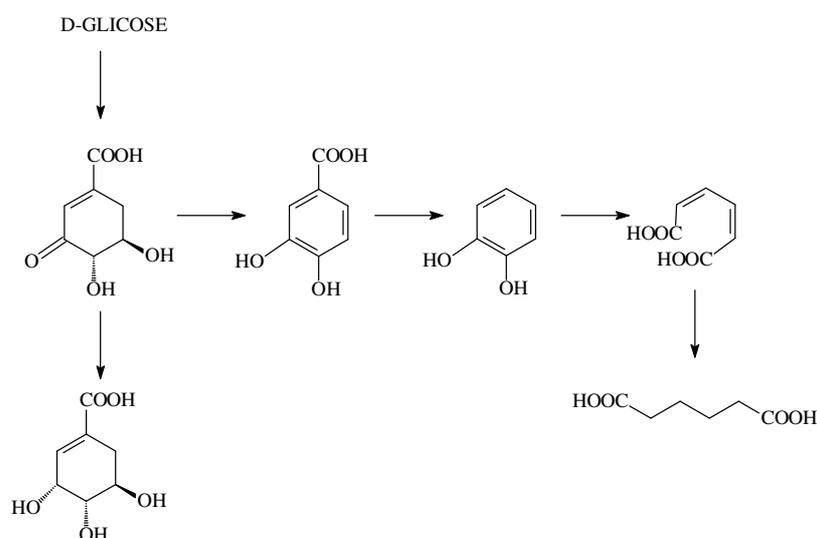


Figura 19: Obtenção do ácido adípico tendo a D-glicose como material de partida.

4.4.2. FORMAS CRISTALOGRÁFICAS

O náilon 6,6 apresenta-se em, pelo menos, três formas cristalográficas distintas. Na temperatura ambiente ele é estável na forma α ($\alpha 1$ e $\alpha 2$), que aparece no difratograma em 24° e 20° respectivamente (Figura 20a)⁴⁰ e γ , todas triclinicas, sendo o primeiro relacionado com a distância das ligações de hidrogênio do náilon 6,6 e o segundo com a separação dos planos formados pelas cadeias. A Figura 20(b e c) mostram a célula unitária do náilon 6,6 na forma α . A forma γ aparece no DRX somente em temperaturas elevadas e ainda não esta bem definida. Os parâmetros de rede das formas estruturais α e γ do náilon 6,6 são mostrados na **Tabela 4**³³. A densidade da fase amorfa do náilon 6,6 é de aproximadamente $0,99 \text{ g/cm}^3$ ⁵⁴.

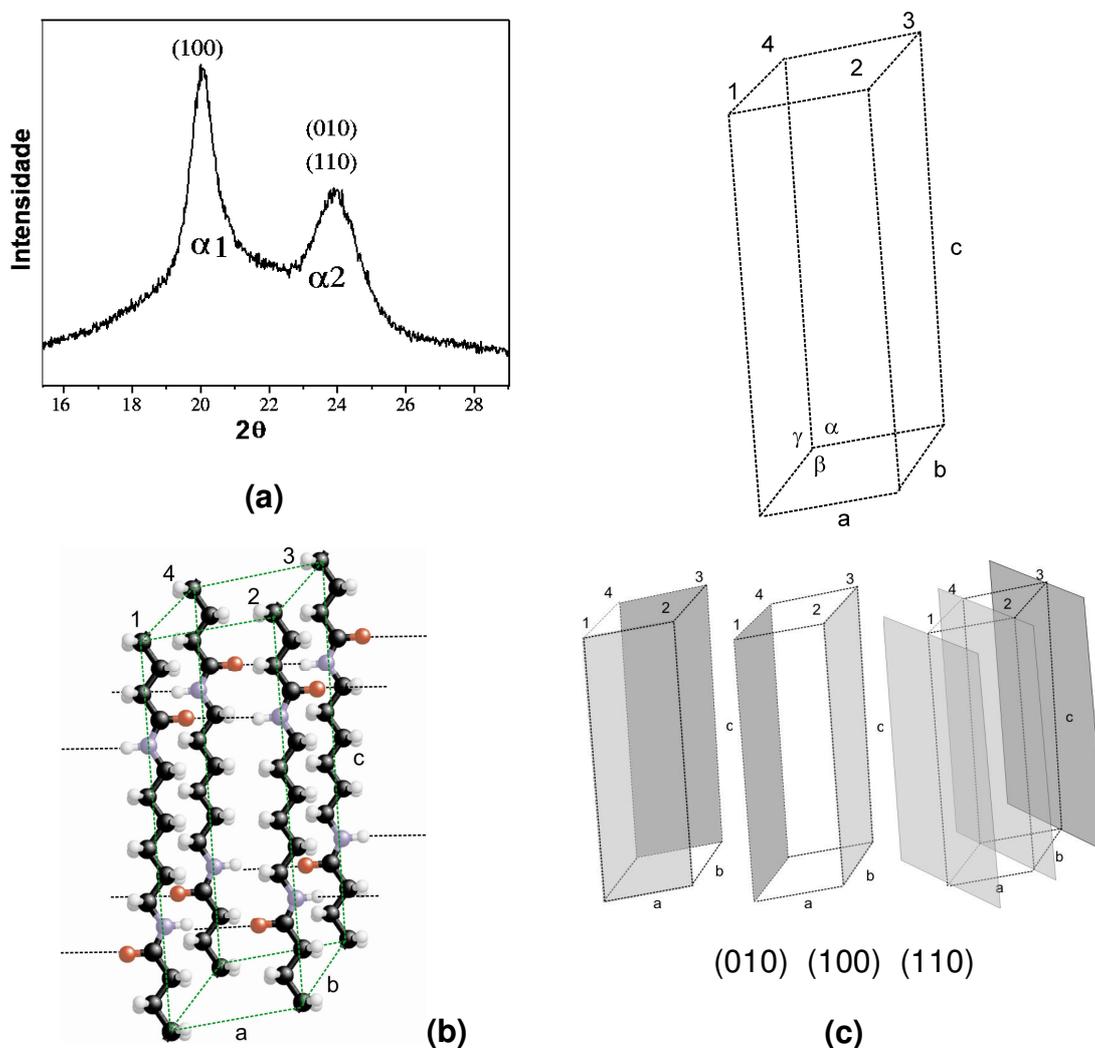


Figura 20: (a) Curva WAXD padrão do náilon 6,6 e seus picos característicos; (b) projeção da célula unitária do náilon 6,6 (forma α) e (c) forma geométrica de sua estrutura triclinica e seus planos cristalográficos.

Tabela 4: Parâmetros de rede triclinica do náilon 6,6 (d = densidade do cristal)

Forma α ($\alpha 1$)		Forma α ($\alpha 2$)		Forma γ	
d = 1,24 g/cm ³		d = 1,15 g/cm ³		d = 1,25 g/cm ³	
a = 4,9Å	$\alpha = 48,5^\circ$	a = 4,95Å	$\alpha = 52,0^\circ$	a = 4,9Å	$\alpha = 90,0^\circ$
b = 5,4Å	$\beta = 77,0^\circ$	b = 5,45Å	$\beta = 80,0^\circ$	b = 8,0Å	$\beta = 77,0^\circ$
c = 17,2Å	$\gamma = 63,5^\circ$	c = 17,12Å	$\gamma = 63,0^\circ$	c = 17,2Å	$\gamma = 67,0^\circ$

4.4.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS – NÁILON 6,6

Na **Figura 21** é observado o termograma DSC típico de uma amostra de náilon 6,6⁴¹. A grande regularidade na estrutura cristalina do náilon 6,6 resulta num maior ponto de fusão quando comparado a outras poliamidas alifáticas, sendo esta de aproximadamente 262 °C, possuindo uma entalpia de fusão, quando totalmente cristalino, de 196 J/g; sua temperatura de transição vítrea aparece próxima de 65 °C⁵¹.

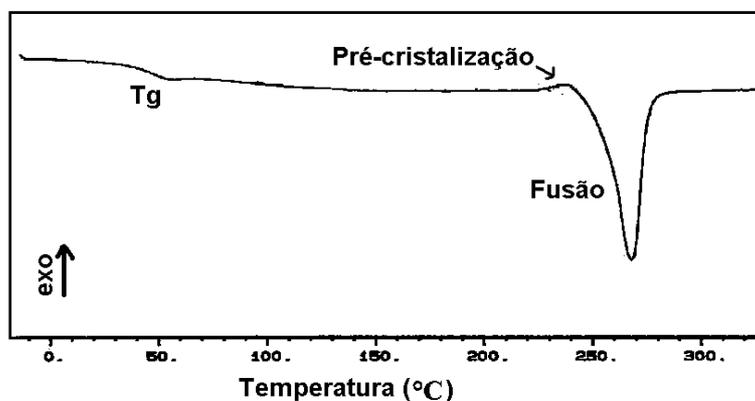


Figura 21: Curva DSC de uma amostra de náilon 6,6

Observa-se na **Figura 22** uma análise TG típica do náilon 6,6 em atmosfera de nitrogênio (N₂) com taxa de aquecimento de 20 °C/min., onde se observa uma leve e gradual perda de massa da temperatura ambiente até cerca de 300 °C, a etapa principal de decomposição por pirólise ocorre entre 380 e 500 °C; a massa residual observada nesta análise é de 1,53% da massa inicial.

Quando a amostra é submetida em atmosfera de ar sintético, ocorre oxidação completa da mesma fazendo com que não haja massa residual da amostra⁵⁵.

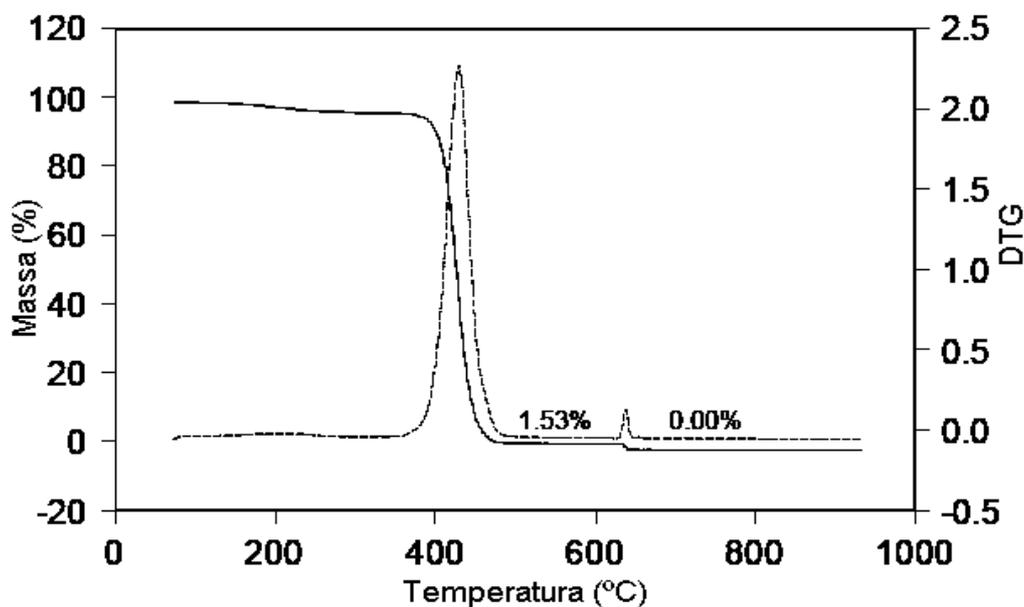


Figura 22: Curvas (TG) do náilon 6,6 em N₂, após 620 °C em ar sintético

Os produtos de degradação térmica do náilon 6,6 em atmosfera de nitrogênio são liberados em duas etapas, ou seja, em duas regiões de temperaturas diferentes, este fenômeno não pode ser observado na **Figura 22**.

Na primeira etapa de degradação, até aproximadamente 300 °C, os produtos eliminados são: água, gás carbônico, amônia, monômeros cíclicos, ciclopentanona, ciclopentilciclopentanona, hexilamina, hexametilenoimina e hexametileno diamina (monômero); na segunda etapa (acima de 300 °C) os produtos liberados são principalmente: água, gás carbônico, amônia e ciclopentanona⁵⁶.

Exemplos de duas reações de pirólise do náilon 6,6 que ocorrem nessas etapas são mostrados na **Figura 23**(a e b).

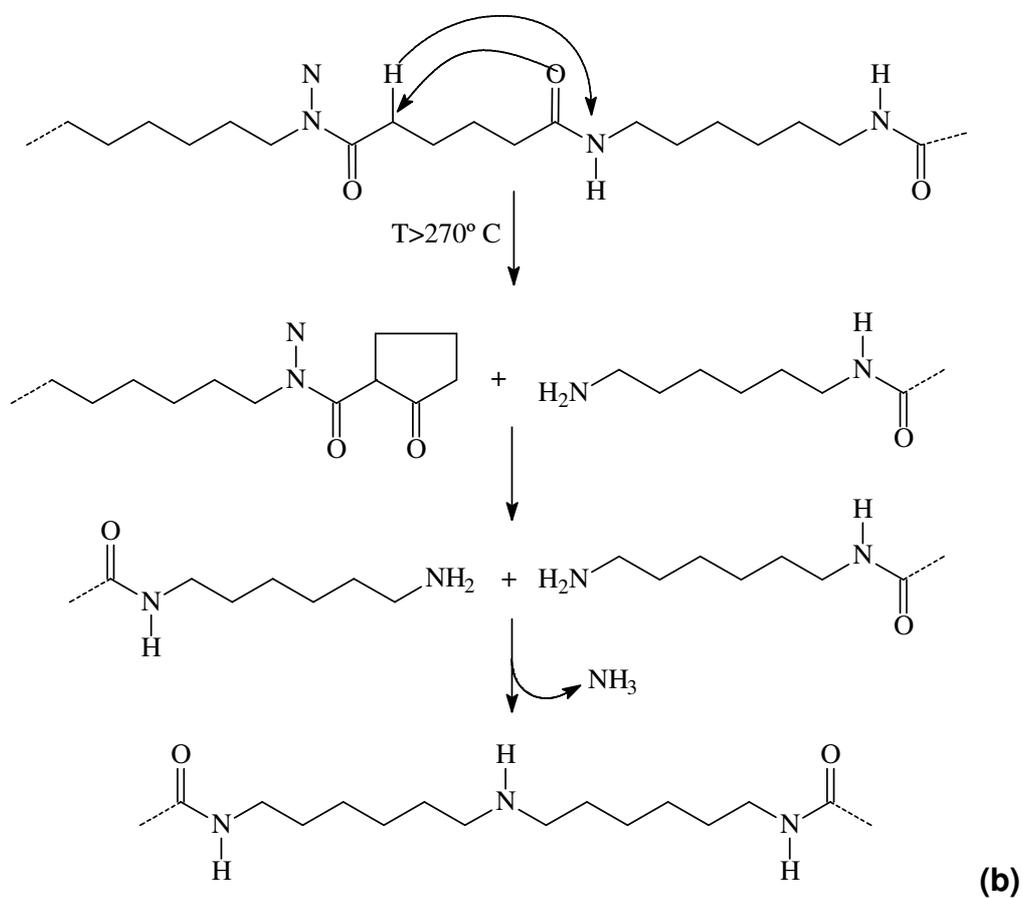
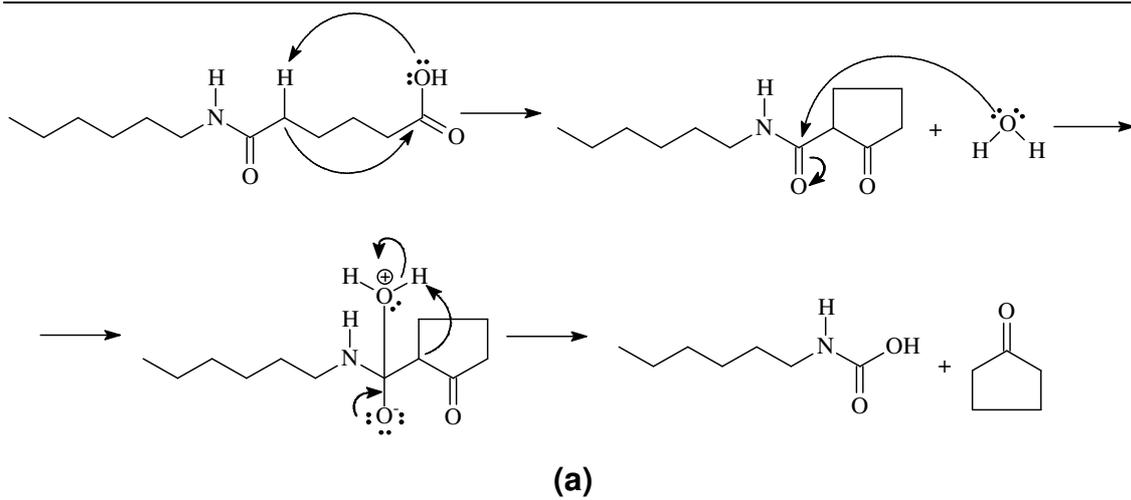


Figura 23: (a) e (b) Reações de degradação térmica do náilon 6,6.

5. LIGNINA

A lignina foi originalmente descoberta por Anselme Payen em 1838 após tratamento da madeira com ácido sulfúrico concentrado. O nome lignina vem do latim "lignum" que significa madeira. Em 1897, Peter Klason estudou a composição de lignosulfonatos, provenientes da polpação sulfito da madeira, e lançou a idéia de que a lignina é quimicamente relacionada com o álcool coniferílico. Em 1907, ele propôs que a lignina era uma substância macromolecular, e 10 anos mais tarde, que as unidades de álcool coniferílico eram unidos por ligação éter.

As ligninas são a fração não-carboidrato da madeira livre de extrativos, extremamente complexas e difíceis de caracterizar. Ela compreende de 20 a 40% do peso da madeira, sendo depois da celulose a mais abundante e mais importante substância orgânica polimérica nos vegetais. Contudo a lignina não ocorre sozinha na natureza e é impossível de ser removida quantitativamente da estrutura da madeira sem considerável degradação. A lignina é basicamente um polímero aromático constituído de um sistema heterogêneo e ramificado sem unidade repetitiva definida. O sistema é totalmente amorfo e, nos vegetais, se encontra ligado quimicamente as polioses.

A lignina ocorre na maioria das plantas mas sua composição não é idêntica em todas elas. De fato, as ligninas de madeiras de fibras longas (coníferas), madeiras de fibras curtas (folhosas) e gramineas possuem estruturas básicas muito diferentes entre elas. Em plantas aquáticas, angiospermas, herbáceas bem como muitas monocotiledôneas a quantidade de lignina é relativamente bem menor. Na **Tabela 5** é apresentado o teor de lignina em algumas espécies de plantas⁷.

Pelo menos 70% da lignina das coníferas é localizada na parede secundária, sendo que estes valores são bastante similares para madeiras de folhosas. Quando o processo de lignificação é completado geralmente a célula morre, formando o que se denomina tecido de resistência,

podendo dizer que a lignina é um produto final do metabolismo da planta, na **Figura 24** é mostrado o modelo da estrutura celular do abeto⁵⁷.

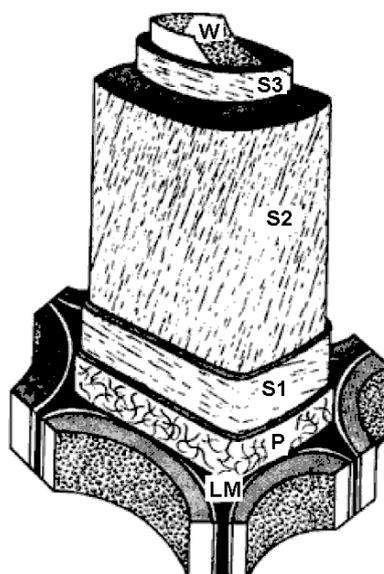


Figura 24: Modelo da estrutura celular de coníferas e folhosas. LM = lamela média, P = parede primária, S1 = camada 1 da parede secundária, S2 = camada 2 da parede secundária, S3 = camada 3 da parede secundária ou parede terciária, W= camada verrugosa (warts).

Tabela 5: Teor de lignina em algumas espécies de plantas.

Nome científico	Nome popular	Teor de lignina (%)
<i>Araucária angustifolia</i>	Pinheiro do Paraná	30
<i>Pinus nigra</i>	Pinheiro da Áustria	27
<i>Pinus radiata</i>	Pinheiro Radiata	27
<i>Pinus strobus</i>	Pinheiro Amarelo	30-28
<i>Pinus sylvestris</i>	Pinheiro escocês	26
<i>Salix sp.</i>	Salgueiro	25
<i>Sequóia sempervirens</i>	Sequóia	37

Em contraste com a celulose, que é formada por todas as plantas, a formação da lignina só ocorre em plantas vasculares que desenvolvem tecidos especializados em funções tais como transporte de soluções aquosas e suporte mecânico, sendo um componente estrutural que dá a madeira propriedades de elasticidade e resistência. As plantas primitivas tais como fungos e algas não possuem lignina aparentemente porque os seus

aglomerados de células não diferenciadas não requerem a ação protetora e de suporte que é oferecida pela lignina. Além de proteger os elementos vasculares, a lignina funciona como um elemento de suporte para toda a árvore.

A lignificação ocorre como uma consequência não somente do desenvolvimento do sistema de condução de água mas também como uma necessidade da árvore para suportar sua copa a muitos metros de altura. Esta necessidade é atingida pelo reforço das fibras celulósicas de alta resistência à tensão com um material capaz de absorver forças de compressão, ou seja, a lignina. Adicionalmente ao já conhecido papel da lignina como um agente selante e de reforço estrutural, a lignificação tem também sido considerada como um mecanismo de descarga dos lixos metabólicos que bloqueia a difusão desta e de nutrientes dissolvidos para dentro da célula, sendo esta uma das razões para que as células com paredes lignificadas estejam mortas na maturidade.

5.1. COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DA LIGNINA

Lange, em meados do século XX, aplicou microscopia diretamente em finas camadas de madeira, obtendo espectros típicos de compostos aromáticos, chegando-se posteriormente à conclusão de que a lignina era constituída de unidades de fenil-propano. A lignina, que se encontra principalmente em regiões escuras da madeira, é um material de natureza fenólica, muito ramificado, cuja estrutura química pode ser estudada pelos seus produtos de decomposição^{8,13}.

A composição elementar da lignina é 53-65% de carbono, 6-9% de hidrogênio e 26-36% de oxigênio. Quando não modificada a lignina não apresenta enxofre, fósforo, nitrogênio ou outros elementos.

Estudos com carbono radioativo (¹⁴C) confirmam o fato da lignina ter sua origem a partir da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool transconiferílico, álcool

trans-sinapílico e álcool para-trans-cumárilico (**Figura 25**), cujos teores são diferentes nos três grandes grupos vegetais.

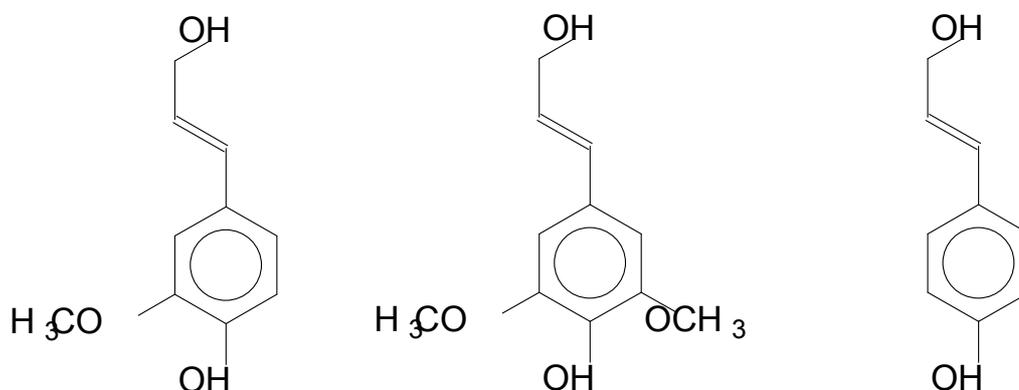


Figura 25: As unidades que compõem as ligninas, (I) álcool transconiferílico, (II) álcool trans-sinapílico e (III) álcool para- trans-cumárilico.

As ligninas G (guaiacila) têm como precursor o álcool transconiferílico, estando presentes na maioria das madeiras moles (gimnospermas ou coníferas). A lignina guaiacila-siringila (GS) possui como precursor o álcool trans-sinapílico e transconiferílico, está presente em madeiras duras (angiospermas e folhosas), possuindo quantidades semelhantes de unidades guaiacila e siringila. A lignina cumarila-guaicila-siringila (HGS) é característica de plantas anuais e gramíneas, apresentando maior quantidade de unidades p-hidroxifenila, mas em proporções sempre abaixo das outras unidades. As três unidades monoméricas da lignina se encontram unidas por diferentes tipos de ligações. A composição e a estrutura da lignina variam dependendo da espécie, parte e idade da planta, solo, etc.

Os grupos funcionais mais importantes encontrados em ligninas são os grupos funcionais metoxila; hidroxila; carboxílica; éter; éster e carbonilas de natureza aromática ou alifática^{58,59}. A determinação destes grupos funcionais para a elucidação da estrutura da lignina pode ser feita atualmente por numerosos métodos químicos e físicos, como espectroscopia de UV-Vis e infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (¹H RMN e ¹³C RMN) e espectrometria de massas, em combinação com cromatografia gasosa⁷. Os teores de metoxila, hidroxila e carbonila são

usualmente expressos com base nas unidades fenilpropânicas (C_9) das ligninas.

Na **Figura 26** (a e b) observa-se o esquema estrutural da lignina de *Pinus taeda* segundo Adler, compreendendo 16 unidades fenilpropânicas, correspondendo, assim, a uma massa de aproximadamente 2 Kg/mol^{60,61}.

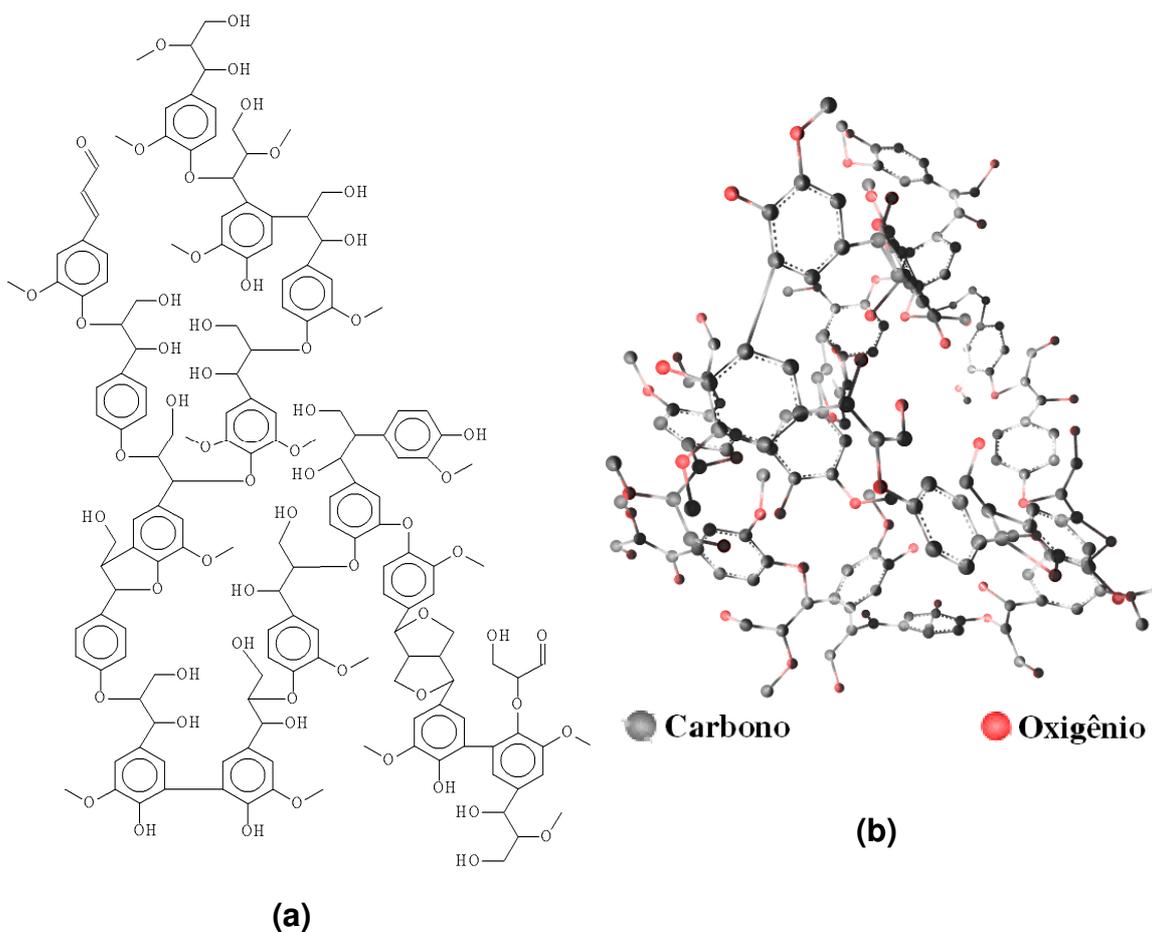


Figura 26: (a) Esquema estrutural da lignina de madeira mole, proposto por Adler (1977) e (b) sua projeção espacial, compreendendo 16 unidades fenilpropânicas.

5.2. MASSA MOLAR DA LIGNINA

As massas molares dos derivados solúveis de lignina situam-se numa faixa bastante ampla. Na literatura há desde valores inferiores a 10^3 até valores acima de 10^6 , tanto para lignosulfonatos como para ligninas alcalinas. A molécula de lignina pode ser reduzida a um tamanho suficientemente pequeno, para ser considerado um composto químico, exibindo comportamento

dos compostos solúveis em determinados solventes ou suficientemente grande para ter o comportamento de um alto polímero ou de um colóide. A maioria dos estudos de massa molecular foi efetuada para lignina de coníferas, porém resultados obtidos com lignina de folhosas indicam que estas possuem uma massa molar média menor. No entanto tanto para coníferas como para folhosas observa-se uma grande dispersão nos valores das massas moleculares das ligninas em solução. Uma explicação possível para esta dispersão é o conceito de que a lignina, na madeira, existe como um retículo formado por cadeias lineares curtas, cruzadas de maneira aleatória para dar uma estrutura tridimensional infinita. Considerando a massa molecular do fenilpropano (unidade formadora) como 184, o grau de polimerização das ligninas isoladas esta na faixa de 5 a 60⁵⁷.

5.3. A LIGNINA E SEU USO PARA FINS INDUSTRIAIS

As ligninas são subprodutos principalmente do processo de polpação na indústria de papel, saindo sob forma de um “licor negro”, e são freqüentemente utilizadas como combustível no processo de polpação⁶². Nas últimas décadas, muitos estudos foram realizados visando encontrar novas aplicações para estes co-produtos e um grande campo de pesquisa foi dedicado ao desenvolvimento de compósitos poliméricos de lignina⁶³. Alguns fatores como sua estrutura química complexa, heterogeneidade, impurezas no licor negro, dificultam a utilização para fins mais nobres, no entanto a lignina é produzida em grandes quantidades e possui algumas propriedades que lhe dão a possibilidade de ser utilizada como dispersante, seqüestrante de metais, adesivos, etc.

5.4. A LIGNINA KRAFT

Atualmente o processo sulfeto (Kraft) é o processo de polpação alcalina dominante, e o mais importante processo no geral, constituindo a base para vários processos alcalinos modificados. Isso ocorre devido as baixas demandas na espécie e qualidade da madeira e ao baixo tempo de cozimento. O hidróxido de sódio (NaOH) é o principal produto químico utilizado, juntamente com o sulfeto de sódio (Na₂S)⁷.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINAS

5.5.1. ESPECTROSCOPIAS

Devido à complexidade da lignina e à sua susceptibilidade de alteração durante os procedimentos de isolamento, é aconselhável a utilização de técnicas não invasivas, como a espectroscopia RMN, FTIR e UV-Vis, para sua caracterização⁶⁴.

5.5.1.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A absorção característica da lignina na região UV-Vis é baseada em seu caráter aromático. A espectroscopia de absorção ultravioleta é uma técnica muito utilizada para identificação da lignina, tanto para determinações qualitativas quanto para análises quantitativas. Ela é também utilizada como ferramenta para determinação de mudanças na estrutura e propriedades da lignina. O espectro UV de diferentes ligninas varia pouco na posição e na intensidade das absorções. O espectro típico da lignina inclui um máximo entre 280 e 300 nm seguido de uma inclinação para baixos comprimentos de onda, com um ombro pronunciado em 230 nm⁶⁵. Observa-se na **Figura 27** um espectro UV-Vis característico da lignina de faia⁶⁶.

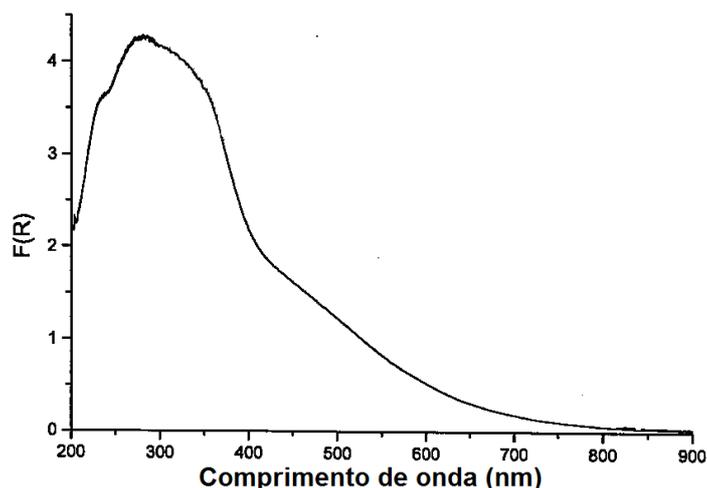


Figura 27: Espectro UV-Vis de lignina de faia (*Fagus sylvatica*).

5.5.1.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia infravermelha na região de comprimento de onda 2,5-15 μm (número de onda 4000-400 cm^{-1}) é um método físico amplamente utilizado para a caracterização da lignina e seus derivados.

Existem várias incertezas quanto à interpretação dos espectros IR da lignina, quando se consideram sua heterogeneidade, as modificações introduzidas durante o isolamento e ainda a técnica utilizada para a obtenção do espectro. Apesar disto a espectroscopia na região do infravermelho pode ser usada como uma ferramenta para compreender a estrutura de ligninas isoladas, e para dar informação sobre grupos químicos alterados, removidos e/ou adicionados durante o processo de polpação⁶⁷.

Os resultados de Kawamura *et al.*⁶⁸ (1967) e Sarkanen *et al.*⁶⁹ (1967) permitiram a classificação do espectro IR de lignina de acordo com o teor de guaiacila, siringila e unidades para-hidróxifenila. No entanto, a interpretação do espectro IR ajuda a distinguir apenas diferenças relativas entre amostras de lignina, que devem ser analisadas cuidadosamente.

A espectroscopia IR da lignina é utilizada quase exclusivamente para caracterização qualitativa. Ainda são poucos os resultados que têm sido conseguidos na avaliação quantitativa das bandas da lignina⁶⁵. Na **Figura 28** é apresentado o espectro FTIR da lignina extraída da palha de triticale^{70,71}. Na **Tabela 6** estão relacionadas às bandas de absorção, na região do Infravermelho, de maior importância na lignina^{72,73}.

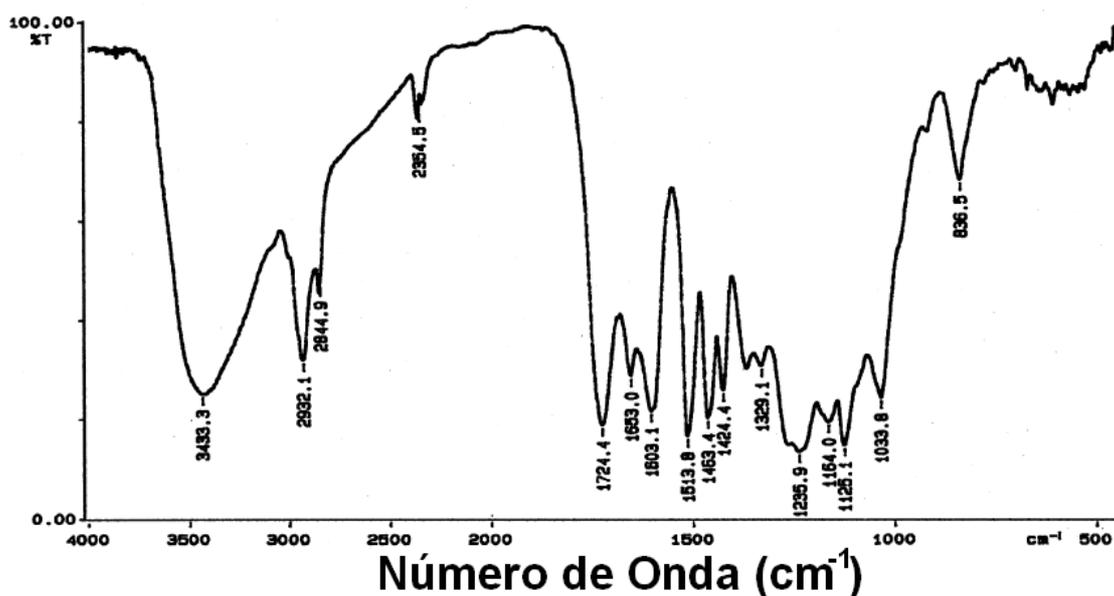


Figura 28: Espectro de FTIR típico de lignina de palha de triticale (híbrido de trigo e centeio), obtida em meio ácido.

Tabela 6: Atribuição das bandas de absorção de lignina mais importantes na região do infravermelho.

Posição cm^{-1}	Origem da banda
3450-3400	Estiramento OH
2940-2820	Estiramento CH em grupos metil e metileno
1740-1720	Estiramento de C=O em cetonas não conjugadas e de grupo éster
1715-1710	Estiramento C=O não conjugado ao anel aromático
1675-1660	Estiramento C=O conjugado ao anel aromático
1605-1600	Vibrações do anel aromático
1585-1580	Vibrações do anel conjugado com um grupo α carbonila
1515-1505	Vibrações do anel aromático
1470-1460	Deformações C-H assimétricas
1430-1425	Vibrações do anel aromático
1420-1425	Ligações C-H de grupos metil
1370-1365	Deformações C-H simétricas
1330-1325	Estiramento do anel siringila
1270-1275	Estiramento do anel guaiacila
1268-1270	Estiramento C-O, aromático (metoxilas)
1230-1215	Estiramento C-O, aromático (fenil)
1130-1120	Deformação (no plano) de C-H (em unidade siringila siringílico)
1085-1030	Deformações C-H no plano, em unidade guaiacila e C-O em álcoois secundários e éteres alifáticos.
900-950	Deformação C-H fora do plano presente em unidades siringila, deformação fora do plano em ácidos carboxílicos.
~ 840	Deformação fora do plano atribuída a presença de anel aromático 1,2,3,5 tetrasubstituído (unidades siringila não conjugadas).
~630	Banda larga de ligação C-S

5.5.1.3. CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^1H -RMN)

A espectrometria de ressonância magnética nuclear do hidrogênio (^1H -RMN) é utilizada para análise quantitativa de diferentes ligações de prótons hidrogênio da lignina acetilada⁷⁴.

O solvente comumente utilizado para a obtenção do espectro RMN da lignina acetilada é clorofórmio deuterado (CDCl_3). Na **Figura 29** se observa um espectro de H^1 -RMN de lignina acetilada extraída de fibras de piaçava⁷⁵.

Na **Tabela 7** são apresentadas as regiões de deslocamento típicas da lignina acetilada, atribuição dos sinais de prótons hidrogênio nas principais regiões do espectro de $^1\text{H-RMN}^{76,77}$.

Tabela 7: Regiões de deslocamentos químicos mais significativos na lignina acetilada

δ em ppm	Atribuição do sinal de próton
1,95	Acetato alifático
2,13	Acetato alifático (incluindo alguns acetatos aromáticos)
2,29	Acetato aromático
3,08	H β em estrutura β - β
3,76	Prótons em grupos metoxilas
4,18	H γ em diversas estruturas
4,28	H γ em diversas estruturas
4,43	H γ em diversas estruturas
4,60	H β em estrutura β -O-4
4,70	H α em estruturas β - β , prótons metilênicos em unidades de álcool cinamílico
5,44	H α em estruturas β -5 e éteres benzil aril não cíclicos
6,01	H α em estruturas β -O-4 e β -1, em alguns prótons vinílicos
6,60	Prótons aromáticos em unidades siringila
6,94	Prótons aromáticos em unidades guaiacila

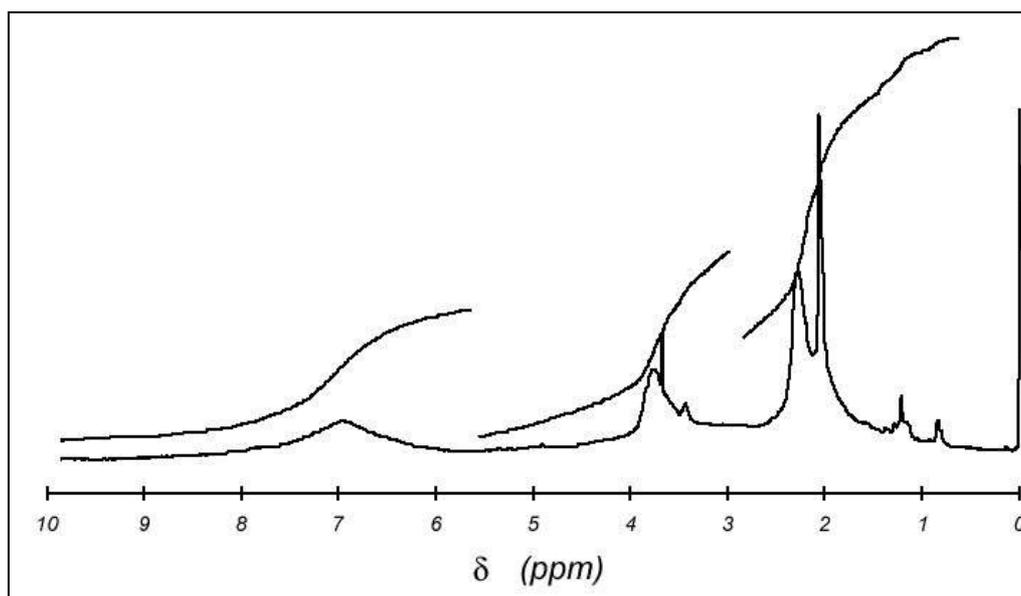


Figura 29: Espectro $^1\text{H RMN}$ da lignina de piaçava acetilada.

5.5.2. CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA POR ANÁLISES TÉRMICAS (TGA – DSC)

Na curva termogravimétrica da lignina obtida da espécie *Tamarix* spp, em atmosfera de N₂ (**Figura 30**) juntamente com seu DSC, se observa perda de massa em temperatura abaixo de 100 °C, que ocorre devido à evaporação de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e evaporação de outras substâncias de baixa massa molar⁶⁴.

A perda de massa que se inicia em 190 °C, corresponde ao início da reação de pirólise da lignina. Em 257 °C a massa é cerca de 90% da massa inicial. A perda de massa prossegue até a temperatura de 600 °C, onde é reduzida a quase 41% da massa inicial. Durante a degradação térmica da lignina (DSC da **Figura 30**) ocorrem, primeiramente, as fragmentações que liberam fenol para a fase vapor, e após, entre 400 e 600 °C ocorrem processos de decomposição e/ou condensação de anéis aromáticos.

Por ser um polímero amorfo, a lignina possui uma temperatura de transição vítrea (T_g), que varia consideravelmente conforme a origem e o método utilizado para o seu isolamento, geralmente encontrando-se na faixa de temperatura de 120 - 200°C. Uma das causas da variação é a massa molar, quanto maior for esta, mais alta é a temperatura de amolecimento. A água também possui um efeito significativo na temperatura de transição vítrea da lignina, esta decresce com o aumento do teor de umidade⁷⁸. No termograma DSC, apresentado na **Figura 30**, esta transição ocorre aproximadamente em 140 °C⁷⁹.

Durante a degradação térmica da madeira, os produtos fenólicos produzidos são quase todos originários da lignina. A pirólise da celulose produz somente traços de substâncias fenólicas, enquanto que a pirólise da madeira e a lignina originam uma série de produtos fenólicos, principalmente guaiacol e seus derivados, como o creosol, etil-vinil-guaiacol, eugenol e o isoeugenol⁷.

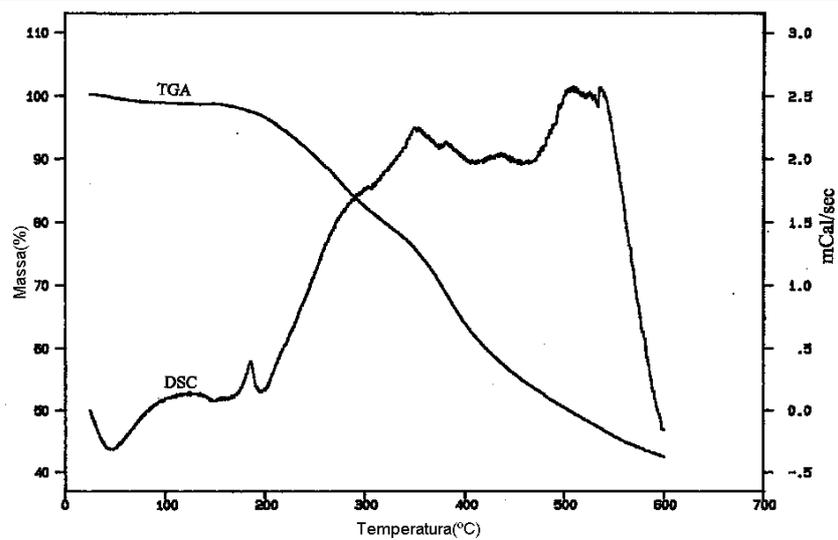


Figura 30: Termograma de uma fração de lignina de *Tamarix* spp.

6. BLENDA POLIMÉRICAS

6.1. DEFINIÇÃO E ASPECTOS TERMODINÂMICOS

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles.⁸⁰ Um dos métodos relativamente simples para desenvolver novos materiais, com propriedades adequadas a sua utilização, é a formação destas blendas, ou ligas, de dois ou mais materiais poliméricos³⁴, melhorando assim algumas propriedades físicas e químicas com relação aos polímeros puros, como a processabilidade, resistência mecânica ou estabilidade em determinadas condições^{81,82,83}.

Os componentes das blendas são considerados miscíveis (blendas miscíveis) quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente, não havendo segregação entre suas moléculas, ou seja, são homogêneas em escala molecular⁸⁴. No caso de blendas imiscíveis há a formação de mais de uma fase, onde nenhuma molécula de uma fase se encontra intimamente ligada à fase vizinha.

A miscibilidade é um parâmetro muito importante no estudo de blendas poliméricas e depende de três fatores: da compatibilidade, da proporção relativa em que os componentes estão na mistura e das condições experimentais (temperatura, pressão, solvente, etc.). O termo compatibilidade se refere à natureza química e o termo miscibilidade à dispersão estável em escala molecular com a formação de uma fase homogênea ou metaestável, sendo um termo comercial comumente empregado em misturas poliméricas. Em certos casos blendas imiscíveis apresentam boas propriedades mecânicas e são ditas mecanicamente compatíveis. Um grande número de blendas imiscíveis, porém compatíveis, tem despertado atualmente considerável interesse comercial^{28,85}.

A morfologia e o grau de compatibilidade das blendas são determinados pelo método de preparação do filme, entre outros fatores^{Erro!}
Indicador não definido. Nas blendas preparadas por evaporação do solvente da

solução contendo ambos componentes, como no presente trabalho, a morfologia depende de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Os parâmetros cinéticos estão relacionados com a velocidade de separação de fases, dependendo unicamente da velocidade de evaporação do solvente e viscosidade do meio o qual pode criar uma dada morfologia em determinado tempo. Aquecendo os filmes em temperaturas acima do ponto de fusão em um curto intervalo de tempo pode não induzir uma miscibilidade uniforme, mesmo que isto seja permitido termodinamicamente⁸⁶.

A miscibilidade termodinâmica entre polímeros é caracterizada por uma única transição vítrea e uma única fase amorfa. Usualmente a miscibilidade de uma blenda é avaliada por sua aparência já que a separação de fases causa espalhamento de luz, causando opacidade da amostra, no entanto blendas miscíveis com fases amorfas e cristalinas também podem causar o espalhamento de luz, reduzindo a transparência do sistema.

6.2. PREPARAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS

Uma mistura de polímeros pode ser obtida de várias maneiras, mas os métodos mais utilizados são as misturas mecânicas, dissolução dos polímeros em solvente comum, mistura em pó fino ou redes poliméricas interpenetrantes (redes IPN)^{59, Erro! Indicador não definido.,87}.

6.3. BLENDA CONTENDO LIGNINA

A utilização de substâncias poliméricas de origem biológica (biomacromoléculas) está surgindo como um novo e importante componente para o desenvolvimento econômico. Através das transformações de florestas e resíduos agrícolas, uma nova classe de materiais renováveis, biodegradáveis e com biocompatibilidade está sendo aplicada. A biodegradabilidade de biopolímeros é a base para suas aplicações, no entanto, sua processabilidade, desempenho e custo, quando comparados aos polímeros petroquímicos sintéticos, são de extrema importância^{36,88}.

Nos últimos anos, pesquisas envolvendo o uso de lignina/polímero sintético tiveram um aumento significativo, pelo fato da lignina ser um polímero natural encontrado em madeira, um poliálcool poli-aromático que é

de grande utilidade e relativamente barato. A extensa possibilidade de ligações cruzadas e fortes interações intramoleculares de ligninas poliméricas possibilitam a utilização destas em sistemas de materiais sólidos. Por meio de blendas poliméricas estas interações podem ser rompidas, alterando desta forma as propriedades viscoelásticas da lignina⁷⁸.

FELDMAN *et alii.*⁸⁹ estudaram blendas de lignina com polímeros sintéticos. No estudo de blendas de lignina/poliuretana foi observado que a adição de lignina diminuiu o módulo de elasticidade da mistura. Este efeito foi recentemente observado também por CIOBANU *et al.*⁹⁰. Eles detectaram que a composição de lignina e poliuretana na blenda é um fator chave em relação à degradação térmica destas blendas e que o conteúdo de lignina em torno de 10% em massa foi adequado para aumentar a elasticidade da poliuretana. FELDMAN *et alii.* também prepararam blendas de lignina com resina epóxi termicamente curada (composição – até 40% de lignina). O efeito da lignina, nas propriedades mecânicas das blendas foi analisado através de cisalhamento adesivo, DSC, DTMA, RMN e FTIR. Testes de cisalhamento adesivo mostraram um considerável aumento na adesão das blendas com até 30% de lignina. Por outro lado, a tensão de cisalhamento foi drasticamente reduzida nas blendas com teores de lignina maior que 30%¹⁵.

Kosikova e Podstranska estudaram blendas de lignina/polietileno e lignina/polipropileno, com relação à estabilidade no processamento por fusão e propriedades mecânicas. Observou-se que o aumento de concentração de lignina nas blendas diminui a resistência mecânica dos filmes, no entanto a lignina mostrou ser um ótimo atenuador dos efeitos da radiação UV nas propriedades físicas e químicas dos sistemas^{91, 92}.

Pouteau *et. al.* utilizaram-se da lignina como agente reticulador no polipropileno (PP), mostrando que somente ligninas de baixa massa molar são compatíveis com polímeros apolares ou com polaridade muito alta⁹³. Outras pesquisas mostraram que a lignina pode agir como antioxidante no polibutadieno ou ainda como modificador, diminuindo a condutividade elétrica da polianilina (PANI). Estudos da aplicação da lignina em polímeros polares, como a álcool polivinílico e a polivinil pirrolidona, mostraram que a lignina pode

causar relativa estabilidade a foto-oxidação destes polímeros quando expostos a luz ultravioleta^{94,95}.

Outras recentes contribuições envolvem estudos baseados em análises térmicas e termomecânicas, espectroscopia na região do infravermelho, voltametria cíclica, determinação de massas molares e microscopias, que investigam principalmente a estabilidade e/ou homogeneidade das misturas, bem como a existência de possíveis interações intermoleculares entre os polímeros^{90,96,97}.

7. FRACIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA

7.1. OBJETIVOS

Fracionar e caracterizar a lignina kraft (LK) utilizando ácido fórmico como solvente.

7.2. EXPERIMENTAL

7.2.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- Lignina Kraft (KLABIN - Telêmaco Borba)
 - Solventes (PA), solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L, ácido fórmico 85% - SYNTH
 - Clorofórmio deuterado (CDCl_3)
 - Reagentes: piridina, anidrido acético
 - Agitador magnético acoplado com aquecimento elétrico
 - Agitador magnético
 - Balança analítica SCIENTECH AS120, precisão 0,0001g - TECNAL
 - Centrifuga FANEM – modelo 204W – 6000 RPM
 - Estufa Fabbe
 - Evaporador Rotativo (MARCONI – MA120)
 - Espectrofotômetro de infravermelho (FTIR - BOMEM-100)
 - Espectrofotômetro ultravioleta visível (HITACHI U 2000)
 - Termobalança (SHIMADZU TGA-50)
 - Calorímetro diferencial de varredura (SHIMADZU DSC 50)
 - Extrator Soxhlet
 - Manta de aquecimento
-

-
- Microscópio Eletrônico de Varredura (SHIMADZU SS-550 SUPERSCAN)
 - Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN – GEMINI-300 BB)

7.2.2. PROCEDIMENTO

7.2.2.1. PURIFICAÇÃO DA LIGNINA KRAFT

Foram adicionados 2 litros de água destilada à aproximadamente 100 mL de licor negro, que contem a lignina kraft, sendo esta mistura agitada vigorosamente e filtrada para a remoção do material fibroso. O licor negro foi acidificado com solução de H₂SO₄ (0,5 mol/L) até pH 2 para precipitar a lignina. Esta foi separada do sobrenadante por centrifugação. O precipitado foi dissolvido em solução alcalina (NaOH 0,5 mol/L) e precipitado novamente em solução ácida de pH 2, este procedimento foi realizado por mais duas vezes. O produto obtido foi seco em estufa a uma temperatura de 50 °C, moído e lavado com água deionizada e seco em estufa a 50 °C⁹⁸.

7.2.2.2. FRACIONAMENTO DA LIGNINA KRAFT

A lignina Kraft (LK) foi fracionada com ácido fórmico em um sistema soxhlet. O solvente foi recuperado em evaporador rotatório e a amostra de lignina seca em estufa a 60 °C. A fração solúvel em ácido fórmico (LKF) correspondeu à maior parte da amostra, aproximadamente 90 % da lignina de partida.

7.2.2.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - (FTIR)

Nesta análise os espectros de LK e LKF foram obtidos de pastilha de KBr contendo 1% em massa de amostra. Os espectros foram normalizados pela razão da área sob a curva FTIR de LKF pela área sob a curva FTIR de LK.

7.2.2.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - (TGA)

As análises foram realizadas com aproximadamente 6,0 mg de LK ou LKF em porta amostras de platina. O intervalo de temperatura da análise

foi desde a temperatura ambiente até 1000 °C. A taxa de aquecimento (β) utilizada foi de 10 °C/min e fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/min.

Também foi realizada uma análise termogravimétrica em atmosfera oxidante (ar sintético), utilizando as mesmas condições experimentais.

7.2.2.5. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - (DSC)

Para a análise de calorimetria exploratória diferencial, foram utilizadas porta amostras de alumínio, tampadas e com um pequeno furo na tampa, contendo aproximadamente de 6,0 mg de LKF.

O intervalo de temperatura a que as amostras foram submetidas foi desde a temperatura ambiente até 500 °C, com uma taxa de aquecimento (β) de 10 °C/min e fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/min.

7.2.2.6. ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (¹H-RMN)

Para analisar os espectros ¹H-RMN de LK e LKF, comparando com os dados da literatura, foi necessário realizar a acetilação das amostras.

Em um balão volumétrico (50 mL), aproximadamente 100 mg de LK ou LKF foram dissolvidas em piridina e anidrido acético (4,0 mL de cada e ambos secos). O sistema foi mantido em atmosfera inerte (N₂) com agitação constante durante 48 horas, em temperatura ambiente. Posteriormente a piridina foi neutralizada com ácido clorídrico obtendo-se assim um precipitado de LK (ou LKF) acetilada. A dispersão foi filtrada e o precipitado foi seco em estufa (temperatura de 60 °C) e em seguida a vácuo durante 24 horas⁹⁹.

Os espectros ¹H-RMN de LK e LKF acetiladas foram obtidos de soluções usando clorofórmio deuterado como solvente e TMS como padrão interno.

O espectro RMN foi obtido a temperatura ambiente, com campo magnético de 300 MHz, tempo de aquisição de 2,5 segundos, pulso de 45°, 128 repetições e um intervalo de deslocamento químico (δ) de 0 a 9 ppm. A análise dos espectros de RMN foi efetuada dividindo o mesmo em determinadas regiões¹⁰⁰.

7.2.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – (MEV)

A micrografia foi obtida utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu SSX 550 Superscan. As imagens obtidas, com ampliações diferentes, foram da amostra de LKF pura e pulverizada. A superfície da amostra foi recoberta com ouro (método *sputter*).

7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **Figura 31** são apresentados os espectros de FTIR para LK e para sua fração LKF. Os espectros foram corrigidos com linha base utilizando os recursos do Software Bomen. LK e LKF apresentam espectros relativamente diferentes, como um pico em aproximadamente 1125 cm^{-1} , que em LKF aparece de forma muito mais acentuada; sendo este pico atribuído deformação de C-H no plano em unidades siringila, no entanto não se observa a presença de um pico referente ao estiramento do anel siringila (entre $1330\text{-}1325\text{ cm}^{-1}$) no espectro de LKF. O pico que aparece em $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$, atribuído a deformações C-H no plano de unidades guaiacila, é mais pronunciado no espectro de LK, bem como o pico em $\sim 1275\text{ cm}^{-1}$, atribuído a estiramento de unidades guaiacila, também é mais pronunciado em LK.

Para comparar o conteúdo de grupos carbonila e analisar os padrões de substituição de anéis aromáticos nestas amostras, foi analisado o espectro de absorbância máxima das bandas em 1740 cm^{-1} (estiramento C=O em ésteres não conjugado); em 1600 cm^{-1} (vibração de anéis aromáticos com estiramento C=O) e em 1500 cm^{-1} (vibração de anéis aromáticos; usado como referência interna)¹⁰¹.

Em LKF, o pico de aproximadamente 1740 cm^{-1} aparece de forma mais acentuada com relação à LK, ou seja, a quantidade de C=O de grupos éster deve ser maior em LKF. Esta diferença de intensidade em 1740 cm^{-1} nas ligninas é inesperada, pois as ligninas geralmente contêm uma pequena quantidade dos grupos carbonila, no entanto a presença desta em LKF deve-se provavelmente a esterificação (formilação) de grupos álcool e/ou fenol da lignina durante o processo de fracionamento por ácido fórmico⁷¹, a formilação de um grupo guaiacila está representada na **Figura 32**. Também se observa uma inversão na razão entre os picos de 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , sendo

que no espectro de LK o primeiro pico aparece de forma menos pronunciada, ou seja, LK possui um maior teor de grupos guaiacila com relação a LKF.

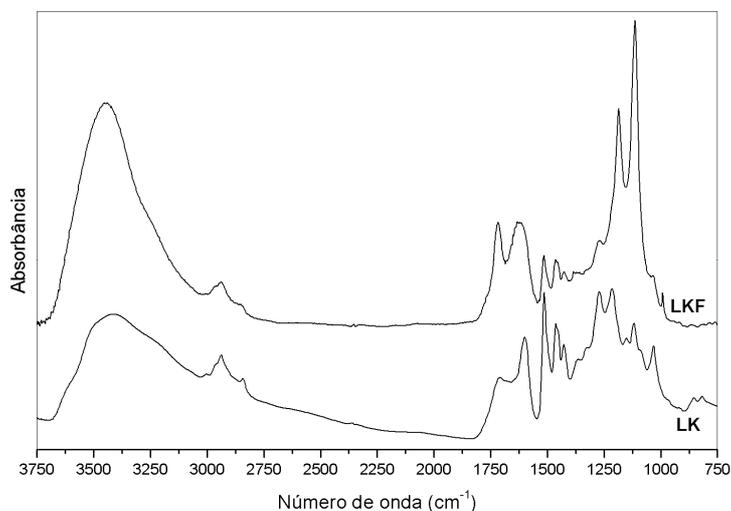


Figura 31: FTIR de LK e LKF em KBr, normalizados pela área total do espectro de LK.

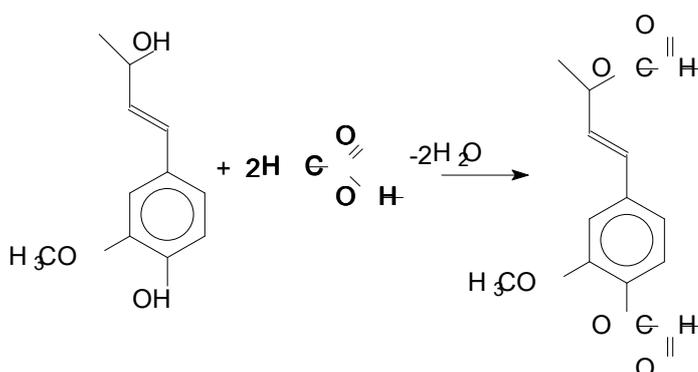


Figura 32: Representação da reação de esterificação de um grupo guaiacila por ácido fórmico, cujo precursor é o álcool transconiferílico.

O espectro de ressonância magnética nuclear ^1H permitiu analisar comparativamente o teor de alguns grupos existentes nas amostras de LK e LKF. Na **Figura 33** são observados os espectros RMN de LK e LKF depois de submetidas ao processo de acetilação.

É possível notar, ao se comparar os dois espectros, que existe diferença na forma da banda que se encontra em δ 7,10-6,50; sendo que o pico em 6,94 é referente ao sinal de hidrogênio em anel aromático de unidades guaiacila, onde em LK este sinal aparece com maior intensidade. Em LKF este pico aparece em δ menor, ou seja, este deslocamento deve ter ocorrido devido a um aumento na blindagem dos prótons H nesta lignina, com possível adição de determinados grupos nas estruturas guaiacila. Esta modificação dos grupos

guaiacila, que também pode ser observada pela análise FTIR como uma redução da quantidade destes grupos, pode ter sido causada tanto pela esterificação como por uma reação de reticulação que estas podem sofrer em meio ácido, conforme observado nas reações representadas na **Figura 34**¹⁰². No intervalo de δ entre 2,5-1,5 ppm é observado que a amostra LK possui prótons acetoxílicos aromáticos e alifáticos, picos estes não encontrados no espectro de LKF. A ausência destes picos no espectro de LKF confirma que, na extração com ácido fórmico, ocorre reação deste “solvente” com hidroxilas da lignina, não sendo possível ocorrer a reação de acetilação da lignina utilizada para análises de ^1H -RMN.

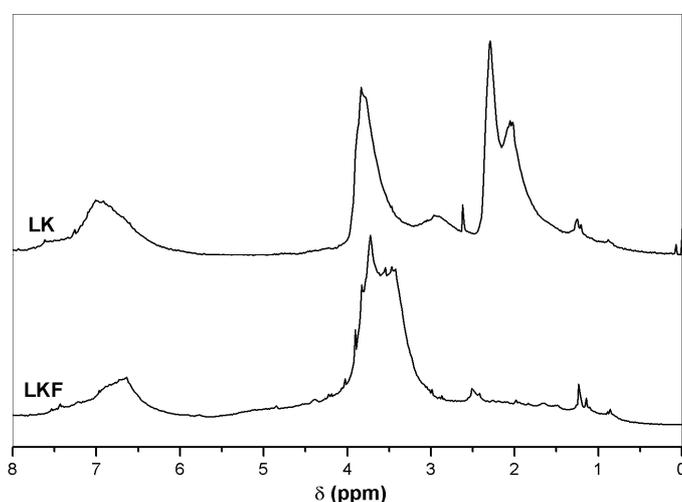


Figura 33: Espectro ^1H RMN de LK e LKF, após o processo de acetilação (solvente: CDCl_3).

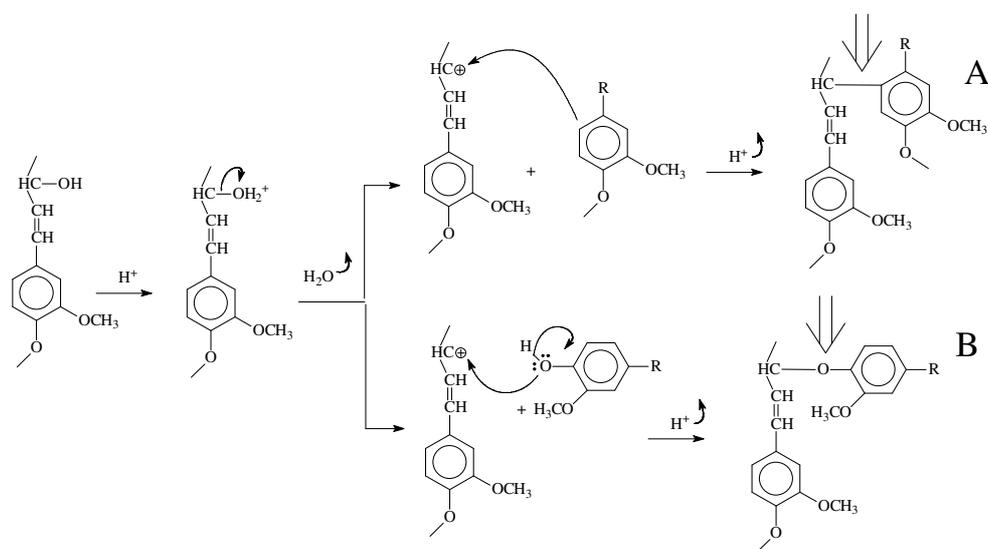


Figura 34: Reações de modificação do grupo guaiacila da lignina kraft.

Os resultados obtidos pela integração dos intervalos 7,2-6,3, 4,5-3,6, 3,6-2,5 e 2,5-1,5 ppm são mostrados na **Tabela 8**. Com base na atribuição de cada um destes sinais conclui-se que a amostra LK deve possuir maior teor de ligações através do oxigênio fenólico (metoxila fenólica - β -O-4), caracterizada pela presença do grupo guaiacila, bem como menor teor de ligações β - β em comparação com a amostra LKF, sendo que estas ligações podem ter ocorrido através de reações de reticulação nesta última. A quantidade de metoxilas alifáticas é maior em LKF. O teor de prótons em acetatos alifáticos e aromáticos inexistem em LKF.

Tabela 8: Comparação de áreas relativas (%) das diferentes regiões de deslocamentos químicos de interesse no espectro $^1\text{H-RMN}$ de LK e LKF (%).

δ em ppm	Atribuição do sinal	LK	LKF
1,5 – 2,5	Prótons acetatos alifáticos e aromáticos	38	0
2,5 – 3,6	H β – em estruturas do tipo β - β	14	37
3,6 – 4,5	Prótons de grupos metoxílicos	22	31
6,3 – 7,2	Prótons aromáticos e H α - em estruturas do tipo β -O-4	20	14

As análises termogravimétricas feitas em atmosfera inerte, apresentadas na **Figura 35**, mostraram que em aproximadamente 200 °C se inicia a reação da pirólise de LK e LKF, e que LKF tem maior estabilidade térmica com relação à LK até aproximadamente 720 °C, provavelmente devido à formação de novas ligações por reticulação, apresentando massa residual nesta temperatura em 60% da inicial. No entanto LKF apresenta uma etapa de degradação que não ocorre em LK entre 750 e 850 °C, com 30% de perda de massa aproximadamente, a provável explicação para este evento é que com o aumento da temperatura ocorra a saída de CO₂ a partir dos sítios da lignina metoxilados por ácido fórmico. O teor de resíduo em 1000 °C é 45% da massa inicial para LK e passa a ser menos de 30% para LKF.

A pequena diferença em perda de massa, observada entre a temperatura ambiente e 100 °C, está relacionada com a perda de material volátil, como a umidade ou a presença de ácido fórmico em LKF, sendo que

neste intervalo de temperatura LK e LKF tiveram perda de massa de aproximadamente 3%.

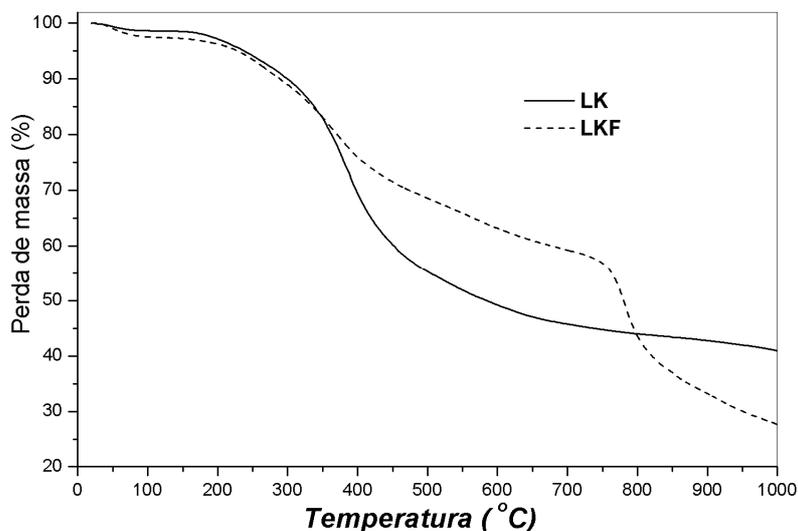


Figura 35: Termograma de LK e LKF, realizadas em atmosfera de N₂.

A faixa de temperatura na qual ocorrem as etapas de reação de pirólise aparecem melhor definidos na curva DTG apresentada na **Figura 36**, o mínimo dos picos corresponde aos pontos de inflexão das curvas TG. Na etapa principal de degradação térmica, estes picos aparecem em temperaturas de aproximadamente 387 °C para LK e 372 °C para LKF. Nesta figura também se observa claramente em LKF a outra etapa de degradação que se inicia após os 720 °C.

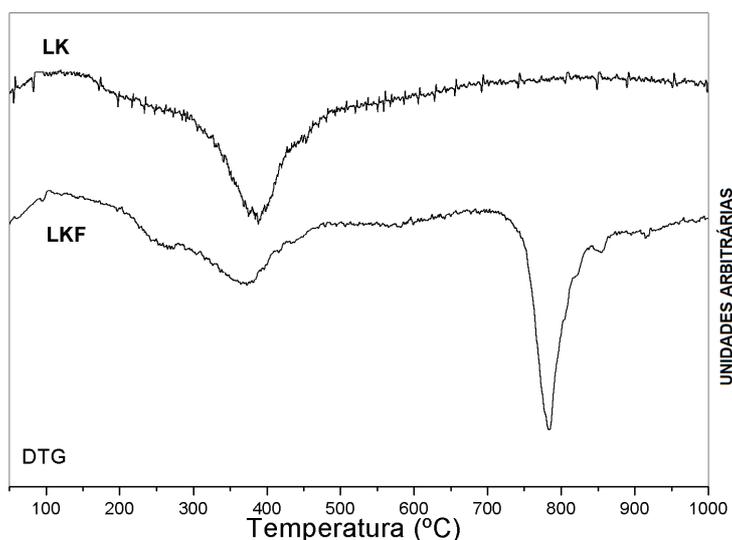


Figura 36: Curvas DTG para LK e LKF

A amostra de LKF também foi submetida à análise TG em atmosfera de ar sintético (atmosfera oxidante – **Figura 37**) para avaliar se o

resíduo contém material inorgânico, no entanto como a massa residual obtida por esta análise foi zero conclui-se que não existe resíduo inorgânico na amostra.

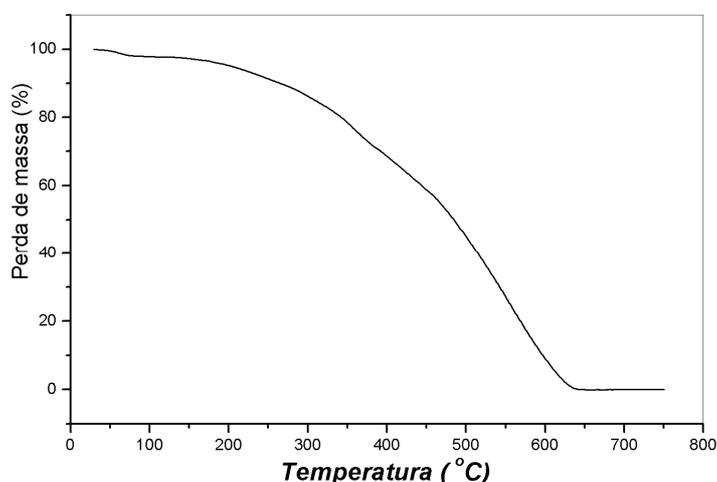


Figura 37: Termograma de LKF, realizada em atmosfera de ar sintético.

Na análise DSC, mostrada na **Figura 38**, a amostra LKF apresentou duas curvas e um pico endotérmicos consecutivos, sendo que o primeiro se inicia na temperatura ambiente, indo até aproximadamente 100 °C. Este evento está relacionado com a perda de material volátil, como água ou solvente residual. Na segunda curva endotérmica, cujo intervalo de temperatura é de 130 a 210 °C (com um mínimo em ~170 °C), ocorre também perda de massa, sendo que nesta faixa de temperatura deve ocorrer uma transição de segunda ordem (transição vítrea) da lignina, no entanto não é possível distinguir este evento no termograma DSC; e o terceiro pico, entre 220 °C e 270 °C (mínimo em ~240 °C), é a decomposição térmica da amostra, pois nesta já se inicia o processo de perda de massa, observado pelo gráfico obtido da análise termogravimétrica. O pico exotérmico que se inicia em aproximadamente 300 °C, e esta relacionado provavelmente com a degradação térmica (pirólise) da lignina com perda de material volátil.

No termograma DSC de LK pode se observar as curvas endotérmicas compreendidas entre a temperatura ambiente e ~100 °C, associado a perda de material volátil do sistema; e de 120 °C a 210 °C (mínimo em ~170 °C), cuja faixa de temperatura pode ser pertinente ao início da pirólise da lignina. A diferença observada na curva DSC de LK e LKF se encontra na faixa de temperatura de 210 a 250 °C. Este corresponde ao início da

decomposição térmica (pirólise) das amostras, onde para LK observa-se um pico exotérmico com um máximo em ~ 230 °C e para LKF um pico endotérmico com mínimo em ~ 240 °C. Este pico em LK possivelmente deve estar associado com a condensação de cadeias de lignina, com a saída de moléculas de água, ocorrendo simultaneamente com a decomposição térmica da amostra⁷. O pico posterior a 300 °C em LK é similar ao pico de LKF.

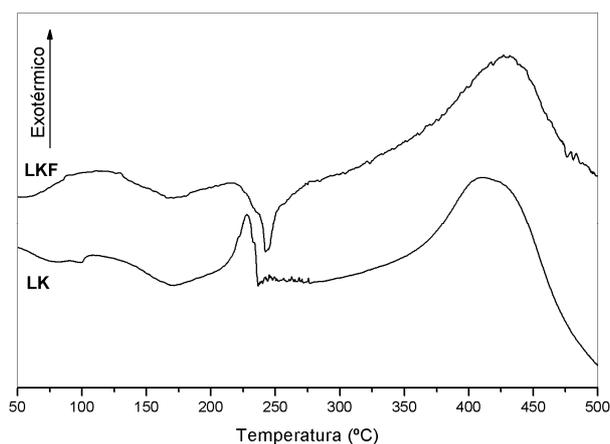


Figura 38: Curva DSC para LK e LKF, sob atmosfera de gás nitrogênio.

A microscopia (MEV) da LKF pura, em pó, foi efetuada para observar as estruturas que esta substância possui em escala micrométrica. É possível notar que esta amostra apresenta uma grande polidispersidade no tamanho e na forma das partículas. A **Figura 39** (a e b) mostram as micrografias de LKF em escalas diferentes.

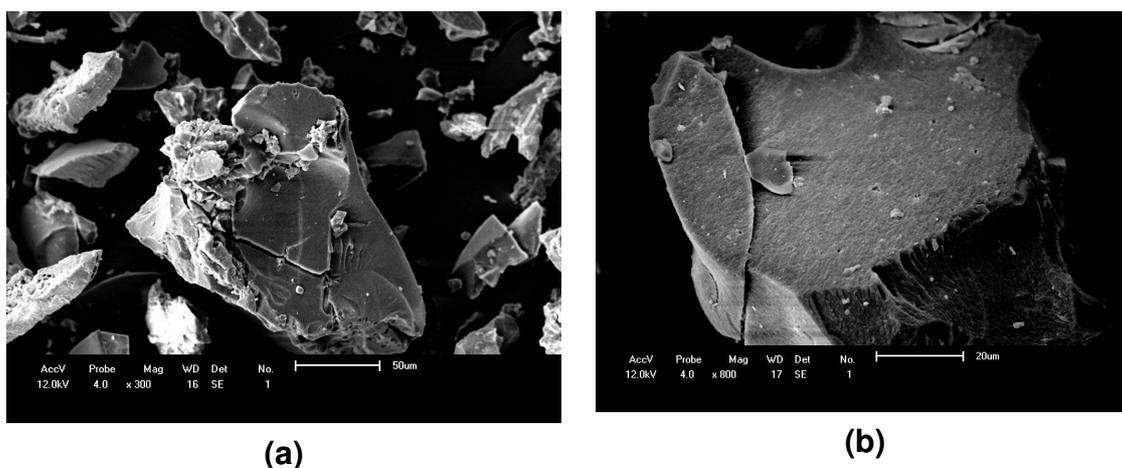


Figura 39: Micrografias obtidas por MEV de LKF, com barra de escala de (a) 50 μm e (b) 20 μm.

7.4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelas espectroscopias FTIR e ¹H-RMN indicam que existem diferenças no teor de grupos funcionais e tipos de ligações entre as ligninas LK e LKF. Estes espectros mostram que em LK o teor de grupos guaiacila é maior quando comparado com LKF, e também que LKF possui maior teor de grupos carbonila e éter do que LK. No espectro ¹H-RMN de LK acetilada está presente o sinal de hidrogênio de grupos acetoxila enquanto que em LKF não é observada a presença deste sinal. Conclui-se que na etapa de obtenção de LKF a partir de LK, através de extração com ácido fórmico, ocorrem reações nas hidroxilas de LK, que podem ser esterificação ou etereficação. Essas reações podem ocorrer facilmente próximas a temperatura de ebulição do solvente. O maior teor de ligações do tipo β-β em LKF, comparado com LK, sugere que esta sofreu reticulação durante o processo de extração com ácido fórmico.

Os termogramas DSC de LK e LKF mostram que existem diferenças durante o processo de aquecimento das amostras na faixa de temperatura entre 200 e 250 °C, sendo que LK apresenta um pico exotérmico nesta faixa de temperatura. Acima de 270 °C as reações de pirólise das amostras são semelhantes.

A perda de massa na TG de LK é maior do que a de LKF até aproximadamente 720 °C, contudo acima desta temperatura LKF perde massa em outra etapa de reação, ficando com massa residual relativamente menor que LK; esta etapa não é observada em LK.

Pela termogravimetria em atmosfera oxidante observa-se que toda a amostra de LKF foi consumida, sendo possível afirmar que não existe resíduo de material inorgânico na amostra de LKF em quantidades detectáveis.

8. ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE LKF AO NÁILON 6 E 6,6; RADIÇÃO UV NAS BLENDA

8.1. OBJETIVO

Preparar filmes de náilon 6 ou náilon 6,6 puros e blendas de náilon 6/LKF e náilon 6,6/LKF, por casting, com proporções em massa de 0,25; 0,50 e 1,00 % de LKF, utilizando ácido fórmico como solvente.

Analisar o efeito da presença de LKF nas propriedades de filmes de náilon 6 e náilon 6,6 e avaliar o efeito da presença de LKF na estabilidade fotoquímica dos filmes, com incidência de luz ultravioleta por determinados períodos de tempo, observando a ocorrência de modificações na estrutura física e/ou química destes filmes.

8.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS:

- Lignina kraft (KLABIN - Telêmaco Borba)
 - Náilon 6 (ϵ -policaprolactama) – CAS 25038-54-4 -ALDRICH
 - Náilon 6,6 (poli-hexametileno adipamida) – CAS 32131-17-2 -ALDRICH
 - Solventes (PA), ácido fórmico 85% - SYNTH
 - Agitador magnético acoplado com aquecimento elétrico
 - Balança analítica SCIENTECH AS120, precisão 0,0001g - TECNAL
 - Calorímetro diferencial de varredura (SHIMADZU DSC 50)
 - Difratorômetro de Raios-X (SHIMADZU LABX XRD-6000)
 - Espectrofotômetro de infravermelho (FTIR - BOMEM-100)
 - Espectrofotômetro ultravioleta visível (BECKMAN DU 70)
 - Espectrofotômetro ultravioleta visível (HITACHI U 2000)
 - Lâmpada de vapor de mercúrio, 125W, modelo HQ – OSRAM, sem o bulbo
 - Manta de aquecimento
-

-
- Termobalança (SHIMADZU TGA-50)
 - Powermeter COHERENT - Mod. LASERMAT/DLD10
 - Microscópio Eletrônico de Varredura (SHIMADZU SS-550 SUPERSCAN)
 - Goniômetro CAM-MICRO

8.3. PROCEDIMENTO

8.3.1. PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram preparados por evaporação do solvente a partir de 5 mL de solução de náilon 6 ou náilon 6,6, em ácido fórmico, de concentração 20 g/L. As soluções foram colocadas em placas de *petri* de 10 cm de diâmetro, para evaporação do solvente em chapa de aquecimento a uma temperatura próxima a 100 °C. No caso das misturas os volumes de solução dos náilons 6 e 6,6 com LKF foram os que forneceram 0,25%; 0,50% e 1,00% em massa de LKF.

8.3.2. IRRADIAÇÃO DAS BLENDS COM LUZ ULTRAVIOLETA

Os filmes foram irradiados com luz ultravioleta durante 96 horas com luz de uma lâmpada de vapor de mercúrio com 125 W de potência e 20 mJ/cm²s de fluência. A lâmpada foi fixada a uma distância de 17,0 cm da superfície do filme em uma câmara com exaustão contínua. Este processo foi realizado a temperatura ambiente.

8.3.3. TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS.

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas: FTIR, TG, DSC, UV-Vis, MEV, XRD e ângulo de contato de avanço.

8.3.3.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA - (DSC)

Para esta análise foi utilizada porta amostras de alumínio contendo aproximadamente 6,0 mg de amostra. Estas foram submetidas a uma variação de temperatura, da ambiente até 500 °C, com uma taxa de aquecimento (β) de 10 °C/min e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

8.3.3.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - (TGA)

Aproximadamente 6,0 mg de amostra foram colocadas em um porta amostras de platina, cada uma destas amostras foi submetida a uma variação de 30 °C até 1000 °C, com β igual a 10 °C/min e fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/min.

8.3.3.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Para a obtenção do espectro das blendas e dos filmes de náilon puros foram utilizados os filmes. Os espectros foram normalizados pela razão das áreas sob a curva FTIR-ATR das amostras, usando o espectro de náilon 6 puro como padrão.

8.3.3.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL - (UV-VIS)

Foram preparadas soluções de LKF com concentração 50 mg/L e das poliamidas puras numa concentração de 20 g/L, todas utilizando o ácido fórmico como solvente. Os espectros de absorção foram realizados no intervalo de comprimento de onda (λ) de 200 a 800 nm, com uma velocidade de varredura de 200 nm/s para as amostras, em uma cubeta de quartzo.

8.3.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – (MEV)

As micrografias foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu SSX 550 Superscan, utilizando os filmes irradiados entre 0 e 96 horas, cujas superfícies foram metalizadas com ouro (método *sputter*), a face micrografada dos filmes foi a face irradiada.

8.3.3.6. MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO DE AVANÇO

Foi colocada uma gota de água com volume de 1 μ L sobre a superfície irradiada dos filmes, o ângulo de contato foi obtido diretamente no goniômetro. Foram realizadas três medidas para cada amostra.

8.3.3.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – (DRX)

As análises de difração de raios-X foram obtidas utilizando-se os filmes de náilon puro e blendas náilon/LKF. Os parâmetros para a leitura da difração foram de 30 mA, 40 kV e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). A leitura 2θ foi feita de 2° a 80° , com taxa de $2^\circ/\text{min}$.

8.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PUROS

Na **Figura 40** são mostradas as análises UV-Vis das soluções de LKF (50 mg/L), do náilon 6 e do náilon 6,6 (20 g/L). Na solução de LKF se observa uma máxima absorvância em um comprimento de onda de 281 nm, com um ombro bem definido em 400 nm, sendo possível notar que a solução de lignina, mesmo sendo mais diluída que a solução das poliamidas, absorve com maior intensidade na região de comprimento de onda entre 200 e 600 nm. Essa maior absorvância de LKF, mesmo em menor concentração com relação às poliamidas, ocorre devido ao seu caráter fenólico.

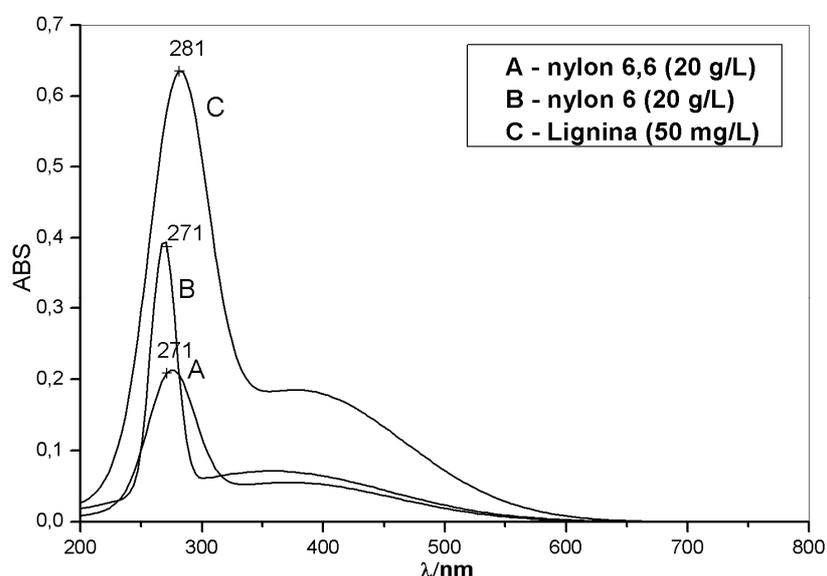


Figura 40: Absorvância de radiação UV-Vis que ocorre nas soluções de lignina e dos náilons 6 e 6,6.

Na **Figura 41** são mostradas as análises na região do infravermelho dos filmes de náilon 6 e 6,6. Observa-se que os filmes puros, obtidos por casting, apresentaram as bandas de absorção características destes polímeros. Também pela espectroscopia no infravermelho, temos a

possibilidade de avaliar o grau de organização relativo destes sistemas, comparando as intensidades relativas dos picos entre $890\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ e em 1200 cm^{-1} ^{103,104}. Com estas informações podemos afirmar que o náilon 6,6 possui uma estrutura mais organizada quando comparado ao náilon 6, pois o valor da razão das intensidades das bandas de absorção nestas regiões de número de onda são maiores no primeiro.

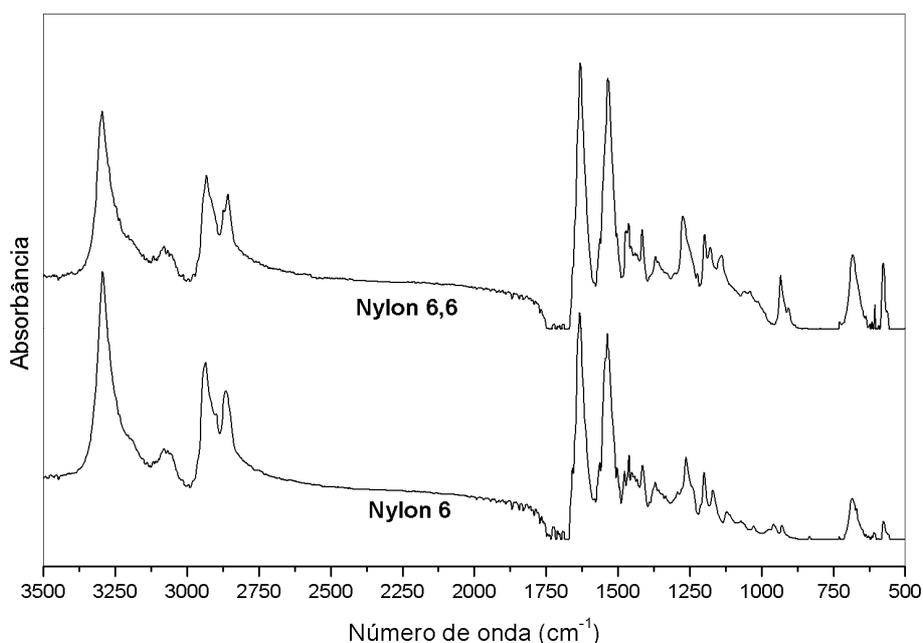


Figura 41: Representação gráfica das análises IR para filmes de náilon 6 e náilon 6,6, espectros normalizados pela área total do espectro do náilon 6.

Os resultados das análises térmicas DSC, TG e DTG obtidos para as poliamidas são mostrados na **Figura 42**. Para o náilon 6 (**Figura 42a**), na curva DSC observa-se o pico de fusão em $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ e decomposição térmica entre 400 e $480\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na curva TG observa-se uma perda de massa inicial de aproximadamente 2% ao redor de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à evaporação de compostos voláteis. Entre 390 e $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a decomposição térmica em uma única etapa.

Para o náilon 6,6 (DSC da **Figura 42b**) o pico de fusão aparece em $266\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo que em sua decomposição foi observada a presença de dois picos entre 350 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, concluído que sua decomposição ocorre em mais de uma etapa. A perda de massa de material volátil do náilon 6,6, antes dos $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, também é de aproximadamente 2% da massa inicial.

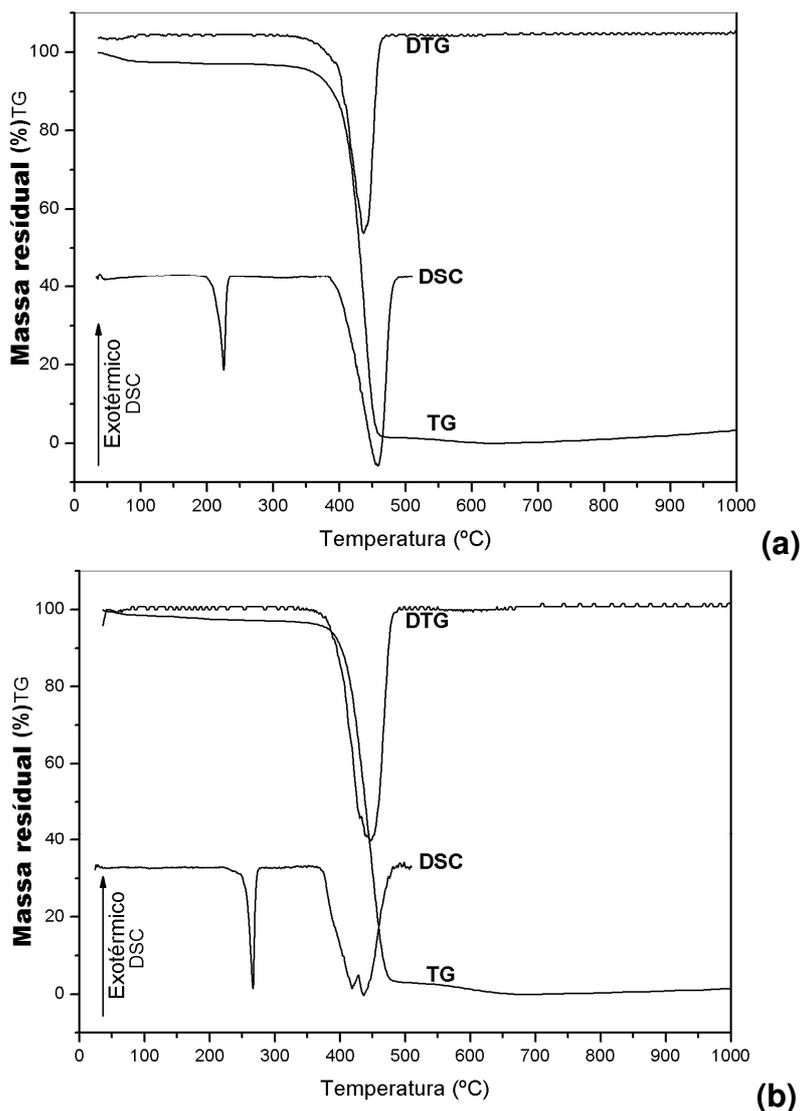


Figura 42: Curvas DSC, TG e DTG para (a) filme de náilon 6 e (b) filme de náilon 6,6 puros, sob atmosfera de gás nitrogênio.

Para o filme de náilon 6 a entalpia de fusão (ΔH_f) foi de 67 ± 2 J/g, já para náilon 6,6 foi de 64 ± 2 J/g. Foi possível observar a transição vítrea das amostras dos náilons puros pela análise DSC somente nos filmes submetidos ao *quenching*, sendo de aproximadamente 55 °C.

A análise DRX, cujo difratograma é apresentado na **Figura 43**(a e b), mostra que as amostras de náilon utilizadas possuem a forma cristalina α , sendo que o sinal de α_1 para o náilon 6,6 é bastante acentuado com relação à α_2 , plano paralelo com ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias do polímero. As curvas dos difratogramas foram deconvoluídas para identificação dos sinais dos respectivos planos cristalográficos nos sistemas.

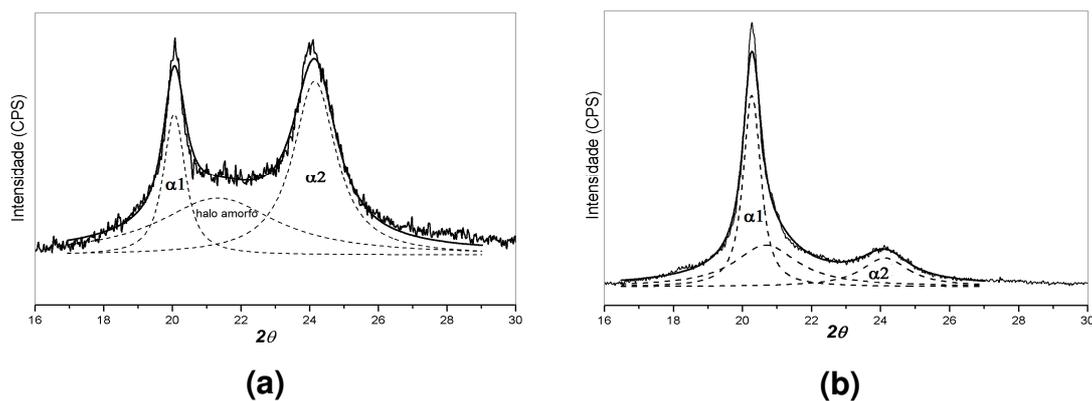


Figura 43: Difratoograma para (a) filme de náilon 6 e (b) náilon 6,6. A intensidade do maior pico nos filmes foi de 1000 CPS e 4200 CPS, respectivamente; as linhas tracejadas é resultado da deconvolução do difratograma.

8.5. FILMES DE NÁILON 6 E NÁILON 6/LKF

Foram preparadas blendas de náilon 6 com LKF na forma de filmes, nas composições 0,25%, 0,50% e 1,00% em massa de LKF, bem como o filme da poliamida pura.

A presença de mais de um pico nos difratogramas dos filmes (**Figura 44**), mostra que estes sistemas possuem a forma cristalina α (α_1 e α_2). Nesta figura é possível observar, através das diferenças relativas entre as intensidades dos picos, uma variação quantitativa entre α_1 e α_2 nos filmes contendo lignina. Em A200 (0,25 % de LKF em massa no filme de náilon 6) nota-se uma diminuição da intensidade do pico referente à forma α_2 quando comparado com A100 (filme de náilon 6 puro), e o aparecimento de um pico referente ao sinal da forma cristalina γ ($2\theta = 21,5^\circ$). Quando o filme possui 0,50% de LKF em massa (A300) ocorre uma diminuição na intensidade dos picos relativos a forma cristalina α com relação a A100 e A200, no entanto, nesta concentração não se observa, no difratograma, a presença do pico referente a forma γ . A amostra contendo 1,00% de LKF em massa de LKF (A400) manteve praticamente as mesmas intensidades que A300 nos difratogramas DRX, contudo observa-se a presença do pico referente a forma γ . O filme A300, apesar de possuir uma fração cristalina menor que A100, observada pela comparação de intensidade dos picos nos difratogramas DRX, é o que apresenta maior semelhança quanto à forma cristalina com o filme de

náilon 6 puro. A concentração de 0,50% de LKF em massa no náilon 6 foi o único sistema em que este fenômeno foi observado.

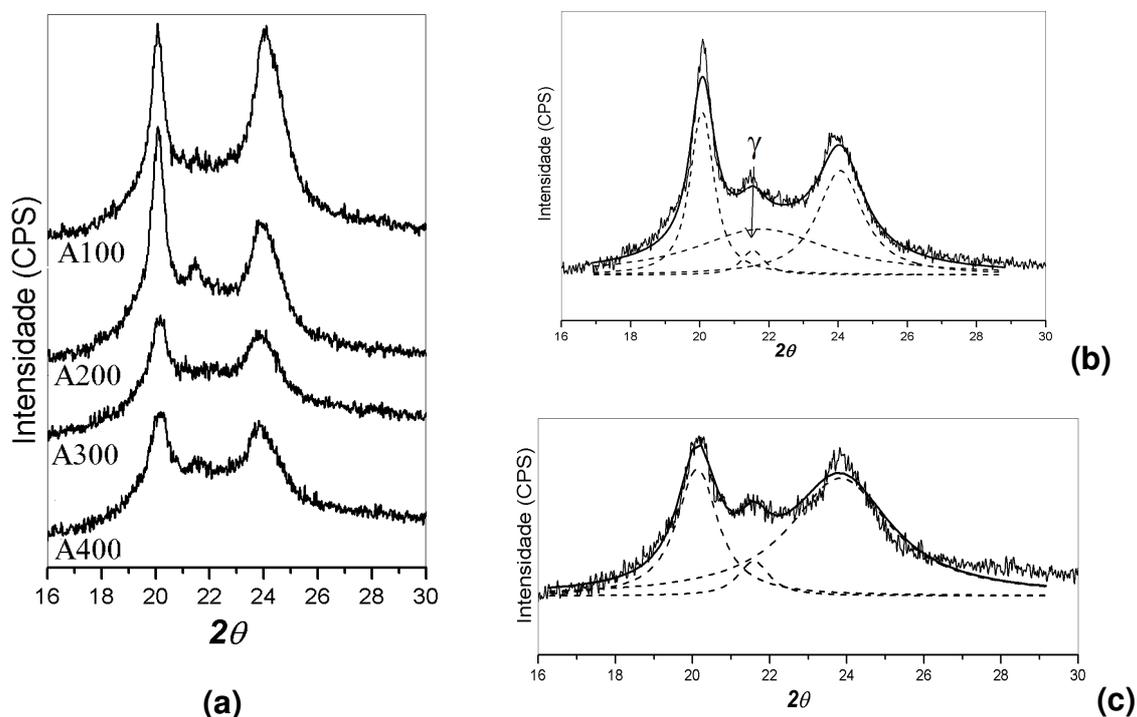
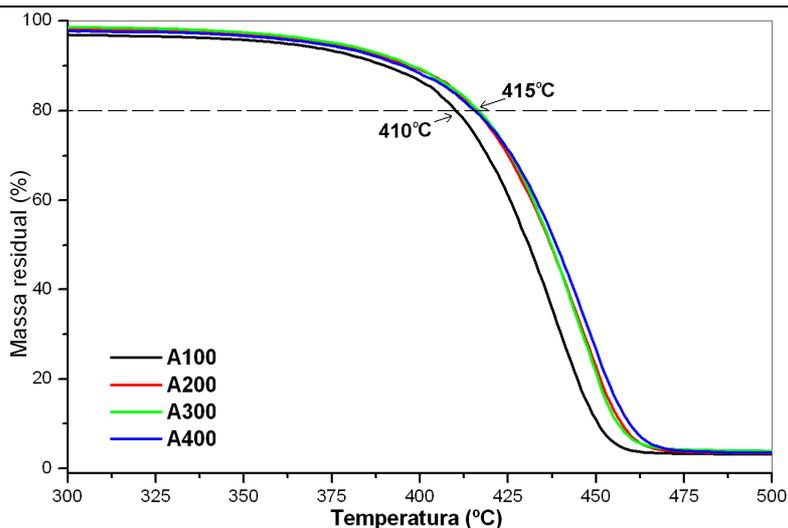


Figura 44: (a) Difratogramas de raios-X dos sistemas Náilon 6/LKF. DRX de (b) A200 e (c) A400, deconvoluído na posição das formas cristalinas do náilon 6.

Para verificar o efeito da presença de lignina na estabilidade térmica dos filmes de náilon 6/LKF, foi obtida, pelos gráficos da TG, a temperatura na qual a amostra apresentava 80% da massa inicial para cada amostra (T_{80}) – **Figura 45a** –; e através dos gráficos de DTG, a temperatura na qual a velocidade de reação de pirólise é máxima ($T_{máx}$) – **Figura 45b**. Observa-se pelo gráfico que, com a inserção de lignina nos filmes de náilon 6, ocorre um deslocamento de T_{80} para temperaturas maiores, porém dentro do erro instrumental (± 3 °C). Também é possível deduzir, pelas formas das curvas DTG do náilon 6, que a pirólise destas amostras ocorre em uma só etapa, e que a presença de lignina nos filme não desloca $T_{máx}$ significativamente.



(a)

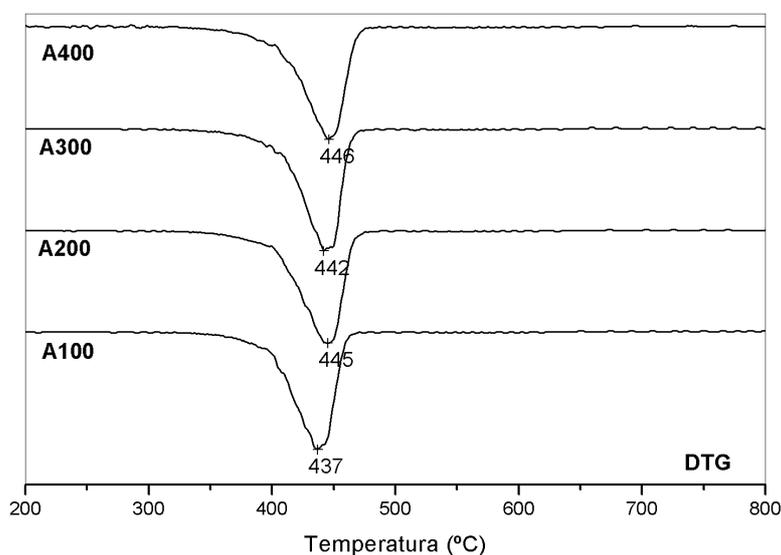


Figura 45: Curvas (a) TG e (b) DTG de filmes de náilon 6 contendo 0; 0,25; 0,50 e 1,00% de LKF em massa.

A entalpia de fusão (ΔH_f) de um polímero está diretamente relacionada com a energia necessária para fundir a sua fração cristalina, podendo fornecer informações sobre o teor de cristalinidade de uma determinada amostra.

Pelos termogramas obtidos das análises DSC dos filmes de náilon 6, foi possível calcular o ΔH_f destes sistemas. Os valores destas energias em função da concentração de LKF nos filmes são mostradas no gráfico da **Figura 46**. É possível observar uma tendência de diminuição dos valores de ΔH_f nos filmes contendo LKF, quando comparados à poliamida pura.

Esta diminuição está relacionada, provavelmente, com as interações do náilon 6 com LKF desenvolvidas a nível molecular durante a evaporação do ácido fórmico para a formação dos filmes, diminuindo a fração cristalina dos filmes. Assim como as análises DSC, os difratogramas DRX mostraram que houve diminuição na intensidade do pico relativo ao plano cristalino α_1 em A200, com relação a A100, e com o aumento na concentração de lignina, tanto em A300 quanto em A400, a intensidade do pico do plano α_2 também diminuiu, no entanto observa-se uma tendência de aumento na ΔH_f em A400 com relação a A300, cuja entalpia de fusão do filme com maior concentração de LKF fica próxima ao valor de A200, sendo que somente nos difratogramas DRX destes dois sistemas são observados os picos relativos a forma cristalina γ .

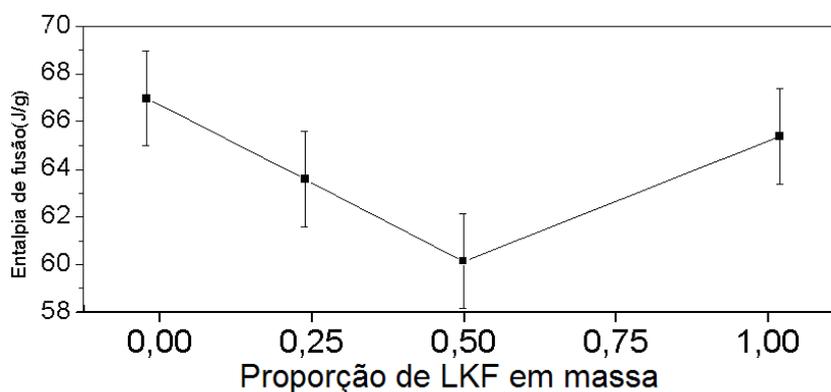
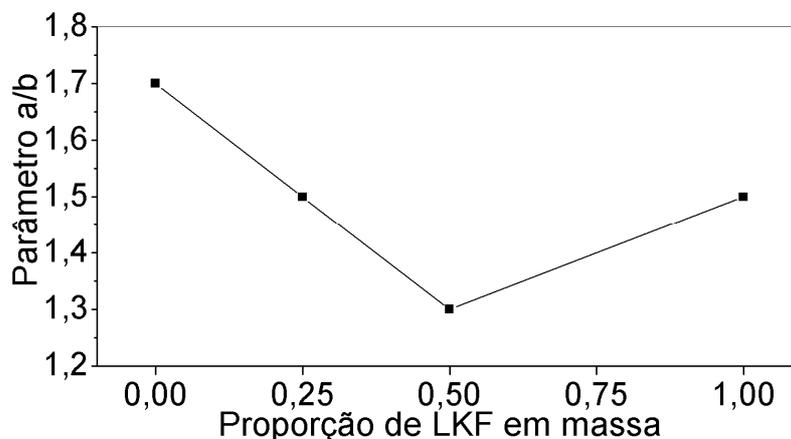


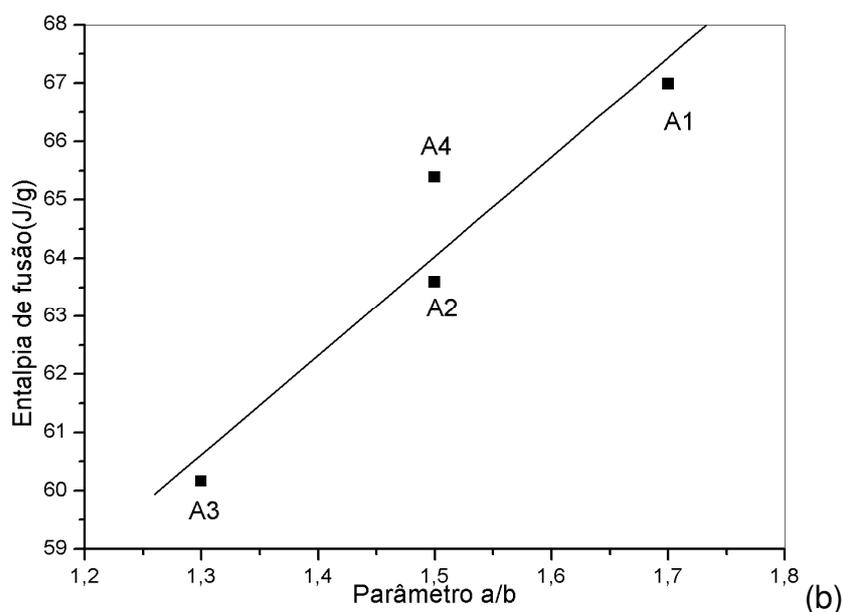
Figura 46: Entalpia de fusão (ΔH_f) dos filmes de náilon 6, com diferentes proporções de LKF.

Nos termogramas DSC foi observado que a curva relativa a temperatura de fusão tem um máximo de, aproximadamente, 225 °C para os sistemas náilon 6/LKF. Observa-se também que o pico de fusão se torna mais fino e simétrico com a adição de lignina a blenda, indicando a tendência de homogeneização na dimensão dos cristais poliméricos dos sistemas, fato este quantificado pelo parâmetro a/b , onde quanto menor o valor deste parâmetro, menor a polidispersidade do sistema¹⁸. O valor do parâmetro a/b mais alto foi o do filme de náilon 6 puro, ou seja, foi o sistema que possuiu maior polidispersidade na dimensão dos cristais. Os valores dos parâmetros de A200 e A400 foram praticamente os mesmos, e o filme de náilon 6 contendo 0,50% de LKF foi o filme que teve comportamento mais próximo de um sistema monodisperso, como observado na **Figura 47a**. A **Figura 47b** mostra a relação

entre o parâmetro a/b dos picos de fusão e o ΔH_f , onde é possível observar que existe uma relação direta entre estes.



(a)



(b)

Figura 47: (a) parâmetro a/b e (b) a entalpia de fusão (ΔH_f) dos filmes de náilon 6, com diferentes proporções de LKF.

As curvas DSC dos filmes de náilon 6/LKF apresentadas na **Figura 48** mostram o intervalo de temperatura onde ocorre transição vítrea dos sistemas. Esta transição não foi detectada por DSC no náilon 6 puro, cujo ΔH_f foi maior que nos sistemas contendo lignina, indicando que seu teor de cristalinidade é maior que nos filmes contendo LKF. A presença de lignina provoca um aumento da entalpia da transição vítrea, sendo que quando maior a concentração de LKF, maior esta entalpia, ou seja, ocorre um relativo aumento da fração amorfa nestes filmes. Observa-se também que a

temperatura de transição foi de aproximadamente 67 °C, não variando muito com a composição no intervalo estudado.

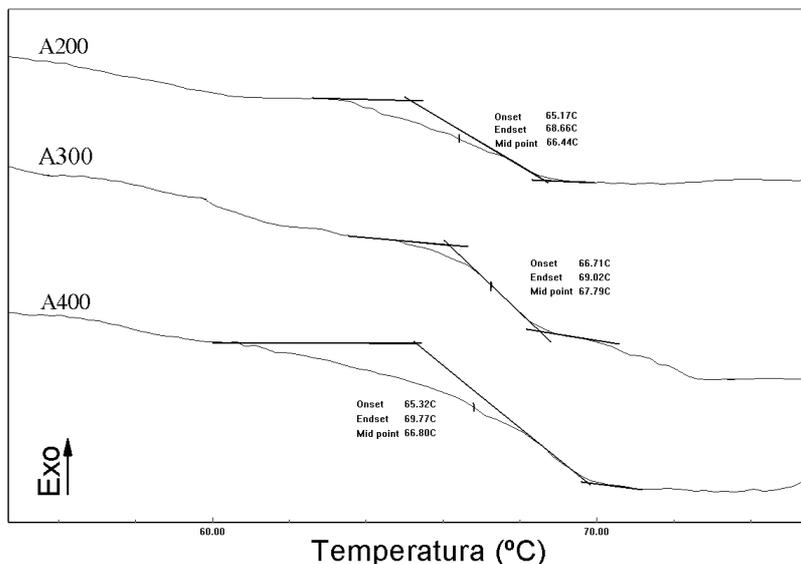


Figura 48: Curvas DSC para os sistemas náilon 6/LKF contendo 0,25%, 0,50% e 1,00% de LKF em massa, A200, A300 e A400 respectivamente.

As micrografias dos filmes de náilon 6, obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV; antes e depois de irradiadas por luz UV durante 96 horas, são apresentadas na **Figura 49**(a a h). Nessas imagens podemos observar que a variação no teor de lignina nos filmes modifica as suas morfologias. Estruturas semi-esféricas são observadas nas imagens da superfície dos filmes, onde ocorre um aumento do raio destas estruturas com a adição de lignina. Nos sistemas de náilon 6/LKF, a presença de lignina nos filmes A300 e A400, mostradas na **Figura 49c** e **Figura 49d**, causa a formação de estruturas cristalinas diferenciadas de forma acicular, sendo que estes cristais foram observados nas fronteiras entre os esferulitos (**Figura 50**). Estas estruturas em nada se parecem com as observadas na **Figura 39** (MEV da amostra de LKF pura).

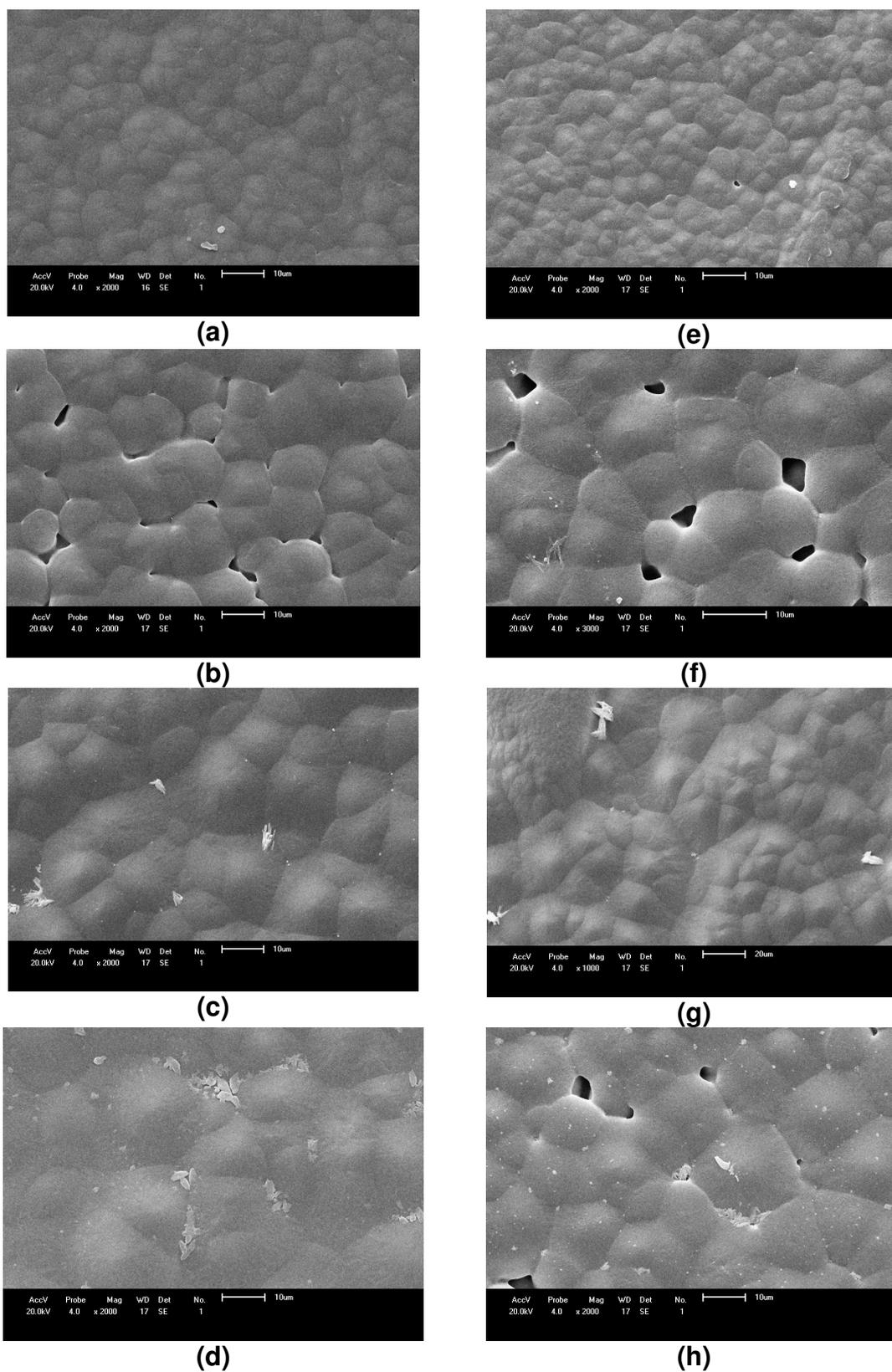


Figura 49: Micrografias dos filmes náilon 6 com (a) 0; (b) 0,25%; (c) 0,50% e (d) 1,00% de LKF em massa (Barra de escala 10 μm) e os respectivos sistemas (e); (f); (g) - escala de 20 μm , e (h) irradiados por 96 H em luz UV.

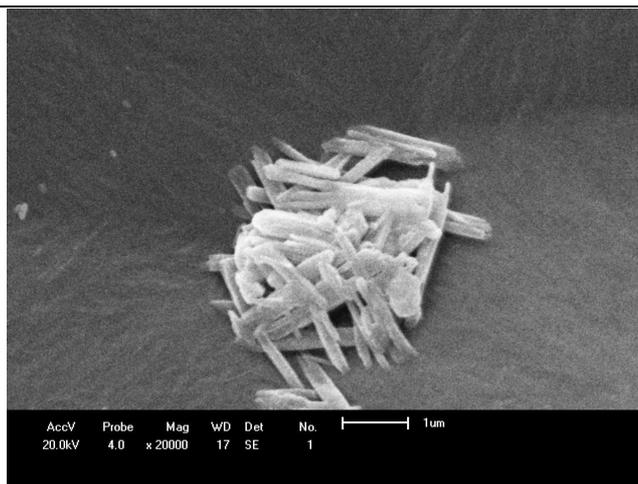


Figura 50: Micrografia do filme náilon 6 com 0,50% em massa de LKF. (Barra de escala 1 μm).

8.6. ANÁLISE DOS FILMES DE NÁILON 6 E NÁILON 6/LKF IRRADIADOS COM LUZ UV

Os filmes de náilon 6 e náilon 6/LKF obtidos foram irradiados com luz ultravioleta durante 96 H. Estes filmes, irradiados e não-irradiados, foram submetidos a análise na região do infra-vermelho (FTIR).

Após submeter os filmes de náilon 6 puro a radiação ultravioleta, foi observada mudança na forma de algumas bandas do espectro IR. No espectro do filme de náilon 6 puro irradiado, mostrado na **Figura 51**, são observadas diferenças significativas quando comparado com o espectro do respectivo filme sem irradiar. Nota-se um aumento na intensidade do pico de absorção em aproximadamente 2940 cm^{-1} , bem como uma variação na forma do pico em 1720 cm^{-1} e em 1640 cm^{-1} , sendo o primeiro sinal referente à presença de estiramento C-H em grupos CH_2 , o segundo relacionado a presença de (C=O) e o terceiro a presença de grupos (N-H).

O espectro infravermelho dos filmes de náilon 6 contendo lignina mostra que, quando se utiliza 0,25% de lignina, não ocorrem mudanças significativas na forma e/ou na altura dos picos de absorção no filme depois de irradiado, como mostra a **Figura 52**. Observa-se uma pequena variação na forma do pico na região entre $1735\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$, no entanto esta mudança é menor que no filme de náilon 6 puro. Os filmes contendo 0,50% e 1,00% em massa de LKF mostraram a mesma tendência que o filme contendo 0,25% de LKF.

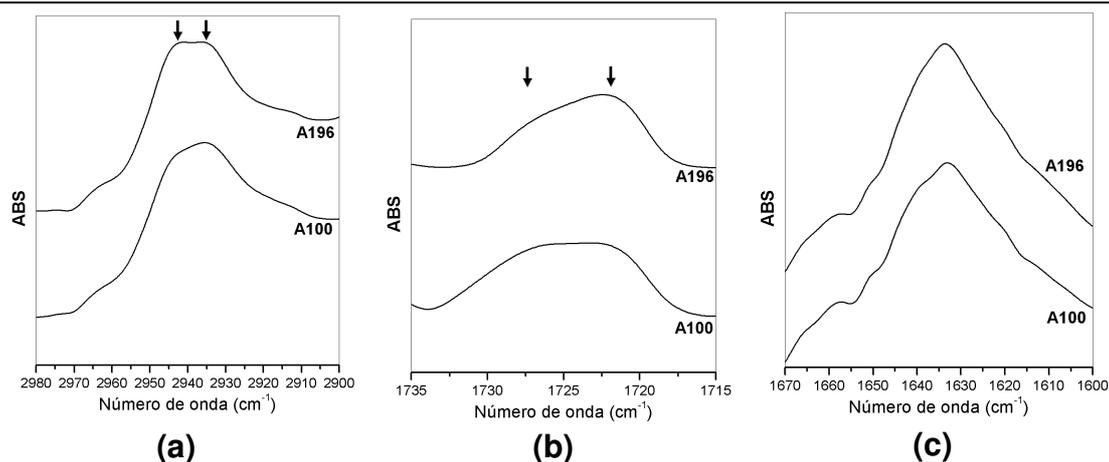


Figura 51: Espectros FTIR para A100 e A196, nas regiões do espectro infravermelho compreendidas entre (a) 2980-2900 cm^{-1} , (b) 1735-1715 cm^{-1} e em (c) 1670-1600 cm^{-1} .

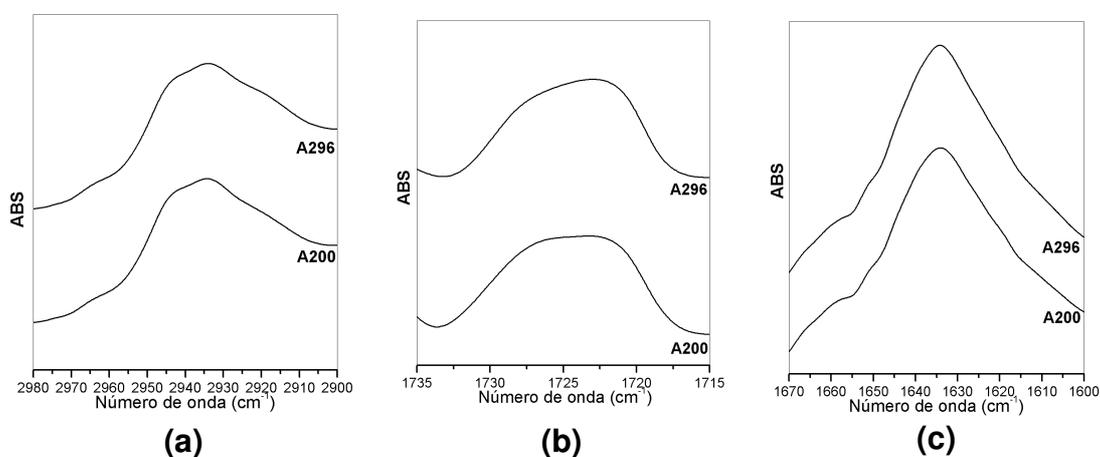


Figura 52: Gráfico das análises ATR para A200 e A296, nas regiões do espectro infravermelho compreendidas entre (a) 2980-2900 cm^{-1} , (b) 1735-1715 cm^{-1} e em (c) 1670-1600 cm^{-1} .

O espectro FTIR da amostra A100 mostrou-se diferente de A200, **Figura 51** e **Figura 52** respectivamente, principalmente nas curvas relativas aos grupos metileno e amina, indicando uma possível interação intermolecular entre a lignina e o náilon 6 nos filmes. Na **Figura 53** são mostrados os difratogramas DRX de amostras, correspondentes ao (a) náilon 6 puro, náilon 6 contendo: (b) 0,25% de lignina e (c) 1,00% de lignina, antes e depois de irradiadas com luz UV. No caso do náilon 6 puro a intensidade dos picos diminui significativamente com a irradiação, indicando diminuição na cristalinidade. Este efeito é atenuado com a presença de lignina e, no caso dos filmes com maior teor de lignina (0,50 e 1,00%) os difratogramas praticamente coincidem, ou seja, nestas concentrações de LKF o náilon 6 exposto a radiação UV não sofre mudança na cristalinidade. Entretanto no sistema contendo 0,50% de lignina em massa observa-se o aparecimento do pico relativo a forma cristalina γ do náilon 6.

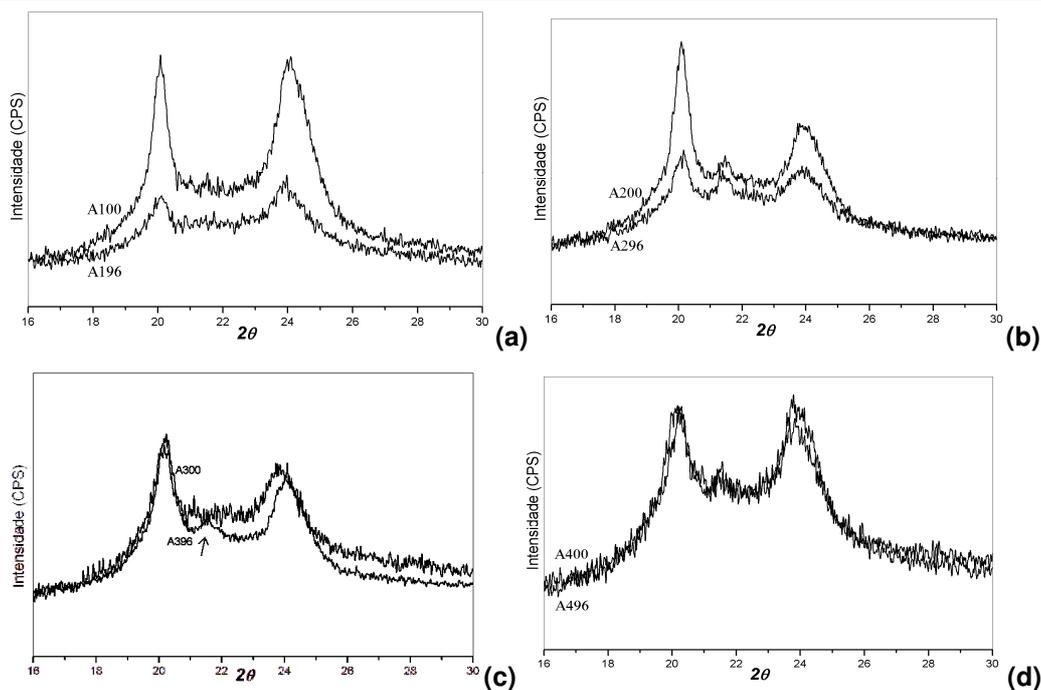


Figura 53: (a) Difratogramas dos sistemas náilon 6 puro sem irradiar (A100) e irradiado com luz UV durante 96 H (A196); (b) náilon 6 com 0,25% de LKF em a massa, sem irradiar (A200) e irradiado com luz UV durante 96 H (A296); (c) náilon 6 com 0,50% de LKF sem irradiar (A400) e irradiado (A496) e (d) náilon 6 com 1,00% de LKF sem irradiar (A400) e irradiado (A496), intensidade em unidades arbitrárias.

Observando a **Figura 54**, onde a altura da barras corresponde à temperatura de fusão dos filmes não irradiados e dos mesmos irradiados com luz UV, nota-se que, ao se inserir LKF no náilon 6, a temperatura de fusão diminui em aproximadamente 1,0 °C. Como consequência da irradiação, nestes filmes a temperatura de fusão do náilon 6 também diminui e a tendência desta variação ser menor conforme aumenta o teor de LKF. Entre A100 e A196 a variação da temperatura de fusão é de aproximadamente 2,5 °C e entre A400 e A496 de 1,0 °C.

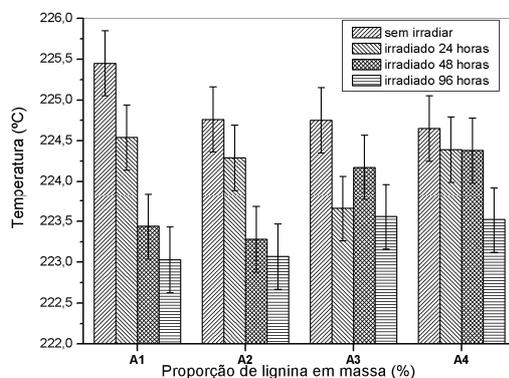


Figura 54: Temperatura de fusão dos filmes de náilon 6/LKF em proporções de (A1) 0%, (A2) 0,25%; (A3) 0,50% e (A4) 1,00% em massa de LKF, expostos em diferentes tempos sob luz ultravioleta.

A entalpia de fusão dos filmes de náilon 6 e náilon 6/LKF também mostrou variações em seus valores devido à irradiação. É possível relacionar estas variações com as prováveis mudanças nos sistemas cristalinos dos filmes, como formação ou cisão de ligações na estrutura molecular dos polímeros, modificação de grupos funcionais e destruição de parte da estrutura cristalina das amostras. O filme contendo 0,50% de lignina foi o que teve uma menor variação de ΔH_f , como mostra a **Tabela 9**.

Tabela 9: Calor de fusão de náilon 6 puro e com LKF, em filmes irradiados por radiação UV, em diferentes tempos. Os ΔH_f são dados em Joule por grama de náilon 6. (ΔH_f ; erro = ± 2 J/g)

Amostra	0 Horas	24 Horas	48 Horas	96 Horas
A1	67	65	70	72
A2	63	64	66	59
A3	60	61	58	62
A4	65	60	56	61

Os resultados do parâmetro **a/b** obtidos dos filmes de náilon 6, sem irradiar e depois de irradiados, são apresentados na **Tabela 10**, observa-se que os filmes contendo 1,00% de lignina tiveram valores que praticamente não mudaram após a exposição à luz ultravioleta. Os sistemas com menor quantidade de LKF adquiriram maior heterogeneidade na dimensão dos cristais depois de irradiados. Esta variação na dimensão dos cristais, principalmente no náilon 6 puro e na blenda com 0,25% de LKF, pode estar ocorrendo devido a cisão e/ou coalescência das estruturas cristalinas devido a modificação na estrutura química dos filmes, fenômeno este observado pelos espectros FTIR .

Tabela 10: Parâmetro a/b avaliado no pico de fusão de curva DSC de filmes de náilon 6 com lignina, irradiados com luz UV em diferentes intervalos de tempo.

Amostra	0 Horas	24 Horas	48 Horas	96 Horas
A1	1,7	1,6	2,3	2,2
A2	1,5	1,8	1,7	1,8
A3	1,3	2,2	2,1	2,1
A4	1,5	1,5	1,4	1,4

As micrografias da **Figura 49** mostram que, ao menos na superfície, o filme de náilon 6 puro parece ter sido modificado com maior intensidade, depois de 96 horas de exposição a radiação UV, em comparação com as blendas, onde estruturas esferulíticas da superfície dos filmes se

tornam mais visíveis. Este fenômeno pode ser atribuído devido ao desaparecimento da fração amorfa que revestia a superfície do filme, fato que pode ter sido ocasionado devido degradação fotoquímica causada pela incidência de luz ultravioleta no filme. Este fenômeno está ilustrado pelo esquema da **Figura 55** (a a d). No caso dos filmes contendo a 0,25% e 1,00% em massa de LKF, observa-se o aparecimento de fendas entre os esferulitos de modo semelhante.¹⁰⁵

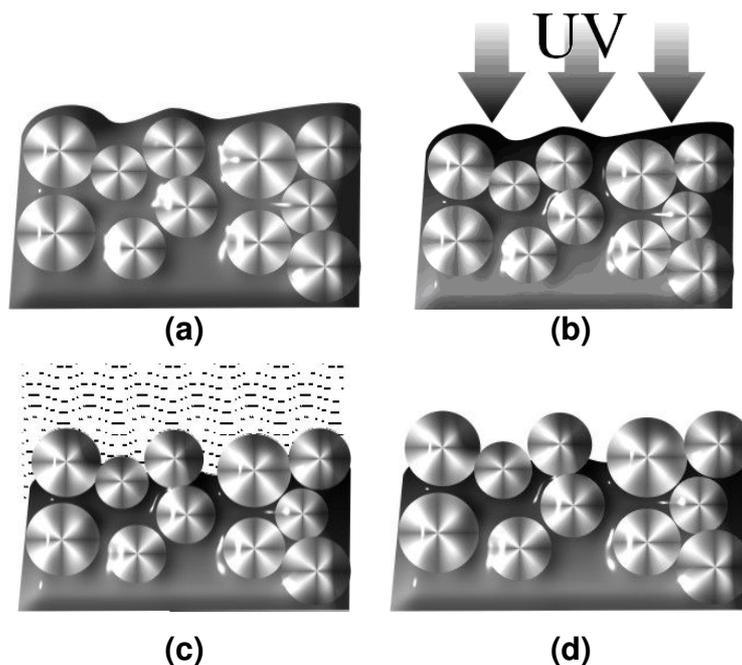


Figura 55: Esquema da degradação fotoquímica da superfície de um filme Náilon 6/LKF, conhecida como fotodecomposição ablativa. (a) esferulitos recobertos com fase amorfa; (b) incidência de luz UV na superfície do filme; (c) liberação de produtos formados pela fotodegradação e (d) esferulitos expostos na superfície do filme³⁷.

Com o objetivo de correlacionar os resultados do parâmetro **a/b** com a curva de fusão das amostras, foi realizada deconvolução da curva deste evento no termograma DSC **Figura 56**(a a f). Nestes termogramas é observada a presença de um ombro no pico de fusão, fenômeno comum em análises DSC de poliamidas. A presença deste ombro em temperaturas abaixo de 225 °C (temperatura de fusão da forma cristalina α) ocorre devido a formação da forma cristalina γ ¹⁰⁶, assim como ao processo de fusão e recristalização de cristais imperfeitos durante o processo de aquecimento.^{107,108} Nestes sistemas são observadas diferenças entre a forma e a intensidade das curvas deconvoluídas dos picos de fusão.

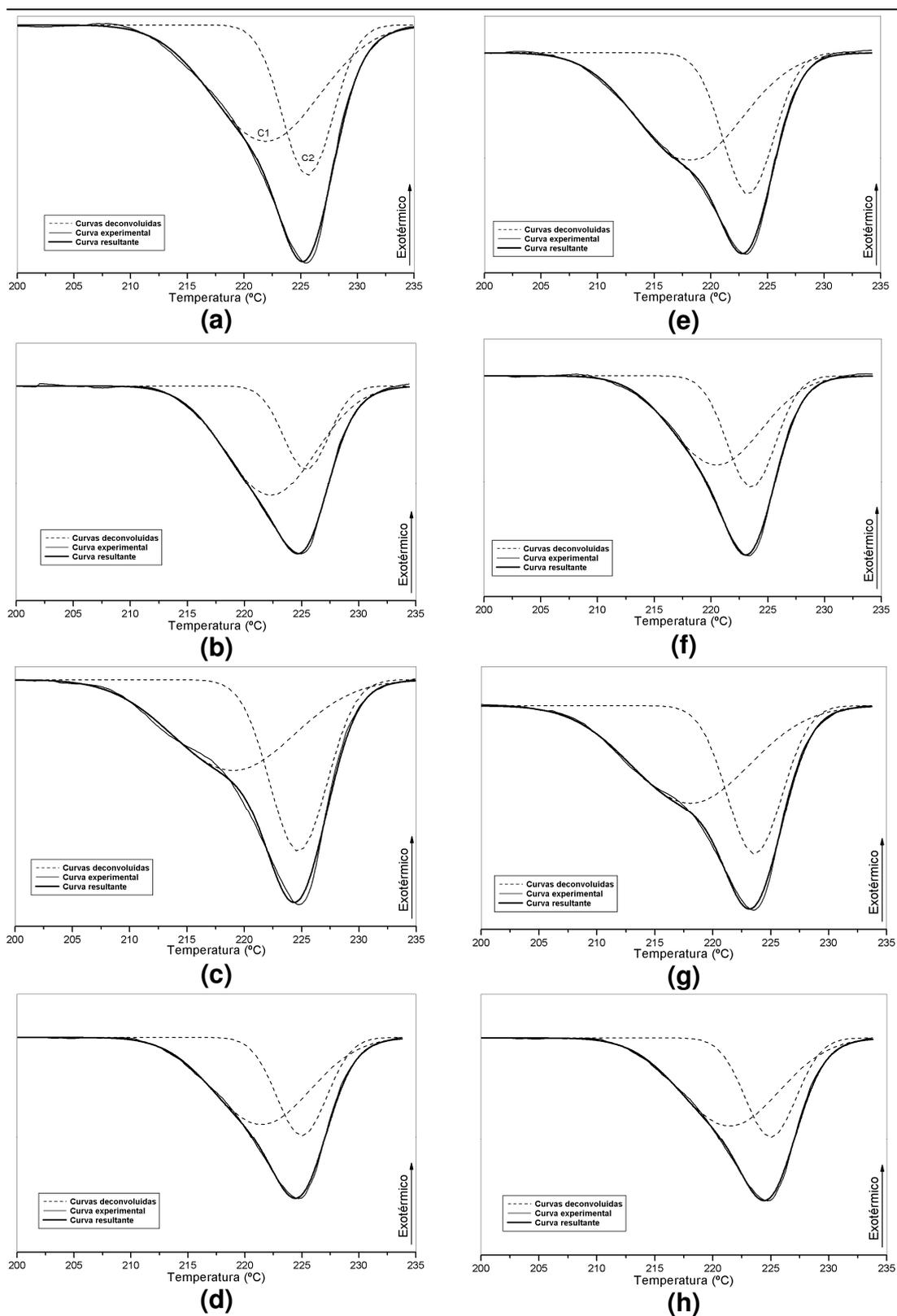


Figura 56: Termogramas experimentais, curvas deconvoluídas e a resultante da soma das curvas deconvoluídas (C1 e C2) dos picos de fusão de (a) A100; (b) A200; (c) A300 (d) A400 – filmes sem irradiar – e (e) A196; (f) A296; (g) A396 (h) A496 – filmes irradiados por luz UV durante 96 H; curva C1, fusão/recristalização de pequenos cristais – forma cristalina γ , curva C2, fusão da forma cristalina α .

No termograma DSC de todos os filmes é observada a presença do ombro abaixo de 225 °C.

A **Figura 57** apresenta um gráfico da razão entre as curvas deconvoluídas C1 (relativa à fusão da forma γ) e C2 relativa à fusão da forma α), para verificar a proporção destas estruturas no sistema. No filme de náilon 6 contendo 0,50% de LKF em massa, sem irradiar (A300), observa-se o valor desta razão próximo a 1, sendo esta amostra foi que apresentou também o menor valor do parâmetro **a/b**, no entanto esta amostra foi a que mais sofreu variação no valor desta razão após irradiado, isto é, após irradiado houve um aumento relativo no teor da forma cristalina γ , fato este observado nos difratogramas DRX apresentados na **Figura 53**. Não foram observadas, proporcionalmente, diferenças significativas na razão entre curvas deconvoluídas C1 e C2 do pico de fusão dos filmes de náilon 6 contendo 1,00% de LKF, antes e depois de irradiados.

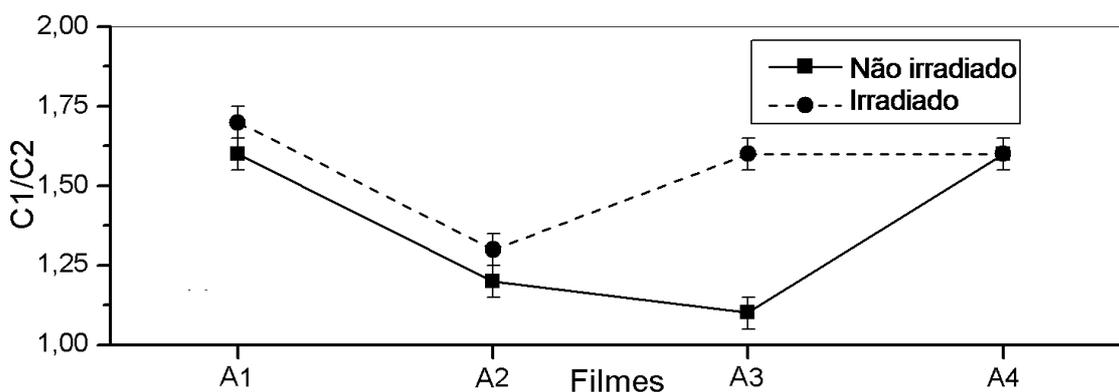


Figura 57: Razão entre as curvas deconvoluídas (C1/C2) do pico de fusão dos sistemas náilon 6 com diferentes proporções de LKF, antes e depois de irradiados com luz UV por 96 H.

Para avaliar mudanças na superfície dos filmes de náilon 6 na presença de LKF e devido a irradiação, foi também medido o ângulo de contato de avanço. Os resultados obtidos se encontram na **Figura 58**.

Com relação ao teor de LKF nos filmes não irradiados observamos θ entre 36° e 37° para os filmes com até 0,50% de LKF, sendo que no filme contendo 1,00% de LKF este ângulo aumenta para aproximadamente 45°, indicando uma superfície mais hidrofóbica. Este fenômeno ocorre provavelmente devido aos grupos funcionais responsáveis pela formação das

interações de hidrogênio poliamidas/lignina ficar indisponíveis para interações com a água. Os filmes com teor de LKF abaixo de 1,00% depois de irradiados tiveram um aumento no ângulo de contato, com relação aos filmes sem irradiar, indicando que houve modificação química e/ou física na superfície do filme; a mudança na estrutura química com a incidência de luz UV também foi verificada no espectro FTIR do náilon 6 puro. No filme de náilon 6 com 1,00% de LKF em massa não é observada diferença do ângulo de contato da gota de água com filme antes e depois de irradiado.

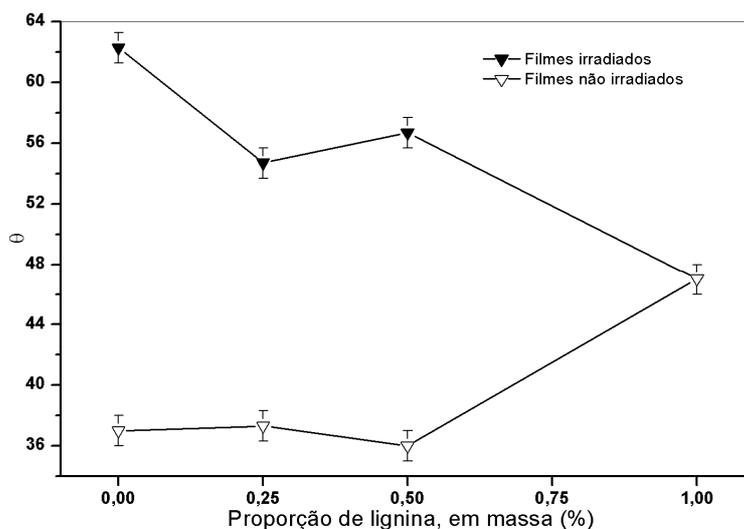


Figura 58: Valores dos ângulos de contato da gota de água em filmes de náilon 6/LKF, em diferentes proporções de LKF, e dos mesmos após 96 H de exposição a luz UV.

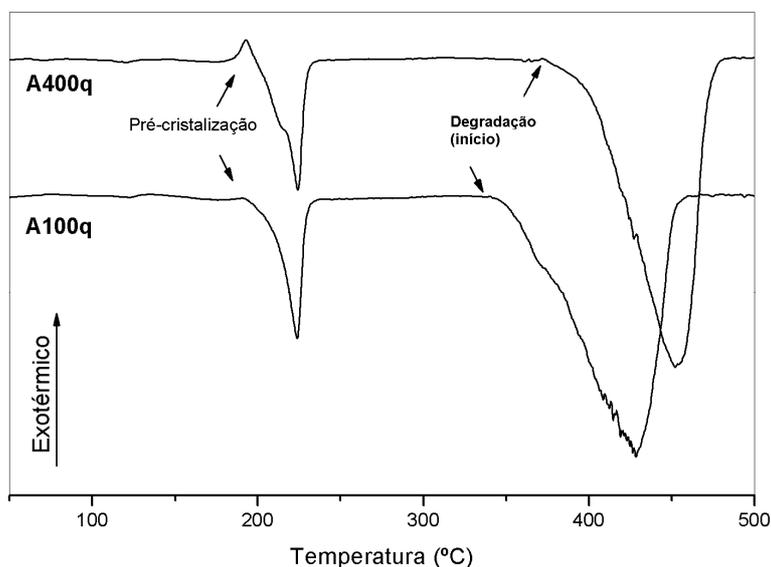
8.7. QUENCHING DOS SISTEMAS NÁILON 6, E NÁILON 6/LKF

As poliamidas, quando resfriadas rapidamente a partir de seu estado fundido (*quenching*), tendem formar principalmente fase amorfa, Observa-se no DSC do filme arrefecido um evento de pré-cristalização precedente a sua fusão.

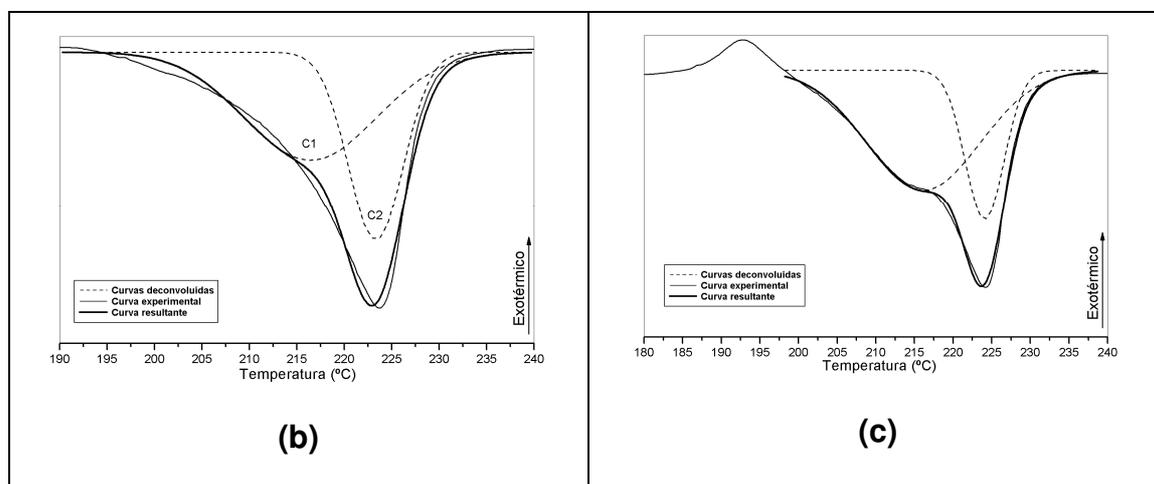
Nas amostras de náilon 6 pura, e com 1,00% de LKF, foi realizado esse resfriamento rápido em nitrogênio líquido, com o objetivo de se avaliar o efeito da lignina na cristalização da poliamida a partir de seu estado amorfo. Estes filmes foram submetidos posteriormente a análises DSC, cujos termogramas são representados na **Figura 59**.

Observa-se que no náilon 6 com lignina (A400q) o pico exotérmico devido ao evento de pré-cristalização (ΔH_c) está mais pronunciado

quando comparado ao náilon 6 puro (A100q), confirmando que a lignina pode, durante este evento, induzir cristalinidade na amostra arrefecida. A entalpia de fusão do sistema que não possuía LKF foi de 77 J/g, já no filme contendo 1,00% a entalpia foi de 82 J/g, uma diferença não significativa, já que o erro estimado para esta análise foi de ± 2 J/g.



(a)



(b)

(c)

Figura 59: Termogramas DSC do (a) náilon 6 puro e com 1,00% de LKF (A100q e A400q respectivamente). Deconvolução da curva de fusão de (b) A100q e (c) A400q; onde as amostras foram submetidas a resfriamento instantâneo em nitrogênio líquido (*quenching*).

Também foi observada a presença de um ombro no pico de fusão da amostra A400q, que não é observado em A100q. Este ombro provavelmente está relacionado com a formação de um sistema mais

polidisperso, com a presença pronunciada da forma γ no sistema, induzida pela presença de lignina durante o arrefecimento do filme. Também foi realizada deconvolução da curva de fusão dos sistemas A100q e A400q (**Figura 59a** e **Figura 59b**), onde é observado que a curva deconvoluída C2, referente a fusão da forma cristalina α , é relativamente maior em A100q, no entanto a ΔH_f é maior em A400q, indicando que a lignina pode ter induzido a cristalinidade no filme.

No termograma DSC da **Figura 59a** também se observou um deslocamento do início do pico de degradação do sistema contendo lignina, que ocorre em 340 °C para o náilon 6, para uma maior temperatura, sendo que para a blenda de náilon 6 este deslocamento foi de aproximadamente 55 °C, com relação a A100q.

8.8. ANÁLISE DOS FILMES DE NÁILON 6,6 E NÁILON 6,6/LKF

Foram preparados filmes de náilon 6,6 e de blendas náilon 6,6/LKF, com 0,25%, 0,50% e 1,00% em massa de LKF. No estudo destas amostras foram utilizadas as técnicas de FTIR, DSC, TG, MEV, DRX e medidas de ângulo de contato de avanço (como no sistema náilon 6/LKF).

Na **Figura 60** são mostrados resultados de FTIR. A intensidade dos picos em 1200 cm^{-1} e 1180 cm^{-1} permite avaliar a cristalinidade de náilon 6,6, sendo que quanto maior o valor da razão A_{1200}/A_{1180} maior o grau de cristalinidade.¹⁰⁹ Desta forma foi possível observar que com a adição de lignina a cristalinidade do náilon 6,6 tende a diminuir.

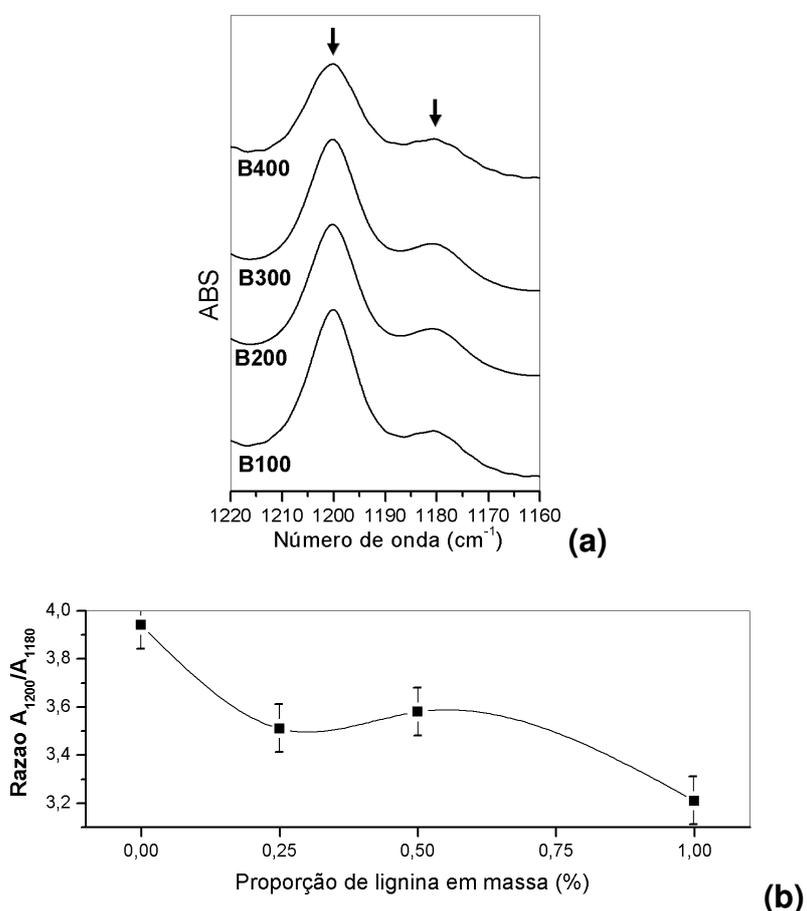


Figura 60: Gráfico das análises FTIR experimentais para B100 (Náilon 6,6 puro), B200, B300 e B400 nas regiões de infravermelho compreendidas entre (a) $1210\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ e (b) valor da razão entre os picos de $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ por 1180 cm^{-1} .

As análises DRX das blendas de náilon 6,6 com lignina, apresentadas nos difratogramas da **Figura 61**(a a c) comprovam a modificação

do teor da forma cristalina α , principalmente no plano cristalográfico αI , em comparação com o filme da poliamida pura.

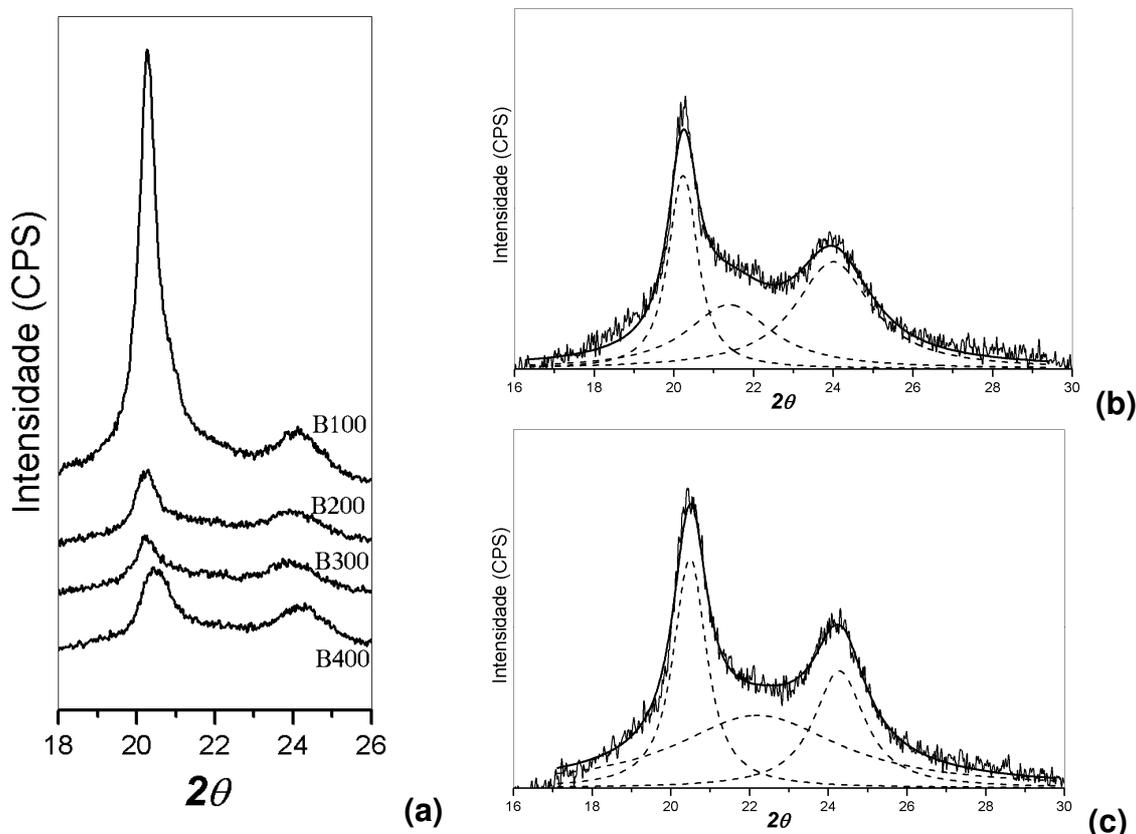


Figura 61: (a) Difratogramas dos sistemas Náilon 6,6/LKF. Difratograma de (b) B200 e (c) B400, em mesma escala de intensidade, deconvoluido na posição dos planos cristalográficos αI ($2\theta \approx 20,5^\circ$) e αII ($2\theta \approx 24,0^\circ$) do náilon 6,6.

A redução do teor da fração cristalina das amostras contendo lignina, evidenciada na diminuição da intensidade do pico em aproximadamente $20,5^\circ$, relativo ao plano αI , plano perpendicular às ligações de hidrogênio no cristal do náilon 6,6. Este fenômeno evidencia que LKF interage com o náilon 6,6 principalmente através de forças de Van der Waals entre as partes apolares destas estruturas, dificultando a formação de planos paralelos entre as cadeias de náilon (plano αI). Contudo, a cristalinidade total da amostra contendo 1,00% de LKF tende a aumentar levemente em comparação com os outros filmes que contêm LKF em sua composição, como mostram os difratogramas de B200 e B400, **Figura 61b** e **Figura 61c** respectivamente, indicando que com o aumento da concentração de lignina existe a possibilidade de indução na cristalinidade das amostras.

Por termogravimetria, na etapa principal de degradação do náilon 6,6 observam-se pequenos deslocamentos da curva devidos a adição de LKF (**Figura 62a**), e as correspondentes curvas DTG (**Figura 62b**) sugerem ocorrência de várias etapas de degradação. No caso dos filmes contendo mais que 0,25% de LKF notam-se o deslocamento de T_{80} para temperaturas maiores, como observado na **Figura 62a**, indicando aumento de estabilidade térmica nos sistemas contendo 0,50% e 1,00% de lignina, provavelmente devido à interação entre os polímeros da blenda. Nos gráficos DTG destes mesmos sistemas (**Figura 62b**) observa-se que o perfil do pico de degradação torna-se diferente com relação ao do náilon 6,6 puro, e que o pico da etapa principal deste evento se desloca para temperatura menor em aproximadamente 15 °C.

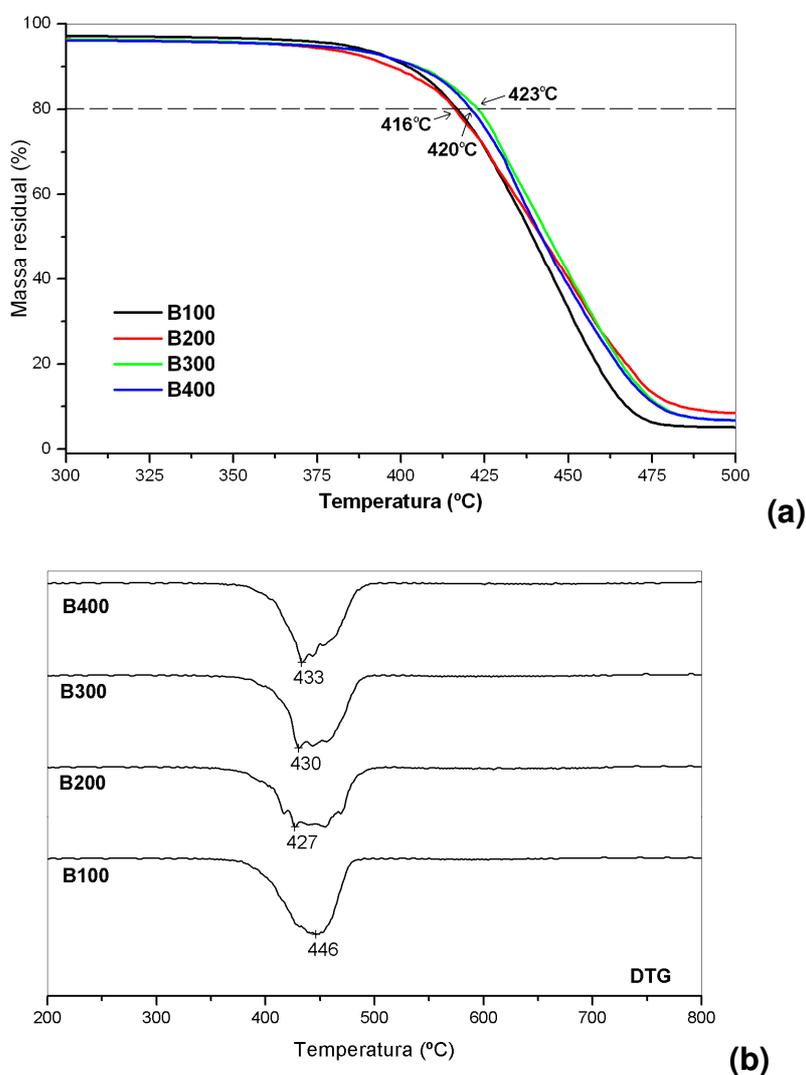
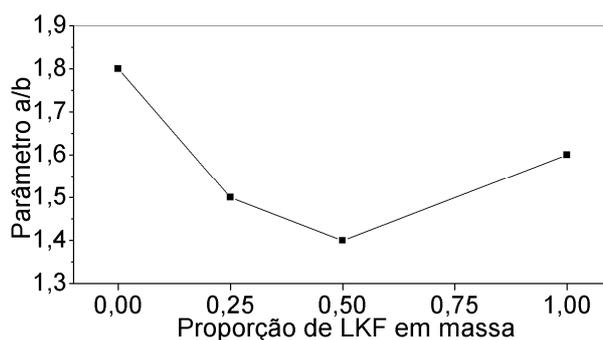
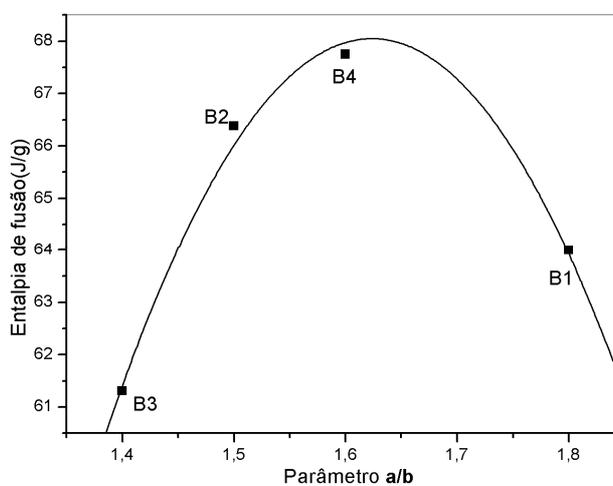


Figura 62: Termogramas (a)TG e (b)DTG de filmes de náilon 6,6 contendo 0; 0,25; 0,50 e 1,00% de LKF em massa.

No gráfico da **Figura 63a** pode-se observar que o filme de náilon 6,6 com 0,50% de LKF foi o que possui o comportamento de um filme dimensionalmente mais homogêneo (monodisperso), pois teve o menor valor do parâmetro **a/b**. Pelo gráfico da **Figura 63b**, que relaciona a variação de entalpia com o parâmetro **a/b**, é possível observar que nos filmes de náilon 6,6 contendo lignina, o valor parâmetro **a/b** aumenta diretamente com o valor da ΔH_f . O filme de náilon 6,6 puro, que teve o valor de sua entalpia de fusão menor que B200 e B400, possui o valor do parâmetro **a/b** mais alto (mais polidisperso). Isto ocorre provavelmente devido ao filme de náilon 6,6 puro possuir cristais menores e mais imperfeitos¹¹⁰ que os sistemas contendo lignina. Nestes sistemas a LKF pode estar homogeneizando o tamanho e a forma dos cristais nos filmes, dificultando a formação da interação entre os planos referentes a αI em detrimento a αII , fato este verificado pelas análises DRX.



(a)



(b)

Figura 63: (a) parâmetro a/b e (b) sua com a entalpia de fusão (ΔH_f) dos filmes de náilon 6,6, com diferentes proporções de LKF.

A temperatura de transição vítrea do filme de náilon 6,6 puro não foi observada no termograma DSC, somente nos termogramas dos filmes contendo lignina as T_g s das blendas apareceram. Pelo termograma DSC apresentado na **Figura 64** pode se notar que o filme que possui maior concentração de lignina tem o início da transição vítrea deslocada para temperaturas relativamente mais altas.

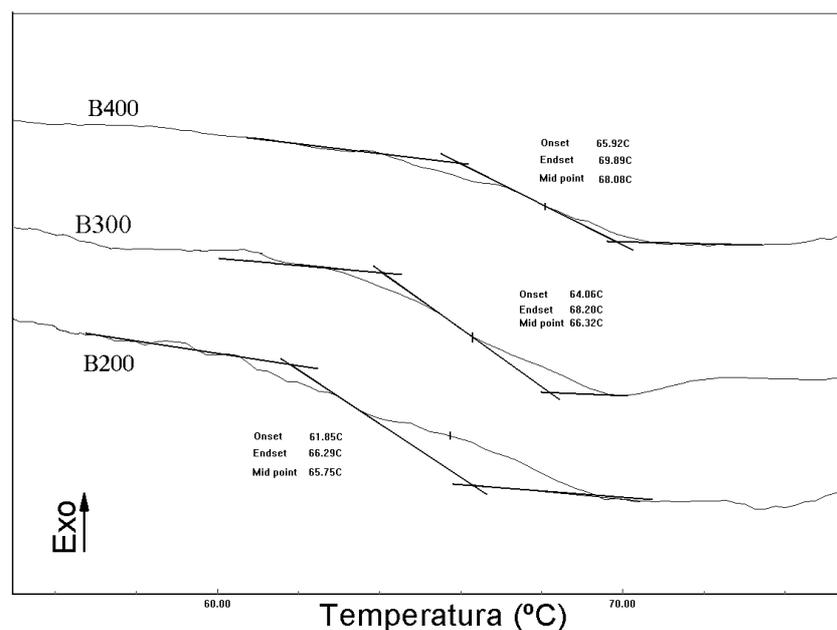


Figura 64: Termograma DSC para os sistemas náilon 6,6/LKF contendo 0,25%; 0,50% e 1,00% de LKF em massa, B200, B300 e B400 respectivamente.

As micrografias dos sistemas náilon 6,6/LKF, apresentados na **Figura 65**(a a d) mostram que a presença de lignina modifica a morfologia dos filmes, aumentando os raios dos esferulitos.

Nas composições intermediárias, B200 e B300, observa-se que a superfície dos filmes tem morfologias semelhantes, de acordo com a micrografia apresentada na **Figura 66**. No filme B400 observa-se também a presença de alguns cristais de formas distintas.

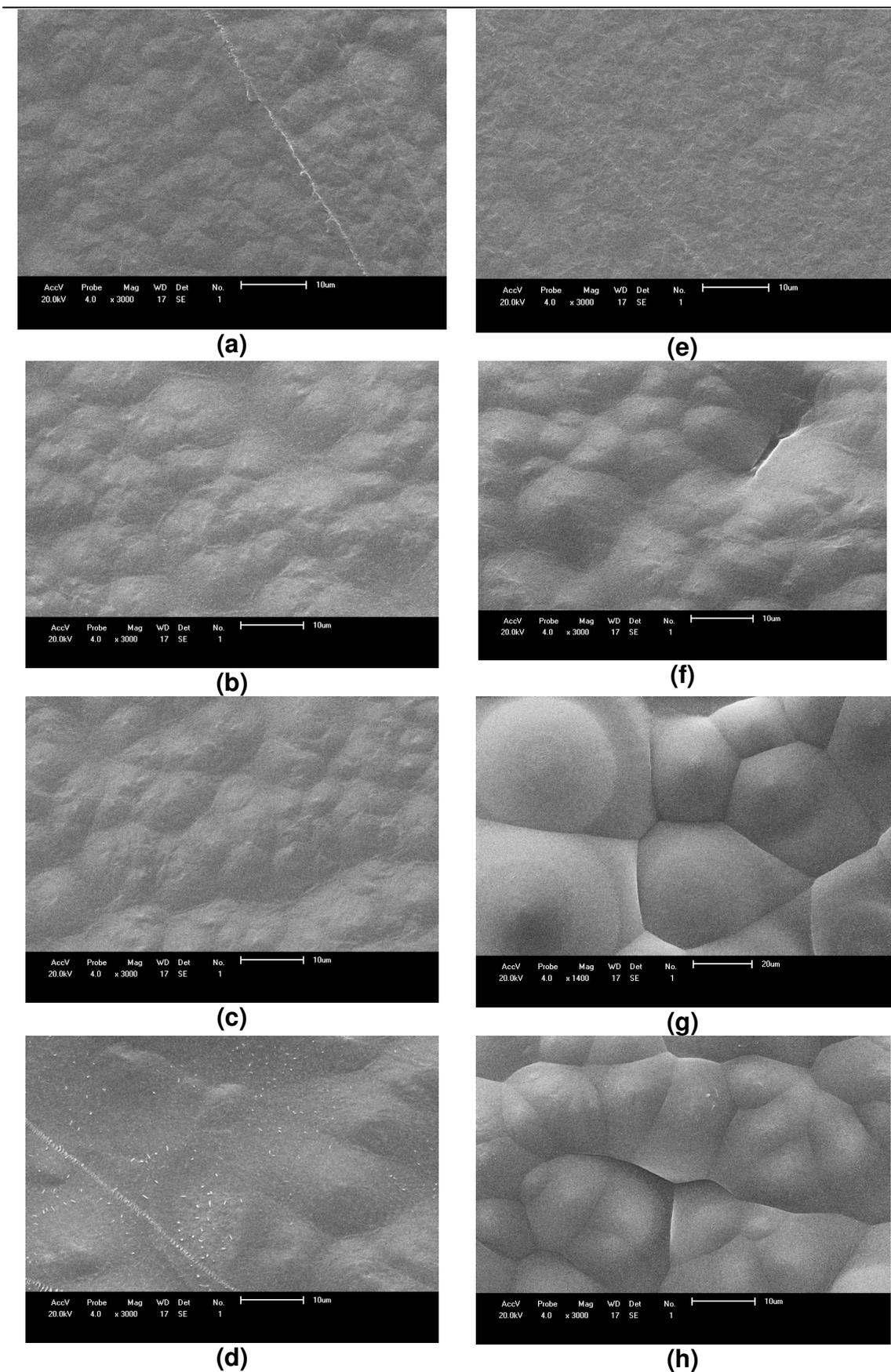


Figura 65: Micrografias dos filmes náilon 6,6 com (a) 0; (b) 0,25%; (c) 0,50% e (d) 1,00% de LKF em massa (Barra de escala 10 μm) e os respectivos sistemas (e); (f); (g) - escala de 20 μm , e (h) irradiados por 96 H em luz UV.

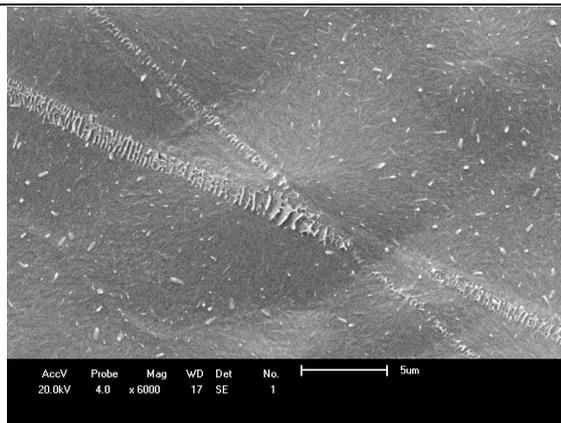


Figura 66: Micrografia do filme náilon 6,6 com 1,00% em massa de LKF. (Escala: 5 μm).

8.9. ANÁLISE DOS FILMES DE NÁILON 6,6 E NÁILON 6,6/LKF IRRADIADOS COM LUZ UV

Na morfologia da superfície dos filmes de náilon 6,6, apresentados nas micrografias da **Figura 65**, é observado que o filme que permaneceu com a superfície praticamente inalterada foi aquele que continha 0,25% de lignina em massa, no entanto nota-se o aparecimento de algumas fendas em sua morfologia. Os demais filmes contendo lignina tiveram, visualmente, modificações na sua superfície, como a presença de esferulitos mais definidos, provavelmente devido à fotodegradação ocorrida na parte amorfa da superfície dos filmes contendo 0,50% e 1,00% de LKF.

Os espectros FTIR dos filmes de náilon 6,6 (**Figura 67**) mostraram que quando o filme é exposto a radiação ultravioleta, durante 96 h, tende a aumentar relativamente a intensidade de sinal em 2940 cm^{-1} (CH_2), em 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Observa-se que, além de ocorrer variação na forma do pico, existe um aumento significativo da intensidade do sinal de carbonila; e em aproximadamente 1640 cm^{-1} (NH_2) também se observa um aumento de intensidade de um ombro encontrado naquela região, indicando modificação química nos filmes sem lignina.

Para os filmes de Náilon 6,6 com 0,50% de lignina, em massa, as diferenças dos espectros infravermelhos, dos filmes irradiados com UV e os não irradiados, foram menos intensas quando comparados com os espectros filmes de náilon 6,6 puros, os gráficos dos espectros IR de B300 e B396, nas regiões de interesse, são mostrados na **Figura 68**.

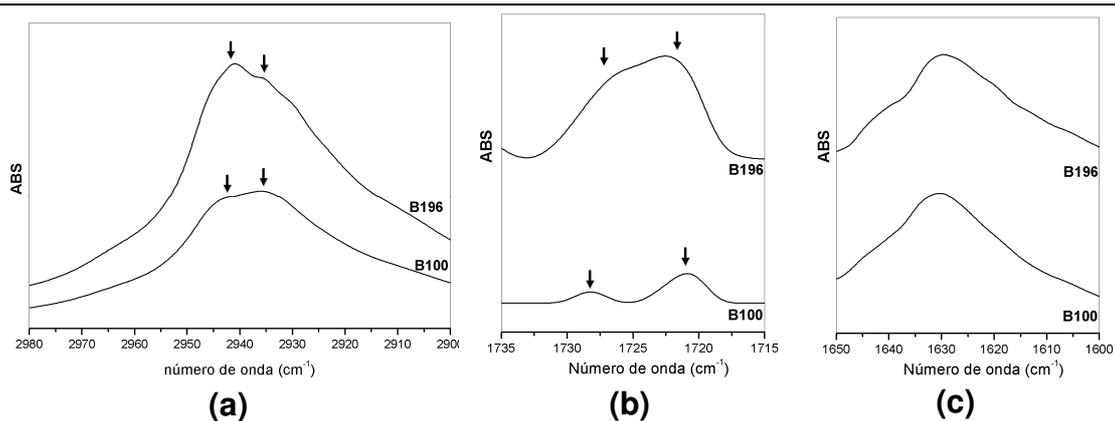


Figura 67: Gráfico das análises FTIR para B100 e B196, nas regiões do espectro infravermelho compreendidas entre (a) 2980-2900 cm^{-1} , (b) 1735-1715 cm^{-1} e em (c) 1650-1600 cm^{-1} .

Nos filmes contendo 0,25% e 1,00% de LKF, depois de irradiados, também não foram observadas modificações intensas na forma destas curvas, nas regiões de absorção entre 2970-2920 cm^{-1} ; 1735-1715 cm^{-1} e 1650-1600 cm^{-1} , quando comparados com o filme de náilon 6,6 puro.

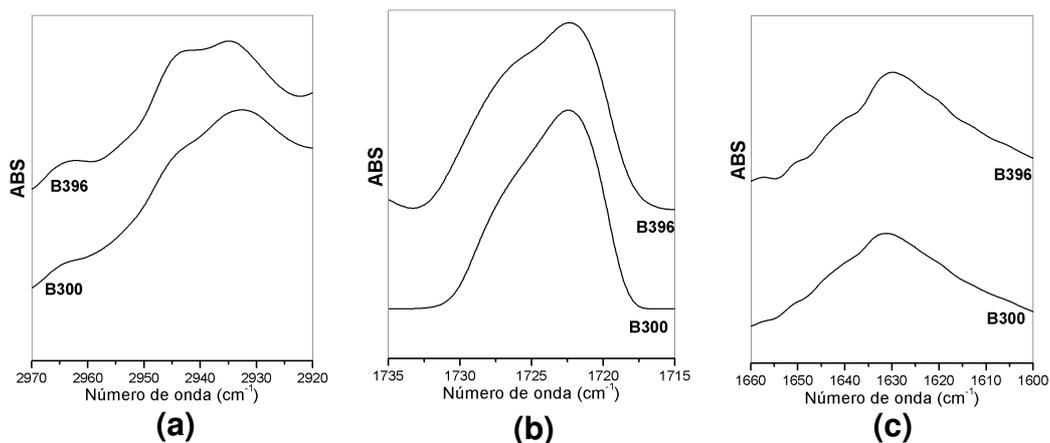


Figura 68: Gráfico das análises FTIR para B300 e B396, nas regiões do espectro infravermelho compreendidas entre (a) 2970-2920 cm^{-1} , (b) 1735-1715 cm^{-1} e em (c) 1650-1600 cm^{-1} .

Comparando os espectros de B100 com B300 das **Figura 67** e **Figura 68**, respectivamente, pode-se observar que a presença de lignina nos filmes modifica a forma das curvas relativas aos grupos metileno e carbonila, indicando interação entre os dois polímeros.

Depois de irradiados por luz UV, os sistemas de náilon 6,6/LKF sofreram perturbação em seus planos cristalográficos, como mostra os difratogramas apresentados na **Figura 69**(a a c). Estas modificações pareceram ocorrer com menor intensidade no filme contendo maior teor de

lignina, ou seja, quanto maior a concentração de lignina no sistema, menor a mudança observada entre os difratogramas dos filmes irradiados e não irradiados, principalmente no pico em 24° . No entanto o filme contendo 0,25% de LKF em massa teve sua cristalinidade afetada de modo bastante intenso quando comparados com o filme de náilon 6,6 puro.

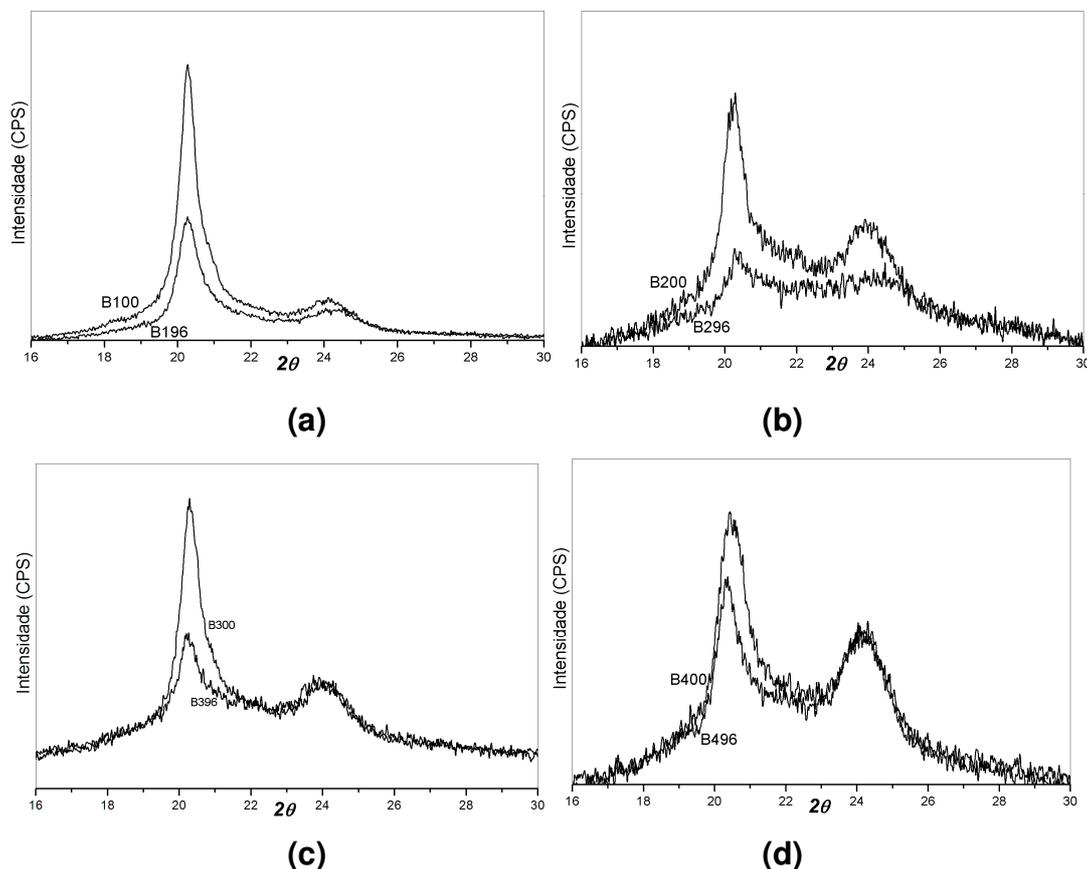


Figura 69: (a) Difratogramas dos sistemas náilon 6,6 puro sem irradiar (B100) e irradiado com luz UV durante 96 H (B196); (b) náilon 6,6 com 0,25% de LKF em a massa, sem irradiar (B200) e irradiado com luz UV durante 96 H (B296); (c) náilon 6,6 com 0,50% de LKF sem irradiar (B400) e irradiado (B496) e (d) náilon 6,6 com 1,00% de LKF sem irradiar (B400) e irradiado (B496), intensidade em unidades arbitrárias.

Os filmes contendo até 0,25% de LKF foram os que tiveram uma maior variação na temperatura de fusão entre os filmes antes e depois de irradiados, aproximadamente $2,5^\circ\text{C}$; nos sistemas contendo 0,50% ou mais de lignina em massa esta variação tendeu a diminuir para cerca de $1,0^\circ\text{C}$, como mostra o gráfico da **Figura 70**, sendo que a menor variação ocorreu nos filmes com 0,50% de LKF.

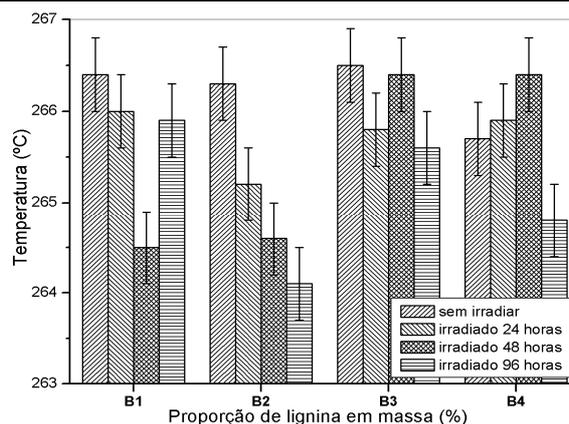


Figura 70: Temperatura de fusão dos filmes de náilon 6,6/LKF em proporções de (a) 0%, (b) 0,25%; (c) 0,50% e (d) 1,00% em massa de LKF, expostos em diferentes tempos sob luz ultravioleta.

A **Tabela 11** mostra os valores de ΔH_f dos filmes de náilon 6,6 puro e com LKF. Observa-se que os valores da entalpia de fusão do náilon 6,6 puro tende a aumentar com a exposição de luz UV, ou seja, a fração amorfa do filme de náilon 6,6 puro esta sofrendo degradação UV com maior intensidade que a fração cristalina; já os filmes contendo lignina tende a sofrer uma diminuição da entalpia de fusão. O filme cuja entalpia de fusão permaneceu constante por mais tempo, depois de diferentes tempos de exposição sob luz UV, foi o sistema contendo 0,25% de LKF.

Tabela 11: Calor de fusão de náilon 6 puro e com LKF, em filmes irradiados por radiação UV, em diferentes tempos. Os ΔH_f são dados em Joule por grama de náilon 6,6. (ΔH_f ; erro = ± 2 J/g)

Amostra	0 Horas	24 Horas	48 Horas	96 Horas
B1	64	67	67	69
B2	66	66	66	60
B3	61	58	53	59
B4	67	60	55	55

Os valores calculados do parâmetro **a/b** para os filmes de náilon 6,6 e náilon 6,6/LKF, que indicam a polidispersidade de um sistema, são apresentados na **Tabela 12**. Novamente observa-se que o sistema que teve maior valor foi o do náilon puro não irradiado, ou seja, com presença de cristais de forma/tamanho diferentes; e o filme com maior homogeneidade entre os cristais foi o filme contendo 0,50% de LKF em massa sem irradiar, no entanto, considerando os valores deste parâmetro somente nos sistemas irradiados de

24 a 96 H; 3^a, 4^a e 5^a colunas da **Tabela 12**, os filmes que foram menos influenciados pela radiação UV neste parâmetro foram os contendo 0,25% e 0,50% em massa de LKF.

Tabela 12: Parâmetro a/b avaliado no pico de fusão de curva DSC de filmes de náilon 6,6 com lignina, irradiados com luz UV em diferentes intervalos de tempo. (erro = $\pm 0,1$)

Amostra	0 Horas	24 Horas	48 Horas	96 Horas
B1	1,8	1,5	1,8	1,6
B2	1,5	1,8	1,8	1,8
B3	1,4	1,6	1,5	1,6
B4	1,6	1,5	1,8	1,5

Praticamente todos os filmes tiveram variação quanto à forma do pico de fusão quando os filmes foram submetidos à exposição de luz UV, como se observa nos gráficos da **Figura 71**. A deconvolução do pico de fusão da curva DSC dos sistemas náilon 6,6 puro e náilon 6,6/LKF com 0,25% e 1,00%, irradiados e não irradiados, são apresentados na **Figura 71**(a a h). A curva deconvoluída do pico de fusão, denominada C1, é encontrada em temperatura menor, este fato deve ocorrer devido ao fenômeno de recristalização de cristais menores e/ou imperfeitos. A curva C2, deconvoluída do pico de fusão, aparece em temperatura maior ocorre devido à fusão cristalina total do sistema.

Observa-se, pelo gráfico da **Figura 72**, que a razão C1/C2 das curvas de fusão dos filmes, fato que pode estar indicando que a presença de lignina altera relativamente às dimensões entre os cristais nos sistemas. A inserção de LKF (0,25% e 0,50%) nestes filmes favorece a formação de estruturas cristalinas mais regulares (filme mais homogêneo), como mostrou o parâmetro **a/b**. No entanto, no filme de maior concentração de LKF em massa nota-se novamente o favorecimento da formação de cristais com dimensões/formas irregulares.

Entre os filmes irradiados durante 96 H com luz ultravioleta, o sistema onde ocorreu menor variação entre a forma dos picos de fusão, bem como a razão C1/C2, foi o que possuía 0,50% de lignina em massa. Nos demais filmes contendo lignina notam-se visivelmente a inversão entre os as

curvas, indicando maior influência desta radiação na estrutura cristalina dos sistemas.

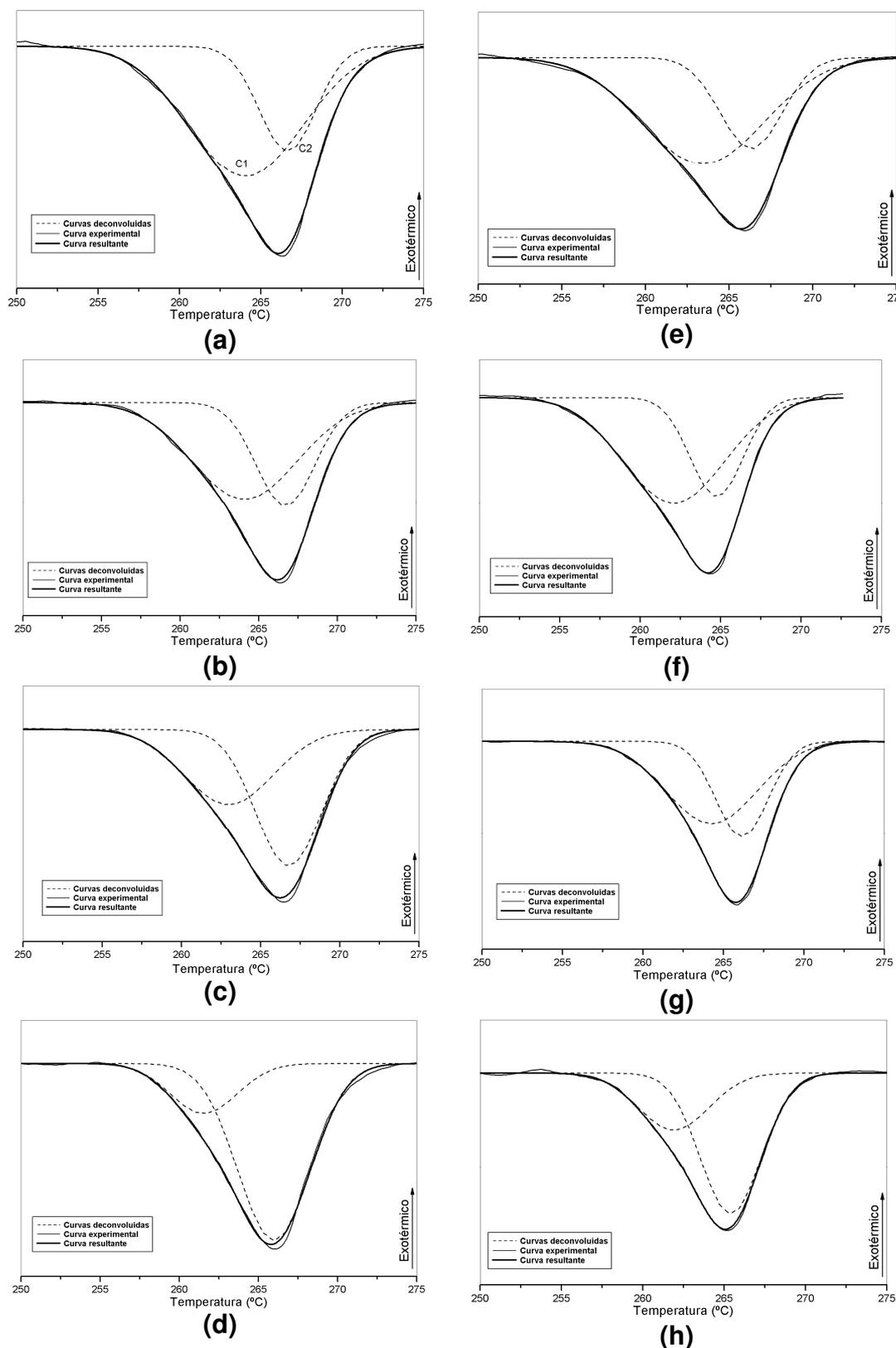


Figura 71: Termogramas e curvas deconvoluídas dos picos de fusão de (a) B100; (b) B200; (c) B300; (d) B400 – filmes sem irradiar – e (e) B196; (f) B296; (g) B396; (h) B496 – filmes irradiados por luz UV durante 96 H.

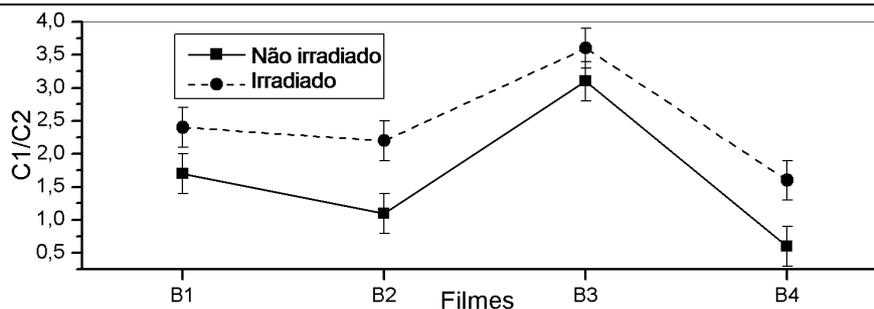


Figura 72: Razão entre as curvas deconvoluídas (C1/C2) do pico de fusão dos sistemas náilon 6,6 com diferentes proporções de LKF, antes e depois de irradiados com luz UV por 96 H.

Os valores dos ângulos de contato da gota de água na superfície do náilon 6,6, mostrados na **Figura 73**, mostram um aumento deste ângulo quando o teor de lignina ultrapassa 0,25% de LKF em massa. Este fato provavelmente deve ocorrer devido à lignina estar interagindo através de ligações de hidrogênio com o náilon 6,6, deixando os grupos funcionais responsáveis por este tipo de ligação indisponível para interagir com a água. Nos filmes irradiados os valores dos ângulos são maiores, ou seja, os filmes irradiados possuem menor interação com a água, devido a modificação na estrutura física e química da superfície dos filmes causados pela luz UV. Entretanto com o aumento da concentração de LKF, a tendência é de igualar os ângulos de contato entre os filmes antes e depois de irradiados, permanecendo praticamente o mesmo quando o teor de lignina é 1,00%, devido ao efeito anti-foto-oxidante que a LKF deve estar conferindo ao filmes de náilon 6,6 nesta concentração.

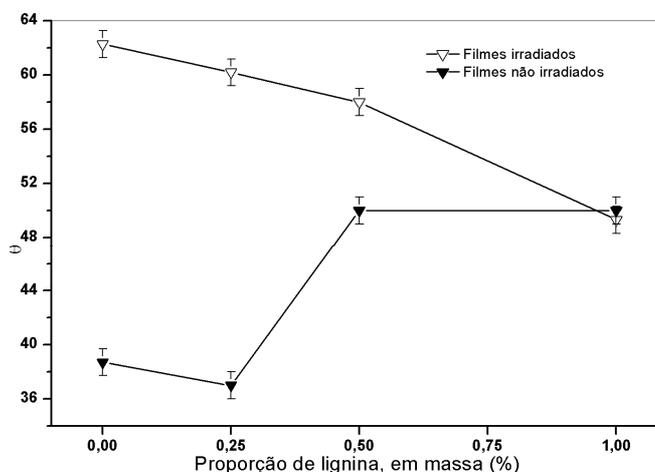


Figura 73: Valores dos ângulos de contato da gota de água em filmes de náilon 6,6/LKF, em diferentes proporções de LKF, e dos mesmos após 96 H de exposição à luz UV.

8.10. QUENCHING DOS SISTEMAS NÁILON 6,6 E NÁILON 6,6/LKF

Na análise DSC do náilon 6,6 submetido a um resfriamento rápido em nitrogênio líquido, a energia liberada para a reorganização no estado cristalino, a energia de pré-cristalização (ΔH_c), foi praticamente à mesma nos dois sistemas (B100q e B400q), fato observado na **Figura 74**.

Os valores do ΔH_f para os filmes B100q e B400q foram respectivamente 92 e 68 J/g, com erro estimado foi de ± 2 J/g, com estes dados pode dizer que LKF dificultou a formação da fase cristalina em B400q durante o resfriamento.

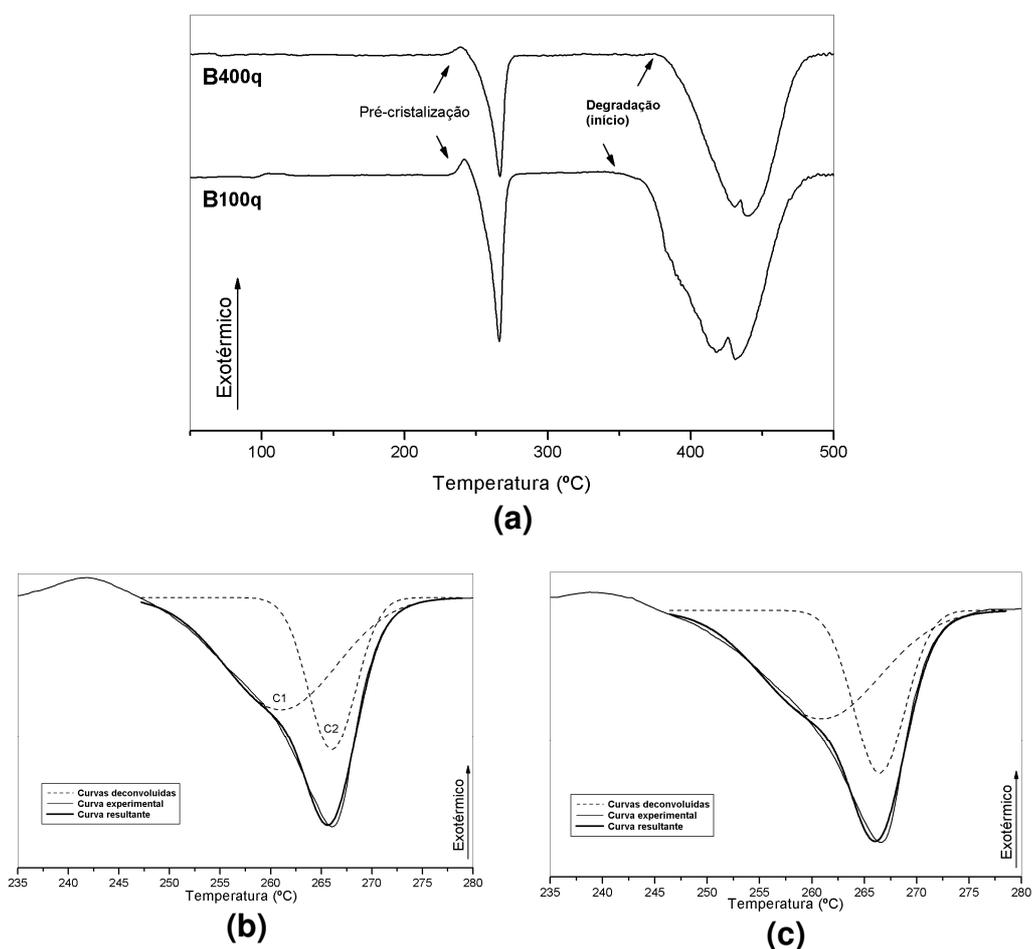


Figura 74: Termogramas DSC do náilon 6,6 puro e com 1,00% de LKF (B100q e B400q respectivamente), Deconvolução da curva de fusão de (b) B100q e (c) B400q; onde as amostras foram submetidas a resfriamento instantâneo em nitrogênio líquido (*quenching*).

As curvas de fusão, em ambos os sistemas, foram deconvoluídas em C1 e C2, a razão entre as áreas destas curvas foram de 1,5 para B100q e 2,5 para B400q (erro = ± 2). A razão C1/C2 foi menor em B100q,

este fato pode estar ocorrendo devido à maior homogeneidade quanto ao tamanho dos cristais. Este fato leva a crer que em B400q a lignina deve estar favorecendo formação de cristais com dimensões distintas, ou seja, formando sistemas com maior polidispersidade.

Nos termogramas DSC do náilon 6.6 e de sua blenda com LKF, ambos *quenchiados*, também foi observado uma diferença no início da curva de degradação dos sistemas. Para a blenda, este fenômeno ocorreu em temperatura de aproximadamente 20 °C maior, ou seja, a lignina estabilizou o sistema com relação ao início de sua degradação térmica. O pico de degradação das duas amostras apresenta superposição de, no mínimo, dois picos, indicando que este processo deve acontecer em mais de uma etapa.

8.11. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi incorporado até 1% de LKF em filmes de náilon 6 e náilon 6,6 e estudado, nestas amostras, o efeito da incorporação da lignina bem como o efeito da exposição à radiação UV por 24, 48 e 96 H.

As análises termogravimétricas mostraram que os filmes das duas poliamidas contendo LKF ficaram termicamente mais estáveis até em 20% de perda de massa (T_{80}).

A adição de LKF deve alterar a organização dos planos cristalinos das duas poliamidas. No náilon 6 foi detectada mais de uma forma cristalina por análises DRX. A adição de LKF contribui com a diminuição do pico em $\theta = 24^\circ$, referente ao plano α_2 , seguido de uma diminuição de α_1 quando se aumenta a concentração de LKF, nestas análises também se observa aparecimento da forma cristalina γ com a incorporação de lignina. No náilon 6,6 os resultados das análises DRX mostram a existência dos planos cristalográficos α_1 e α_2 , contudo com a adição de LKF nos sistemas, ocorre diminuição significativa do sinal referente ao plano α_1 , em $\theta = 20^\circ$. A mudança da cristalinidade dos sistemas de náilon 6,6 também pode ser confirmada a partir de dados obtidos por FTIR.

Os sistemas de náilon contendo LKF se mostraram mais monodispersos segundo análise do parâmetro **a/b** e razão entre as curvas deconvoluídas do pico de fusão das amostras obtidos por análises DSC.

Os filmes de náilon contendo as maiores concentrações de LKF mostraram sua superfície mais hidrofóbica através de medidas de ângulo de contato de avanço da gota de água, provavelmente devido a interações a nível molecular entre a lignina e as poliamidas, interações essas observadas por espectrometria FTIR.

Também, pelos espectros FTIR, pode-se observar que os filmes das poliamidas puras foram os que mais sofreram modificações em alguns grupos funcionais depois de irradiados com luz UV, não foram observadas mudanças significativas nos espectros FTIR relativos a estes mesmos grupos nos sistemas contendo LKF.

Pelos difratogramas DRX dos sistemas náilon 6/LKF e náilon 6,6/LKF com concentração de lignina maior que 0,25% em massa, foi observado que a lignina atenua a modificação dos picos α_1 e α_2 , ou seja, protege as estruturas do efeito da radiação ultravioleta. Este efeito da LKF proteger o náilon 6 e o náilon 6,6 da degradação fotoquímica também foi confirmado por análises de FTIR e pelo estudo da forma, da razão das curvas deconvoluídas C1/C2 e do parâmetro **a/b** dos picos de fusão obtidos por análises DSC.

Nas curvas de DSC somente foi detectada a transição vítrea dos polímeros nas amostras que contem LKF. O menor valor da entalpia de fusão dos sistemas contendo LKF indicou menor cristalinidade nestes filmes quando comparado aos polímeros puros. O mesmo foi observado através das micrografias, obtidas por MEV, através do aumento dos raios dos esferulitos com a inserção de LKF nas poliamidas, sendo que a lignina pode ter agido como um inibidor de cristalização deixando os filmes com maior fração amorfa.

Os filmes A400, B300 e B400, que possuem os teores mais altos de lignina, tiveram os valores dos ângulos de contato com a água muito próximos, mesmo depois de irradiados por UV durante 96 H, ou seja, ao menos quimicamente a superfície dos filmes foi pouco modificada. Os filmes de náilon 6 e 6,6 contendo entre 0,25 e 0,50% de LKF em massa, pelas leituras de ângulos de contato, aparentemente foram os sistemas tiveram sua superfície menos afetada pela radiação UV quando comparando com os valores dos ângulos de contato poliamidas puras.

9. REFERÊNCIAS

- ¹. CANEVAROLO, S. V. Jr. Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros. Artliber Editora Ltda. Brasil, 2002.pg. 15-16.
 - ². RANBY, B. Photodegradation and Photooxidation of Synthetic Polymers. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, nº 15. Elsevier Science Publishers, Holanda, 1989. pg. 237-247.
 - ³. THANKI, P.N.; SINGH, R.P. Photo-Oxidative Degradation of Nylon 66 Under Accelerated Weathering. Polymer, vol 39, nº 25. Elsevier Science Ltd, Holanda, 1998.pg. 6363-6367.
 - ⁴. YarnsandFibers.com, Nylon Chain Report 2006 - A Global Statistical Compendium. Market Research Reports - Research and Markets. USA, 2006, pg. 97.
 - ⁵. HU, X. Wavelength Sensitive of Photo-Oxidation of Polyamide 6. Polymer Degradation and Stability, Vol 62. Elsevier Science Ltd, Reino Unido, 1998.pg. 599-601.
 - ⁶. TRENTINI, R. S.; VIDAL, D. M. Influência da Estrutura Polimérica nos Parâmetros de Comportamento de Campo dos Geossintéticos. Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA. São José dos Campos – Brasil, 2005. pg. 1-3.
 - ⁷. FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter. USA, 1989. pg. 133-144.
 - ⁸. BROWNING, B. L. Methods of Wood Chemistry. Interscience Publishers. Inglaterra, 1967.
 - ⁹. HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X.; Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science. John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra, 1994. pg. 12-87.
 - ¹⁰. HAINES, J. P. Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems. Ed. Blackie Academic Professional. USA, 1995. pg. 30-35.
 - ¹¹. METTLER TOLEDO Collected Applications TA - Thermoplastics.
 - ¹². WEGENER, G. Plant Research and Development, v. 18. USA, 1983. pg. 7-37.
 - ¹³. MANO, E. B. Polímeros como Materiais de Engenharia, Ed. Edgar Blücher. Brasil, 1985. pg. 48-51.
 - ¹⁴. CHARSWLEY, E.L.; WARRINGTON, S.B.; Thermal Analysis – Techniques and applications, Royal Society of Chemistry. Inglaterra, 1992. pg. 52.
 - ¹⁵. CORRADINI, E. Estudos de misturas de Álcool Polivinílico com Lignina Alcalina de Bagaço de Cana. Dissertação de mestrado, 1999. pg.18-26; 28-29.
 - ¹⁶. CAO, X. *et. al.*, DSC Study of Biodegradable Poly(Lactic Acid) and Poly(Hidroxy Ester Ether) Blends. Thermochimica Acta. Ed. Elsevier. Vol. 406. Holanda, 2003. pg. 115-127.
 - ¹⁷. NISHI, T., WANG, T.T., “Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in poli(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) Mixtures”, Macromolecules, v. 8, pp. 909 – 915, 1975.
 - ¹⁸. BITTENCOURT, P. R. S.; SANTOS, G. L.; PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W. Studies on the Thermal Stability and Film Irradiation Effect of Poly(Vinylalcohol)/Kraft Lignin Blends. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 79, Hungria, 2005. pg.371-374.
 - ¹⁹. SANTOS, R. E. Investigação Sobre Formação e Estabilidade Térmica dos Filmes de Silicetos de Ni e Ni(Pt) em Substratos de Si(100). Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação. Brasil, 2003, pg.44-47.
 - ²⁰. TOMIYAMA, M. Síntese e Caracterização de Nanovídeos de Sílica para Preforma de Fibra Óptica. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Materiais. Brasil, 2003. pg. 22-25.
 - ²¹. COSTA, R. A.; GONÇALVES, M. C.; OLIVEIRA, G.; RUBIRA, A. F.; GALEMBECK, F. Polyethylene Adhesion: Pretreatment with Potassium Permanganate. Journal of Applied Polymer Science. 37 USA, 1989. pg. 3105-3117.
-

-
- ²². MADELEINE, D. G.; WARD, T. C.; TAYLR, L. T. The Role of Colloid Formation, Imidization and Aggregation in the Structure of BTDA-ODA Polyimide Films Modified with Gold. *Journal of Applied Polymer Science* 26. USA, 1988. pg. 1641-1655.
- ²³. SERWAY, R. A. *Physics for Scientists & Engineers with Modern Physics*. Saunders College. USA, 1996. pg. 1131.
- ²⁴. PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades*. Ed. Hemus. Brasil, 2000. pg. 215.
- ²⁵. GUINIER, A. *A Estrutura da Matéria – do Céu Azul ao Material Plástico*. EDUSP. Brasil, 1980. pg. 257.
- ²⁶. SHAW, D. J.; *Introdução a Química dos Colóides e de Superfície – A Interface Sólido-Líquido*. 2ª Ed. Ed. Edgard Blücher Ltda. Brasil, 1975. pg. 90-92.
- ²⁷. ADAMSON, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*. 6ª Ed. John Wiley & Sons. Los Angeles – USA, 1998. pg. 330-350.
- ²⁸. ARNDT, K. F.; J. SCHÖDER; A. MÜLLER; *Polymer Characterization: Compatibility of Polymers*. Hausu Publishers. USA. pg. 319.
- ²⁹. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; *Identificação de Compostos Orgânicos*, 6ª Ed. Editora LTC, USA, 1963. pg. 92-95.
- ³⁰. CARRAHER, C. E. Jr. *Polymer Chemistry*. 6ª Ed. Marcel Dekker. USA, 2003. pg. 114-118.
- ³¹. BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; HAGE, E. Jr. *Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon 6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizada com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA)*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 12, nº 2. Brasil, 2002. pg. 102-108.
- ³². ELIAS, G. H.; *Macromolecules: Structure and Properties*. 2ª Ed., vol. 2. Plenum Press. USA, 1984. pg. 965-967.
- ³³. SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*, 2ª Ed. Ed. Wiley Interscience USA, 1992. pg. 210.
- ³⁴. UTRACKI, L. A. *Polymer Alloys and Blends-Thermodynamics and Rheology*. Carl Hanser Verlag Publisher, Alemanha, 1989. pg.356.
- ³⁵. SCANDOLA, M.; FOCARETE, M. L.; ADAMUS, G.; SIKORSKA W.; SWIERCZEK S.; GNATWOSKI M.; KOWALCZUK M.; JEDLISNKI Z. *Polymer Blends of Natural Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and a Synthetic Atactic Poly(3-hydroxybutyrate). Characterization and Biodegradation Studies*. *Macromolecules*. USA, 1997. Vol. 30, pg. 2568-2574.
- ³⁶. 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*. Ed. Elsevier. vol. 183. Reino Unido, 2007. pg. 273-276.
- ³⁷. RABEK, J. F.; *Polymer Photodegradation – Mechanisms and Experimental Methods*. 1ª Ed. Ed. Chapman & Hall. Inglaterra, 1995. pg. 296-299.
- ³⁸. LIU, Y.; SHAO, Z. ZHOU, P. CHEN, X. *Thermal and Crystalline Behaviour of Silk Fibroin/Nylon 66 Blend Films*. *Polymer*. Ed Elsevier. Vol. 45. Holanda, 2004. pg. 7705-7710.
- ³⁹. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *op. cit.*
- ⁴⁰. SENGUPTA, R.; BANDYOPADHYAY, A.; SABHARWAL, S; CHAKI, T. K.; BHOWMICK, A. K. *Polyamide-6-6/in Situ Silica Hybrid Nanocomposites by Sol-Gel Technique; Synthesis, Characterization and Properties*, *Polymer* nº. 46, Elsevier. Holanda, 2005. pg. 3343-3354.
- ⁴¹. ELZEIN, T.; BROGLY, M.; SCHULTZ, J.; *Crystallinity Measurements of Polyamides Adsorbed as Thin Films*. *Polymer*, nº. 43, Elsevier Science Ltd, Holanda, 2002 .pg. 4811-4822.
- ⁴². SOCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3ª Ed. John Wiley and Sons. Inglaterra, 2001. pg. 271.
- ⁴³. KOHAN, M. I. *Nylon Plastics*. 1ª Ed. Ed. John Wiley and Sons. USA, 1973. pg. 14-15.
-

-
- ⁴⁴. KHANNA, Y. P.; KHUN, W. P. Measurement of Crystalline Index in Nylons by DSC: Complexities and Recommendations. *Journal of Polymer Science*. Ed. John Wiley & Sons Inc. Vol. 35. USA, 1997. pg. 2219-2231.
- ⁴⁵. ITO, M.; MIZOUCHI, K.; KANAMOTO, T. Effects of Crystalline Forms on the Deformation Behavior of Nylon 6. *Polymer*. Ed. Elsevier Science Ltda. Vol. 39. n° 19. Holanda, 1998. pg. 4593-4598.
- ⁴⁶. *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press. USA, 1999. pg. 180-185.
- ⁴⁷. FORNES, T. D., PAUL, D. R. Crystallization Behavior of Nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, n° 44. Ed. Elsevier Science Ltda. Holanda, 2003. pg 3945-3961.
- ⁴⁸. ZHAO, Z.; YU, W.; LIU, Y.; ZHANG, J.; SHAO, Z. Isothermal Crystallization Behaviors of Nylon-6 and Nylon-6/Montmorillonite Nanocomposite. *Material Letters*. Ed. Elsevier Science Ltda. n° 58. Holanda, 2004. pg. 802-806.
- ⁴⁹. LEHRLE, R. S.; PARSONS, J. W.; ROLLINSON, M. Thermal Degradation Mechanisms of NYLON 6 Deduced From Kinetic Studies by Pyrolysis-g.c. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 67. Reino Unido, 2000. pg. 21-33.
- ⁵⁰. PRAMODA, K. P.; LIU, T.; LIU, Z.; HE, C. SUE, H. Thermal Degradation Behavior of Polyamide 6/Clay Nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. Elsevier. n° 81. Reino Unido, 2003. pg. 47-56.
- ⁵¹. CHAVARRIA, F.; PAUL, D. R. Comparison of Nanocomposites Based on Nylon 6 and Nylon 66. *Polymer*. Ed. Elsevier Science Ltda. Vol. 45. Holanda, 2004. pg 8501-8515.
- ⁵². RODRIGUEZ, F. J. M.; BURGUER, C. HSIAO, B. S.; CHU, B.; VAIA, R.; PHILIPS, S. Time-Resolved Shear Behavior of End-Tethered Nylon 6-Clay Nanocomposites Followed by Non-Isothermal Crystallization. *Polymer*. Ed. Elsevier Science Ltda. Vol. 42. Holanda, 2001. pg 9015-9023.
- ⁵³. SOLOMONS, T. W.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*. vol. 2. Ed. LTC, Brasil, 2006. pg. 151-152.
- ⁵⁴. *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press. USA, 1999. pg 189-205.
- ⁵⁵. T.A. Instruments. Determination of Carbon Black Pigment in Nylon 66 by TGA. *Thermal Analysis & Rheology*. Number TA-122. Inglaterra, 2002.
- ⁵⁶. PUGLISI, C.; SAMPERI, F.; GIORGI, S. MONTAUDO, G. MALDI-TOF Characterization of Thermally Generated Gel from Nylon 66. *Polymer Degradation and Stability*. Ed. Elsevier Science Ltd. n° 78. Reino Unido, 2002. pg 369-378.
- ⁵⁷. BARRICHELO, L. E. G.; BRITTO, J. O. *Química da Madeira*, Manual Didático – Centro Acadêmico Luiz de Queiroz. USP. Brasil, 1989. pg 52-87;71-72.
- ⁵⁸. GLASSER, W. G.; SARKANEN, S.; *Lignin: Properties and Materials*. American Chemical Society, Washington DC, 1989. pg. 190-192.
- ⁵⁹. BITTENCOURT, P. R. S. Lignina Kraft em blendas com álcool polivinílico: caracterização e efeito de radiação UV nos filmes. *Dissertação de mestrado*, 2002 pg.17-35.
- ⁶⁰. SJÖSTRÖM, E.; *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. Academic Press, USA, 1981. pg. 69-79.
- ⁶¹. ADLER, E. *Lignin Chemistry - Past, Present and Future*. *Wood Science Technology*. 11. USA, 1977. pg 169-218.
- ⁶². McCARTHY, J., ISLAM, A. Lignin Chemistry, Technology and Utilization, a Brief History. In: Glasser, W., Northey G. R., Schultz T. P. (Eds.), *Lignin Historical, Biological, and Materials Perspectives*. American Chemical Society. USA, 2000, pg.2-99.
- ⁶³. DAVÉ, V., GLASSER, W.G. Cellulose-Based Fibers From Liquid Crystalline Solutions 5. Processing and Morphology of CAB Blends with Lignin. *Polymer* vol. 38. Holanda, 1997. pg. 2121-2126.
-

-
- ⁶⁴. GALLETI, G. C.; BUTA, J. G.; FT-IR Characterization of Different Lignin Preparations from Agricultural By-Products. *Chimica Acta Turcica*. n° 19. Turquia, 1991. pg 251.
- ⁶⁵. SUN, R.; TOMKINSON, J.; WANG, S.; ZHU, W.; Characterization of Lignins From Wheat Straw by Alkaline Peroxide Treatment. *Polymer Degradation and Stability* 67. Elsevier. Reino Unido, 2000. pg. 101-109.
- ⁶⁶. BARSBERG, S.; THYGESEN, L. G. Spectroscopic Properties of Oxidation Species Generated in the Lignin of Wood Fibers by a Laccase Catalyzed Treatment: Electronic Hole State Migration and Stabilization in the Lignin Matrix. *Biochimica et Biophysica Acta*. Ed. Elsevier. n°. 1472. Holanda, 1999. pg. 625-642.
- ⁶⁷. ABD-ALLA M. A. et al. Infra-Red Spectroscopic Study of Lignins. *Polymer Degradation and Stability*. Ed Elsevier. Vol. 60. Reino Unido, 1998. pg. 247-251.
- ⁶⁸. HIGUCHI, T.; ITO, Y.; KAWAMURA, I. P-Hydroxyphenylpropane Component of Grass Lignin and Role of Tyrosine-Ammonia Lyase in its Formation. *Phytochemistry*, Vol. 6. Reino Unido, 1967. pg. 875-881.
- ⁶⁹. SARKANEN, K. V.; CHANG, H. M.; ALLAN, G. G. Species Variation in Lignin. Ed. Tappi, Vol. 50, n. 12, USA, 1967. pg. 583-587.
- ⁷⁰. TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-Chemical Characterization of Lignins from Different Sources for Use in Phenol-Formaldehyde Resin Synthesis. *Bioresource Technology*. Ed. Elsevier. n° 98. Reino Unido, 2007. pg. 1655-1663.
- ⁷¹. LAM, H. Q.; BIGOT, Y.; DELMAS, M.; AVIGNON, G. A New Procedure for the Destructuring of Vegetable Matter at Atmospheric Pressure by a Catalyst/Solvent System of Formic Acid/Acetic Acid. Applied to the Pulping Of Triticale Straw. *Industrial Crops and Products*, Vol. 14. Ed Elsevier. Holanda, 2001. pg. 139-144.
- ⁷². ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. ESTUDO QUÍMICO DA LIGNINA DE *Paullinia rubiginosa*. *CERNE*, vol. 5, n° 1. Brasil, 1999. pg. 52-60.
- ⁷³. RAMESH K. S. et al. Characterization of Chars from Pyrolysis of Lignin. *Fuel*. Ed. Elsevier. vol, 83. Holanda, 2004. pg. 1469-1482.
- ⁷⁴. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5ª Ed. Guanabara-Koogan. Brasil, 1994. pg. 153.
- ⁷⁵. GONÇALVES, A. R.; SHUCHARDT, U.; BIANCHI, M. L.; CURVELO, A. A. S.; Piassava Fibers (*Attalea funifera*): NMR Spectroscopy of Their Lignin, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 11, n°. 5. Brasil, 2000. pg 491-494.
- ⁷⁶. LUNDQUIST, K.; UNGE, S. V.; HAUTEVILLE, M.; NMR Studies of Lignins 7. ¹H NMR Spectroscopic Investigation of the Distribution of Erythro and Threo Forms of β-O-4 Structures in Lignins; *Acta Chemica Scandinavica*, B 40, Dinamarca, 1986. pg. 31-35.
- ⁷⁷. LUNDQUIST, K.; UNGE, S. V.; NMR Studies of Lignins. Examination of Pyridine-d5 Solutions of Acetylated Lignin from Birch and Spruce by ¹H NMR Spectroscopy. *Acta Chemica Scandinavica*, B. 40. Dinamarca, 1986. pg. 791-797.
- ⁷⁸. WANG, J.; MANLEY, J.; FELDMAN, D.; Synthetic Polymer-Lignin Copolymers and Blends, *Prog. Polym. Sci.* Vol. 17. Pergamon Press Ltd, Grã-bretanha. 1992. pg. 612.
- ⁷⁹. SUN, R.; LU, Q.; SUN, X. F.; Physico-Chemical and Thermal Characterization of Lignins from *Caligonum Monogoliacum* and *Tamarix* spp. *Polymer Degradation and Stability*. vol. 72, Elsevier, Reino Unido, 2001. pg. 229-238.
- ⁸⁰. PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO Jr. A. Phase Separation and Rubber Phase Dispersion in PVC/NBR Blends. *Polímeros*, v.16 n°.3, Brasil, 2006. pg.174-181.
- ⁸¹. ROOVERS, J.; *Methods of Experimental Physics – Polymeric Alloys*, Vol. 16. Academic Press. USA, 1980. pg. 306-307.
- ⁸². ELLIS, T. S. Miscibility of Polyamide Blends: Effects of Configuration. *Polymer*, vol 36, n° 20. Elsevier Science Ltd, Holanda, 1995. pg. 3919-3926.
-

-
- ⁸³. MAJUMDAR, R.; PAUL, D. R.; OSHINSKI, A. J. Evolution of Morphology in Compatibilized vs. Uncompatibilized Polyamide Blends. *Polymer* 38 (8). Elsevier Science Ltd. Holanda, 1997. pg. 1787-1808.
- ⁸⁴. PAUL, D. R.; NEWMAN, S. *Polymer Blends*. V.1. Ed. Academic Press. USA, 1978, pg. 501.
- ⁸⁵. GLASSER, W. G. Engineering Plastics from Lignin-Toughening Mechanisms. In *Proceedings of Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Vol. II, França, 1987.
- ⁸⁶. KESEL, C. D.; LEFEVRE, C.; NAGY, J. B.; DAVID, C. Blends of Polycaprolactone with Polyvinylalcohol: DSC, Optical Microscopy and Solid State NMR Study". *Polymer*. Vol. 40. Ed. Elsevier. Holanda, 1999. pg. 1969-1978.
- ⁸⁷. PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKULLA, H.; *Polymer Blends: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Ed. John Wiley & Sons. USA, 1985.
- ⁸⁸. KADLA, J. F.; KUBO, S. Lignin-Based Polymer Blends: Analysis of Intermolecular Interactions in Lignin-Synthetic Polymer Blends. *Composites: Part A*. n°. 35. 2004. pg.395-400.
- ⁸⁹. FELDMAN, D.; BANU, D.; LACASSE, M.; WANG, J; LUCHIAN, C.; Lignin and Its Polyblends, *Journal of Material Science*. Ed. Elsevier. Pure Applied Chemistry. USA, 1995. pg. 1613-1619.
- ⁹⁰. CIOBANU, C. *et al*; Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method. *Industrial Crops and Products* 20 Holanda, 2004 pg. 231-241.
- ⁹¹. FERRAREZI, A. D. M. Estudo do uso de lignina alcalina e lignina kraft como estabilizante térmico e fotoquímico de álcool polivinílico. Dissertação de mestrado, 2001. pg.38.
- ⁹². ALEXY, P.; KOSIKOVA, B.; PODSTRANSKA, G. The Effect of Blending Lignin with Polyethylene and Polypropylene on Physical Properties. *Polymer*. Vol. 41 (13). Ed Elsevier. Holanda, 2000. pg. 4901-4908.
- ⁹³. POUTEAU, C.; DOLE, P.; CATHALA, B.; AVEROUS, L. BOQUILLON, N. Antioxidant Properties of Lignin in Polypropilene. *Polymer Degradation and Stability*. vol. 81. Ed. Elsevier. Reino Unido, 2003. pg. 9-18.
- ⁹⁴. RODRIGUES, C. P.; CANTÃO, M. P.; JANISSEK, P., SCARPA, P. C. N.; MATHIAS; A. L.; RAMOS, L. P.; GOMES, M. A. B. Polyaniline/Lignin Blends: FTIR, MEV and Electrochemical Characterization. *European Polymer Journal*. Vol.38, 11 E. Elsevier. Brasil, 2002. pg. 2213-2217.
- ⁹⁵. SILVA, M. F.; SILVA, C. A.; FOGO, F. C.; PINEDA, E. A. G. ; HECHENLEITNER, A. A. W. Thermal and FTIR Study of Polyvinylpyrrolidone/Lignin Blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 79, Ed. Elsevier. Brasil, 2005. pg. 367-370.
- ⁹⁶. PUCCIARIELLO, R., VILLANI, V., BONINI, C., D'AURIA, M., VETERE, T., *Polymer*. n°. 45. Ed. Elsevier. Holanda, 2004. pg. 4159.
- ⁹⁷. FERNANDES, D.; PINEDA, E. A. G.; JOB, A. E.; RADOVANOVIC. E.; HECHENLEITNER, A. A. W. Thermal and Photochemical Stability Study of Poly(vinyl alcohol)/Modified Lignin Blends. *Polymer Degradation and Stability*. n° 91. Ed. Elsevier, Reino Unido, 2005. pg.1192-1201.
- ⁹⁸. LI, Y.; MLYNÁR, J.; SARKANEN, S.; The First 85% Kraft Lignin-Based Thermoplastics. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. vol. 35. John Wiley and Sons, Inc. USA, 1997. pg. 1900-1901.
- ⁹⁹. PAN, D.; TAI, D.; CHEN, C.; ROBERT, D.; Comparative Studies on Chemical Composition of Wood Components in Recent and Ancient Wood of *Bischofia Polycarpa*. *Holzforschung*, Vol 44. Republica Tcheca, 1990. pg. 7-15.
- ¹⁰⁰. GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; *Studies in Adsorption - Part IV. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids*. *Journal of Chemical Society*. Reino Unido, 1960. pg. 3973.
- ¹⁰¹. SARKANEN, K. V.; CHANG, H. M.; ERICSSON, B., *Tappi*, 50. USA, 1967. pg.572-583.
- ¹⁰². SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions. Ed. John Willey and Sons. USA, 1971. pg. 527-528.
-

-
- ¹⁰³. GONÇALEZ, O. L.; EVORA, M. C.; DINIZ, M. F.; DUTRA, R. C. L.; WIEBECK, H.; SILVA, L. G. A.; Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 1, Brasil - 2002 pg. 60-68.
- ¹⁰⁴. LU, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, G.; YANG, M.; YAN, S.; SHEN, D. Influence of Thermal Processing on the Perfection of Crystals in Polyamide 66 and Polyamide 66/Clay Nanocomposites. *Polymer*, nº 45. Elsevier Science Ltd, Holanda, 2004 .pg. 8999-9009.
- ¹⁰⁵. URBANOVÁ, M.; ŠUBRT, J.; GALÍKOVÁ, A.; POLA, J. IR Laser Ablative Degradation of Poly(ethylene terephthalate): Formation of Insoluble Films with Differently Bonded C=O groups. *Polymer Degradation and Stability*. nº 91. Ed. Elsevier, Reino Unido, 2006. pg. 2318-2323.
- ¹⁰⁶. Rodríguez, A. Y.; Lloret, P. A.; Navarro, A. B. R.; Ramos, J. D. M.; Cardell, C. Thermo-XRD and Differential Scanning Calorimetry to Trace Epitaxial Crystallization in PA6/Montmorillonite Nanocomposites. *Material letters*, Ed Elsevier. Holanda, 2009. In Press.
- ¹⁰⁷. NAVARRO, E.; FRANCO, L.; SUBIRANA, J. A.; PUIGGALI, J. Nylon 65 has a Unique Structure with Two Directions of Hydrogen Bonds. *Macromolecules*. nº 28. American Chemical Society, USA, 1995. pg. 8742-8750.
- ¹⁰⁸. WEI, C.; CHEN, M.; YU, F. Temperature Modulated DSC and DSC Studies on the Origin of Double Melting Peaks in Poly(ether ether ketone) Polymer. Ed Elsevier. Vol. 44. Holanda, 2003. pg. 8185-8193.
- ¹⁰⁹. LIN, D.; CHANG, C.; LEE, C.; CHENG, L., Fine Structure and Crystallinity of Porous Nylon 6,6 Membranes Prepared by Phase Inversion in the Water/Formic Acid/Nylon 6,6 System. *European Polymer Journal* (42); Reino Unido, 2006. pg 356-367.
- ¹¹⁰. Lee, S. S.; Phillips, P. J. Melt Crystallized Polyamide 6.6 and Its Copolymers, Part I. Melting Point – Lamellar Thickness Relations in the Homopolymer. *European Polymer Journal* (43); Reino Unido, 2007. pg 1933-1951.
-

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)