



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA

AMANDA PETRONILHA PEREIRA

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LIGNINA NO ENVELHECIMENTO DE TINTA DE
DEMARCAÇÃO HORIZONTAL VIÁRIA**

BELO HORIZONTE

2018

AMANDA PETRONILHA PEREIRA

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LIGNINA NO ENVELHECIMENTO DE TINTA DE
DEMARCAÇÃO HORIZONTAL VIÁRIA**

Tese apresentada ao programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^ª. Dra Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Co-orientador: Prof. Antônio Ferreira Ávila, PhD.

BELO HORIZONTE

2018

P436i

Pereira, Amanda Petronilha.

Influência da adição de lignina no envelhecimento de tinta de demarcação asfáltica viária [manuscrito] / Amanda Petronilha Pereira. – 2018.

84 f., enc.: il.

Orientador: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Coorientador: Antônio Ferreira Ávila.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 75-84.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Lignina - Teses.
3. Fotodegradação - Teses. 3. Tintas - Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II. Ávila, Antônio Ferreira. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. VI. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

ATA DA CENTÉSIMA SEPTUAGÉSIMA OITAVA DEFESA DE TESE DA ALUNA AMANDA PETRONILHA PEREIRA, REGULARMENTE MATRICULADA NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DA ESCOLA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, REALIZADA NO DIA 05 DE DEZEMBRO DE 2018.

Aos cinco dias do mês de dezembro de 2018, às 14:00 horas, no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais (Auditório Engenharia mecânica), à Av. Antônio Carlos, 6627, Campus Universitário, Pampulha, reuniram-se os professores abaixo relacionados, formando a Comissão Examinadora homologada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, para julgar a defesa de tese da aluna **Amanda Petronilha Pereira**, intitulada: "**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LIGNINA NO ENVELHECIMENTO DAS TINTAS DE DEMARCAÇÃO HORIZONTAL VIÁRIAS**", requisito final para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Mecânica, na área de concentração "Projeto Mecânico". Abrindo a sessão, a Senhora Presidente da Comissão, Prof.^a Vanessa de Freitas Cunha Lins, após dar conhecimento aos presentes o teor das normas regulamentares do trabalho final, passou a palavra à candidata para apresentação de seu trabalho. Seguiu-se a arguição pelos examinadores com a respectiva defesa da candidata. Após a defesa, os membros da Banca Examinadora reuniram-se sem a presença da candidata e do público, para julgamento e expedição do resultado final. Foi atribuída a seguinte indicação: a candidata foi considerada Aprovada, por unanimidade. O resultado final foi comunicado publicamente à candidata pela Senhora Presidente da Comissão. Nada mais havendo a tratar, a Presidente encerrou a reunião e lavrou a presente Ata, que será assinada por todos os membros participantes da Banca Examinadora. Belo Horizonte, 05 de dezembro de 2018.

Vanessa de Freitas Cunha Lins

Prof.^a Vanessa de Freitas Cunha Lins

Orientadora - Departamento de Engenharia Química/ UFMG

Júlio César de Souza

Dr. Júlio César de Souza

Fiat Chrysler Automobiles LATAM

Cláudia Karina Barbosa de Vasconcelos

Prof.^a Cláudia Karina Barbosa de Vasconcelos

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Marcélio Machado Viana

Prof. Marcelo Machado Viana

Instituto de Ciências Exatas/ UFMG

Fernando Cotting

Prof. Fernando Cotting

Escola de Engenharia/ UFMG

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado sabedoria, força, pelo amparo em todos os momentos durante esse doutorado e me por me fazer crer que era possível a conclusão de mais uma etapa em minha vida.

À minha orientadora, Vanessa Lins, por todo aprendizado repassado, pelo apoio incondicional, pelo incentivo e por ter acreditado que perante tantos obstáculos tudo iria dar certo.

Ao professor Antônio Ávila, pela co-orientação, interesse no trabalho e pela boa vontade em ajudar.

À Marina, secretária da pós-graduação da Engenharia Mecânica, por ter sido um anjo na minha vida, sempre disponível e me mostrado as melhores decisões a serem tomadas.

Ao meu esposo Arthur, por compreender minha ausência em muitos momentos, pelos conselhos, incentivo e por abrir mão das suas coisas para viver esses últimos intensos meses de doutorado comigo.

À minha amiga Renata Macedo, que mesmo a distância sempre torceu por mim, não me deixou desistir e por sempre me lembrar que em algum lugar tem alguém que se orgulha de mim e está feliz com mais essa conquista. Sua força e incentivo foram fundamentais para que eu não desistisse.

A todos os meus amigos da Fiat, em especial ao Edi e a Paulinha, pela ajuda na parte experimental e por torcerem por mim.

Aos meus amigos da Faculdade Pitágoras, pelo apoio e por me fazerem acreditar que no final tudo iria dar certo!

Aos colegas da empresa Bema Tintas e Supravia, pela amostra de tinta cedida e pelos testes realizados.

Aos meus pais e irmão, que através das palavras de incentivo e oração incessante, me apoiaram e sempre estiveram comigo me dando suporte durante todo esse tempo de pós-graduação.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão do meu doutorado.

MUITO OBRIGADA!

“There are no secrets to success. It is the result of preparation, hard work, and learning from failure.”

(Colin Powell)

RESUMO

A valorização dos resíduos de biomassa, como a lignina, tem aumentado nos últimos anos em função de sua composição química que permite a conversão de seus macro componentes em uma opção rentável para utilização. Os efeitos da adição de lignina no envelhecimento artificial acelerado com radiação ultravioleta (UV), na viscosidade, densidade, estabilidade na estocagem, tempo de secagem (*no-pick-up-time*), flexibilidade e resistência à abrasão de tinta acrílica de sinalização horizontal viária foram estudados. Foram feitas adições de 0,10%, 0,25%, 0,50% e 1,00% em massa de lignina na tinta acrílica a base de água. A técnica de espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR), juntamente com os ensaios colorimétricos, foram utilizados para avaliar o envelhecimento da tinta acrílica pura e modificada com lignina. Tais análises foram realizadas antes e após exposição das amostras à câmara de envelhecimento *Weather-o-meter* (W.O.) com radiação de lâmpadas fluorescentes de luz de arco de xenônio por 400 h e à câmara UV com radiação da luz 313 UVB por 100 horas. A adição de 1% em massa de lignina na tinta aumentou em 3,4% a viscosidade, aumentou 4,7% da massa específica e 36,3% da resistência à abrasão da tinta. A lignina não causou alterações significativas nos ensaios de flexibilidade, tempo de secagem (*no-pick-up-time*) e estabilidade na estocagem. A intensidade da banda a 1142 cm^{-1} (C-O) diminuiu 40,3% e 22,9% após o envelhecimento da tinta sem adição de lignina em câmara W.O. e UV, respectivamente, indicando uma cisão do grupo éster. Adicionando 0,10%, 0,25% e 1,0% em massa de lignina na tinta, a área relativa do pico de C-O aumenta após envelhecimento em W.O., indicando um efeito benéfico da lignina na resistência à fotodegradação. Houve diminuição da intensidade da área relativa do grupo C-O após o teste de envelhecimento através da radiação UV-B para todas as amostras. Sendo que a tinta modificada com 1% de lignina apresentou o menor decréscimo de 0,36% na área relativa do pico grupo C-O, indicando uma maior resistência à degradação. O fator de proteção obtido nesse trabalho mostra que adição de lignina promove uma proteção contra o amarelamento da tinta de sinalização causado pelo envelhecimento. Os resultados obtidos apresentaram os efeitos benéficos da adição da lignina em tinta de sinalização horizontal viária, sendo esta uma possível aplicação da lignina visando reduzir seu descarte no meio ambiente ou sua incineração como combustível de baixo valor.

Palavras chaves: lignina, envelhecimento artificial, resina acrílica, fotodegradação.

ABSTRACT

The appreciation of biomass residues such as lignin has increased in recent years due to their chemical composition that allows the conversion of their macro components into a cost-effective option for usage. The effect of lignin addition on accelerated artificial aging with ultraviolet (UV) radiation, viscosity, density, storage stability, no-pick-up time, flexibility and abrasion resistance of the acrylic road marking painting was evaluated. Concentrations of 0.10wt.%, 0.25wt.%, 0.5wt.% and 1wt.% of lignin in road marking paint were added. The attenuated total reflectance (FTIR-ATR) infrared spectroscopy technique and the colorimetric assays were used to evaluate the aging of pure and acrylic paint modified with lignin. Those analyses were performed before and after exposing samples to the Weather-o-meter aging chamber (W.O.) with xenon arc fluorescence lamp radiation for 400 h and to the UV chamber with 313 UVB light radiation for 100 hours. Addition of 1% weight of lignin in the paint increased 3.4% of the viscosity, 4.7% of the specific mass and 36.3% in abrasion resistance. Lignin did not cause significant changes in the flexibility, drying-up (no-pick-up-time) and storage stability tests. The band intensity at 1142 cm^{-1} (C-O) decreased 40.3% and 22.9% after aging without addition of lignin in W.O. and UV respectively, indicating a cleavage of ester group. Adding 0.10%, 0.25% and 1.0% weight of lignin in the paint the relative area of the C-O peak increases after aging in W.O. indicating a beneficial effect of lignin on the photodegradation resistance. There was a decrease in the intensity of the relative area of the C-O group after aging test through UV-B radiation for all samples. The modified paint with 1% weight of lignin had the lowest decrease of 0.36% in the relative area of C-O peak indicating a higher photodegradation resistance. The protection factor obtained in this work shows that adding lignin in pavement marking paint promotes a protection against the paint yellowing. The results obtained shows the beneficial effects of the addition of lignin to horizontal signaling paint, which becomes a potential application for lignin, reducing its waste in the environment and its incineration as low value fuel.

Key words: lignin, artificial aging, acrylic resin, photodegradation.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Espectro na região do infravermelho da lignina utilizada.....	52
Gráfico 2: Variação do volume médio de abrasivos (l) em relação a porcentagem de lignina adicionada.....	57
Gráfico 3: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica sem lignina após envelhecimento em câmara de W.O.....	59
Gráfico 4: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica sem lignina após envelhecimento em câmara de UV.....	60
Gráfico 5: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,10% de lignina.....	61
Gráfico 6: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,25% de lignina.....	62
Gráfico 7: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,50% de lignina.....	62
Gráfico 8: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 1,0% m/m de lignina.....	63
Gráfico 9: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,10% m/m de lignina antes e após radiação da luz UVB.....	64
Gráfico 10: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,25% m/m de lignina antes e após radiação da luz UVB.....	65
Gráfico 11: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,5% m/m de lignina antes e após radiação da luz UVB.....	65
Gráfico 12: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 1,0% m/m de lignina antes e após radiação da luz UVB.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas básicas da lignina.....	23
Figura 2: Estrutura química da lignina.	24
Figura 3: Processos existentes para obtenção de lignina.....	26
Figura 4: Fluxograma do processo Kraft de produção de celulose.	28
Figura 5: Potencial de mercado da lignina.	30
Figura 6: Estrutura química do (a) acrilato de butila e (b) acrilato de etila.....	34
Figura 7: Foto-oxidação em polímeros.....	37
Figura 8: Mandril cônico utilizado no ensaio de flexibilidade.....	46
Figura 9: Equipamento ensaio de no-pick-up-time.	47
Figura 10: Abrasímetro.....	48
Figura 11: Escala CIE L*a*b* de cor.....	50
Figura 12: Amostras sem lignina e com 1% de lignina após o ensaio no-pick-up time.....	56
Figura 13: Tinta de demarcação viária após teste de flexibilidade com: (a) 0% m/m de lignina; (b) 0,10% m/m de lignina; (c) 0,25% m/m de lignina; (d) 0,50% m/m de lignina e (e) 1,0% m/m de lignina.	58
Figura 14: Mecanismo de cisão em acrilato.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção mundial de lignina comercial.	27
Tabela 2: Composição da tinta de demarcação asfáltica, cor branca.	42
Tabela 3: Propriedades da lignina.	43
Tabela 4: Bandas do espectro de FTIR observadas na lignina.	53
Tabela 5: Requisitos quantitativos analisados.	55
Tabela 6: Área dos picos das principais ligações presentes no espectro de FTIR antes e após o ensaio de intemperismo.	67
Tabela 7: Área dos picos das principais ligações presentes no espectro de FTIR antes e após exposição á radiação ultravioleta.	67
Tabela 8: Variação dos parâmetros CIELAB em diferentes teores de lignina adicionados na tinta de demarcação viária antes e depois do W.O.	71
Tabela 9: Variação dos parâmetros CIELAB em diferentes teores de lignina adicionados na tinta de demarcação viária antes e depois do envelhecimento em câmara de UV.	72
Tabela 10: Fator de Proteção para diferentes teores de lignina adicionados na tinta demarcação asfáltica.	74

SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATR - Refletância Total Atenuada

CNT - Confederação Nacional do Transporte

DNER - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem

DNIT - Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

ktpa - Quilo toneladas por ano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Tinta de demarcação rodoviária	18
3.1.1 Componentes da tinta de demarcação rodoviária.....	19
3.1.2 Tinta à base de resina acrílica emulsionada em água	21
3.2 Lignina	21
3.2.1 Produção da lignina e impacto ambiental.....	25
3.2.2 Potenciais aplicações da Lignina.....	31
3.3 Resinas acrílicas	34
3.3.1 Fotodegradação da Resina Acrílica	35
3.4 Caracterização dos processos de degradação em polímeros	39
3.5 Ensaio de envelhecimento artificial.....	40
4 METODOLOGIA	42
4.1 Caracterização dos Materiais	42
4.2 Caracterização da tinta aditivada.....	43
4.2.1 Ensaio de viscosidade (consistência)	44
4.2.2 Ensaio de massa específica	44
4.2.3 Ensaio de Flexibilidade	45
4.2.4 Ensaio de Estabilidade na Estocagem	46
4.2.5 Ensaio de Tempo de Secagem (<i>no-pick-up-time</i>).....	46
4.2.6 Ensaio de Resistência à abrasão	47
4.2.7 Ensaio de envelhecimento acelerado	49
4.2.7.1 Resistência ao Intemperismo.....	49
4.2.7.2 Resistência à Luz Ultravioleta.....	49
4.2.8 Ensaio de colorimetria.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Caracterização da lignina (ATR-FTIR).....	52
5.2 Caracterização da tinta aditivada.....	55
5.3 Ensaio de envelhecimento acelerado	59

5.4 Ensaio de colorimetria.....	71
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

A lignina é um dos principais constituintes da biomassa vegetal terrestre, juntamente com os polímeros de carboidratos, celulose e hemicelulose (ABDELAZIZ et.al, 2016). É o segundo biopolímero mais abundante no planeta, sendo a mais importante fonte renovável de compostos aromáticos, e responsável por aproximadamente 30% do carbono orgânico na biosfera (ABDELAZIZ et.al, 2016). A lignina é a única matéria-prima renovável em grande escala que consiste em monômeros aromáticos e é altamente subutilizada (UPTON e KASKO, 2015). Em 2010, apenas cerca de 2% dos 50 milhões de toneladas de lignina isolada dos processos de polpação durante a fabricação de papel foi usada para beneficiamento de novos produtos, enquanto o restante foi queimado como combustível de baixo valor (UPTON e KASKO, 2015).

Segundo Aminzaded et al. (2018), a quantidade de lignina formada anualmente na natureza foi estimada em 70 milhões de toneladas, gerando receita com a sua venda em torno de US\$ 732 milhões em 2015, podendo chegar a mais de US\$ 6,2 bilhões até 2022 (MORGANTI e STOLLER, 2017). As indústrias de celulose e papel contribuem com aproximadamente 50 milhões de toneladas anuais de lignina (lignina Kraft, lignossulfonato, lignina de sódio). Além disso, a lignina também é gerada em grande escala como subproduto da produção de biocombustível (BREBU, 2013; CHEN e WAN, 2017). Segundo Morganti e Stoller (2017), 25 bilhões de toneladas / ano de biomassa de resíduos agrícolas são usados para produzir energia, o que corresponde a 10% da biomassa global. Nos processos tradicionais das indústrias de papel e celulose, a maior parte dos resíduos de lignina é despejada ou queimada como combustível de baixo poder calorífico, o que não só causa o desperdício de recursos, mas também provoca sérios problemas de poluição ambiental (CAO et. al., 2018). Essa subutilização desencadeia o desejo de desenvolver não apenas processos para isolar a lignina da biomassa de forma mais eficiente, mas também para projetar produtos à base de lignina de maior valor comercial e assim realizar a gestão sustentável dos recursos existentes.

A lignina apresenta grande potencial para ser utilizada em diversas aplicações, devido às suas propriedades e por ser um biopolímero abundante. Estudos têm sido realizados para encontrar aplicações de lignina no mercado para diversas áreas como medicina, indústria farmacêutica, indústrias de refratários, reforço em polímeros, compostos, substâncias externas, cosméticos e biopesticidas (CHEN e WAN, 2017; BELGACEM, 2003).

Novas pesquisas sobre o uso de lignina como antioxidante têm emergido e podem levar à diminuição da poluição ambiental, favorecendo outros campos econômicos como as indústrias de papel e celulose e de tintas (WANG, 2017). O uso de lignina para fabricação de produtos de maior valor agregado aumenta o uso sustentável dos recursos naturais e melhora a qualidade ambiental, reduzindo as emissões de gases tóxicos e de efeito estufa. A lignina é uma matéria-prima promissora para obtenção de produtos de alto valor agregado como combustíveis, fármacos, polímeros, dentre outros, substituindo assim fontes fósseis.

Ao longo do tempo, as propriedades químicas das tintas foram melhoradas usando diferentes aditivos com o intuito de inibir a fotodegradação e a degradação térmica. Ao agir como antioxidante, as unidades derivadas da lignina inibem a reação de propagação da oxidação através da doação de hidrogênio, que ocorre principalmente devido à presença de grupos hidroxila fenólicos (AMINZADEH, 2018; PAN, 2006). As condições de síntese da lignina afetam a massa molar e os grupos funcionais, além de influenciarem no potencial antioxidante (ROOPAN, 2017). A lignina é considerada um resíduo sólido e seu uso é predominantemente limitado ao uso como combustível (STEWART, 2008), portanto, novas aplicações da lignina como antioxidante contribuiriam para o crescimento das indústrias de biocombustíveis e papel e celulose, e reduziriam os resíduos industriais. Como discutido por Chen e Wan (2017), a partir da grande variedade de aplicações, a lignina também pode ser aplicada em tintas para uso externo, expostas a condições severas de intemperismo, como radiação, oxigênio, umidade e poluentes. Nesse sentido, a lignina surge como possível aditivo, com forte potencial antioxidante, para aplicação em tintas.

Estudos sobre o efeito anti-amarelamento da lignina no envelhecimento por intempéries de tintas para marcação de pavimentos não são encontrados na literatura, e as pesquisas sobre a estabilidade de resinas acrílicas submetidas a radiação UV-A e UV-B são escassas. No Brasil, segundo o DNIT - Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes (2017) - os custos com manutenção viária são de cerca de US \$ 1,3 bilhão, assim durabilidade e eficiência são requisitos importantes das tintas para marcação de pavimentos. Como as alterações de cor nas tintas de demarcação viária são devidas à fotodegradação de seus constituintes químicos, o estudo das relações das mudanças de cor e as alterações na composição química devido à irradiação são de importância prática. Atualmente no Brasil existem 213.452,81 km de estradas pavimentadas federais com média de três faixas de demarcação. De acordo com a norma ABNT NBR 15405 –

Sinalização Horizontal Viária – Tintas – Procedimentos para execução da demarcação e avaliação, são necessárias 22,92 milhões toneladas de tinta para manutenção de cada faixa de sinalização horizontal viária. Se 1% de lignina for adicionada às tintas de demarcação asfáltica, será possível a redução de aproximadamente 229,25 mil toneladas de resíduo proveniente das indústrias de papel e celulose.

A relevância deste trabalho consiste em realizar uma análise da tinta de sinalização horizontal viária sem lignina e com a adição de 0,10%, 0,25%, 0,5% e 1,0% (m/m), a partir da avaliação das propriedades mecânicas e grau de envelhecimento, permitindo assim avaliar o potencial da lignina e identificar a melhor concentração a ser utilizada. A degradação das tintas de demarcação asfáltica aumenta os custos de manutenção das estradas e contribui para o aumento do número de acidentes rodoviários. Este estudo é também tecnologicamente e economicamente relevante como uma contribuição para encontrar uma aplicação industrial para a lignina fornecida pelas indústrias de papel e celulose e de biocombustíveis, e assim transformar esse biopolímero em um produto rentável.

O presente trabalho investiga o grau de envelhecimento da tinta de sinalização horizontal viária aditivada com lignina através da análise dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras antes e após serem submetidas à radiação ultravioleta (UV) e analisa o fator de proteção contra o envelhecimento obtido a partir da análise colorimétrica. Além disso, foi verificado se as especificações para a tinta de sinalização viária horizontal são mantidas com a adição de lignina. Partiu-se da hipótese de que a adição de lignina na tinta retarda o envelhecimento da mesma, de forma que a lignina absorva a radiação UV e iniba a foto-oxidação da resina acrílica presente na tinta. Além disso, espera-se que a lignina atue como um reforço estrutural, influenciando benéficamente nas propriedades mecânicas. Este trabalho contempla 6 capítulos, incluindo este, a Introdução, seguida da apresentação do objetivo geral e objetivos específicos, que direcionaram todas as etapas do trabalho. No Capítulo 3, será apresentada a pesquisa bibliográfica abordando a tinta de sinalização horizontal, a lignina e a resina acrílica. O Capítulo 4 descreve os materiais, equipamentos e métodos experimentais da pesquisa, com ênfase nas técnicas de avaliação dos requisitos quantitativos e qualitativos da tinta, as técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e colorimetria. No Capítulo 5, serão apresentados as análises e os resultados obtidos, e por fim, no Capítulo 6 será apresentada a conclusão e algumas propostas de continuidade do trabalho.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do envelhecimento acelerado, que simula a incidência da radiação solar, chuva e temperatura, no envelhecimento da tinta de demarcação horizontal viária modificada com diversos teores de lignina.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a concentração ótima de lignina na tinta de demarcação horizontal viária (adição de teores de 0,1% a 1% em massa) considerando a resistência da tinta ao envelhecimento por radiação solar;
- Comparar a tinta com e sem adição de lignina em relação à viscosidade, massa específica, flexibilidade, estabilidade na estocagem, tempo de secagem (*no-pick-up-time*) e resistência à abrasão e verificar se a lignina promove melhoria nas propriedades mecânicas da tinta;
- Estudar o envelhecimento da tinta sem e com adição de lignina em câmaras de UV e de intemperismo com exposição à radiação UV-B e de lâmpada de xenônio, temperatura e umidade;
- Utilizar a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e análise colorimétrica para avaliar a degradação da tinta após envelhecimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tinta de demarcação rodoviária

A sinalização rodoviária horizontal é definida como sendo um conjunto de marcações, símbolos e legendas que são aplicados sobre o pavimento de uma rodovia, e é realizada de acordo com o projeto estabelecido para atender às condições de segurança e de conforto ao usuário da rodovia (DNIT, 2009). A fim de que sejam atendidas tais condições, a sinalização horizontal deve exercer as funções principais de ordenar e canalizar o fluxo de tráfego e suplementar a sinalização vertical. Outro aspecto importante é fornecer ao usuário a delimitação das faixas de rolamento. Variadas cores podem ser utilizadas de acordo com o objetivo desejado, mas as cores básicas empregadas nesse tipo de sinalização são o branco e o amarelo. As marcações são compostas por conjunto de linhas (diagonais, transversais, ou longitudinais), que podem ser contínuas ou não e devem ser passíveis de visibilidade diurna e noturna, para tal são incorporados à tinta elementos de refletorização (DNER, 2000).

Segundo o Departamento Nacional de Estradas de Rodagem (DNER, 2000), a sinalização horizontal apresenta grande vantagem quando comparada aos demais meios, já que transmite informações aos usuários sem que seja necessário desviar a atenção da rodovia. Por outro lado, este subsistema de sinalização apresenta durabilidade comprometida pela ação das condições climáticas e do desgaste gerado pelo tráfego de veículos.

Conforme relatado no Anuário da Confederação Nacional do Transporte (CNT) de 2018, a malha rodoviária federal pavimentada em 2017 era de 213.452,81 km, sendo a maior parte das rodovias pavimentadas de pista simples (92,7%). Para o ano de 2018, foi prevista a pavimentação de mais 44.280,9 km. O relatório da CNT indica ainda que a sinalização, horizontal e vertical, foi o aspecto que mais se deteriorou entre as rodovias federais e estaduais pavimentadas, com 59,2% dos mais de 105 mil km avaliados apresentando problemas nas placas e nas pinturas das faixas laterais e centrais. Essas últimas eram inexistentes em 21,4% dos trechos que foram avaliados. A má sinalização horizontal aumenta o risco de acidentes, pois sem elas o condutor fica sem o posicionamento do que fazer em determinadas situações. De acordo com a norma ABNT NBR 15405 – Sinalização Horizontal Viária – Tintas – Procedimentos para execução da demarcação e avaliação, a largura e espessura média da tinta aplicada no pavimento deve ser de 15000 μm e

400 μm , respectivamente. Considerando a tinta utilizada neste trabalho, seriam necessárias 22,92 milhões de toneladas de tinta para manutenção de cada faixa de sinalização horizontal viária. Se 1% de lignina for adicionada às tintas de demarcação asfáltica, será possível a redução de aproximadamente 229,25 mil toneladas de resíduo proveniente das indústrias de papel e celulose.

De acordo com Moreira e Menegon (2003), os materiais selecionados para a sinalização horizontal podem variar em função do volume de tráfego e do tipo de pavimento. Desta maneira, é comum observar a utilização de materiais termoplásticos, películas ou tintas.

Tinta pode ser caracterizada como uma dispersão, na qual partículas sólidas estão distribuídas em um meio na forma líquida, aquosa ou gel. Este composto, ao ser submetido a um procedimento de radiação UV e agentes de polimerização, é capaz de formar um filme polimérico aderente a determinado substrato. Sua principal função é proteger o material base contra as intempéries do meio ambiente, tais como: umidade, poluição atmosférica, dentre outros (ANGHINETTI, 2012).

3.1.1 Componentes da tinta de demarcação rodoviária

As tintas para demarcação de tráfego possuem as seguintes características: secagem rápida, ação antiderrapante, boa adesão, resistência à abrasão mecânica, lavabilidade, além de inalterabilidade à estocagem (FAZANO, 2002). Sua constituição, assim como a maioria das tintas comerciais utilizadas, é dada essencialmente por resinas, solventes, cargas, aditivos e pigmentos.

A resina é a parte não volátil da tinta, que tem como principal função aglomerar as partículas sólidas de pigmentos e mantê-las unidas entre si e à superfície a ser pintada, a fim de conferir flexibilidade, brilho, secagem, dureza, aderência e resistência à película de tinta (FAZENDA e DINIZ, 2009). Segundo Fazano (2002), as resinas também são conhecidas pelas denominações de ligantes ou suportes, uma vez que são responsáveis pela formação da película de tinta agregando todos os constituintes sólidos da formulação, tais como os pigmentos, aditivos e cargas. As tintas possuem denominação de acordo com as resinas que a constituem, a exemplo das tintas alquídicas, vinílicas, acrílicas, poliuretânicas, epóxi, poliéster, nitrocelulose e borracha clorada (ANGHINETTI, 2012).

Os pigmentos são compostos químicos sólidos e insolúveis ao meio, podendo ser orgânicos ou inorgânicos, com diferentes tonalidades ou até mesmo fluorescentes. Os pigmentos

têm por característica o poder de conferir cobertura à tinta, encobrendo o substrato sob o qual são aplicados. Desta maneira, contribuem para a redução na agressividade de fatores ambientais corrosivos como umidade, radiação e gases corrosivos, proporcionando maior proteção e durabilidade da pintura (BENTLIN, POZEBON e DEPOI, 2009).

Segundo Assis et al. (2009), o poder de cobertura dos pigmentos está associado aos seus elevados índices de refração, onde é observado que pigmentos coloridos normalmente possuem índices de refração com valores superiores a 1,5.

Cargas estão presentes na formulação das tintas de sinalização e são consideradas como pigmentos inertes, que servem para fornecer características como viscosidade, resistência ao atrito, dureza, entre outras (BENTLIN, POZEBON e DEPOI, 2009).

Os aditivos são componentes químicos que visam a melhoria de propriedades específicas das tintas, sendo classificados de acordo com a função que desempenham. São comumente constituídos por fenóis e metais, não ultrapassam 5% da composição total da tinta e podem ser divididos entre os elementos relacionados à cura do material (secantes, catalisadores e anti-pele), aditivos relacionados à reologia (espessantes e anti-escorrimento), compostos que conferem melhores características aplicativas (surfactantes, dispersantes, nivelantes e antiespumantes) e ainda os aditivos que contribuem para a melhoria da preservação da tinta como os biocidas e os estabilizantes de radiação ultravioleta (ROCHA et al., 2009).

Solventes são líquidos com baixo ponto de ebulição e alta volatilidade, com capacidade para dissolver a resina e manter os componentes em uma mistura homogênea, proporcionando a viscosidade adequada para a aplicação do revestimento (NATALENSE, GRAZIANI e KURIYAMA, 2009). De acordo com Fazano (2002), o solvente deve ser incolor ou levemente colorido, estável, anidro, apresentar baixa toxicidade e adequada miscibilidade com a resina, formando soluções homogêneas, com ausência de precipitados sólidos.

Moreira e Menegon (2003) esclarecem que os solventes podem ser classificados em relação à sua estrutura química, como o caso dos aromáticos, oxigenados e parafínicos, ou ainda em função do aspecto técnico que desempenham, podendo ser divididos entre solventes, co-solventes e diluentes.

A formação de um filme uniforme e perfeitamente nivelado está diretamente relacionado ao poder de alastramento da tinta, que é caracterizado e controlado em função da viscosidade e aplicação da tinta. As tintas de demarcação horizontal utilizam principalmente solventes como

xilol, toluol, acetona e metil-etil-cetona (MOREIRA e MENEGON, 2003). Os autores acrescentam ainda que os critérios para seleção do tipo de solvente mais adequado devem levar em consideração as propriedades do composto, bem como os efeitos sobre o ser humano e meio ambiente, respeitando a legislação aplicável.

3.1.2 Tinta à base de resina acrílica emulsionada em água

As imposições legislativas quanto à utilização e emissão de compostos voláteis (*volatile organic compounds* - VOC) tem aumentado a importância das tintas à base de água (HUANG et. al., 2017). As principais vantagens da utilização da água como solvente para resinas acrílicas residem na baixa toxicidade, apresentam baixa agressividade ao meio ambiente, não são inflamáveis e ainda possuem baixa energia de cura (ELREBII, MABROUK e BOUFI, 2014).

As tintas brancas de demarcação rodoviária são geralmente compostos à base de resina acrílica emulsionada em água, formuladas com aditivos, água, dolomita e dióxido de titânio.

De acordo com Moreira e Menegon (2003), características como retenção de cor, resistência às intempéries, boa flexibilidade e resistência química a compostos como óleos e graxas fazem com que as resinas acrílicas sejam amplamente utilizadas em tintas de demarcação horizontal.

3.2 Lignina

A biomassa lignocelulósica possui três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose compreende 30–50% da biomassa, dependendo da espécie da planta, e é um polímero de glicose. Uma porção menor, 20 a 35%, é hemicelulose, que é um heteropolímero contendo principalmente xilose. A lignina representa os 15% a 30% restantes da biomassa, sendo encontrada na lamela média e nas paredes celulares das plantas e tem sua origem a partir da desidrogenação dos álcoois precursores cumarílico, coniferílico e sinapílico (SOUTO, CALADO e PEREIRA, 2013; UPTON E KASKO, 2015). A sua hidrofobicidade permite o transporte de água e outros nutrientes, além de oferecer proteção contra patógenos invasores e insetos (UPTON E KASKO, 2015).

Considerada constituinte integral da parede celular em todas as plantas vasculares, a lignina pode estar presente nas chamadas madeiras duras, *hardwoods*, ou mesmo em *softwoods*, que seriam as madeiras consideradas macias ou nas gramíneas (AMINZADEH et al., 2018; AZADFAR et al., 2015; XIAO, SUN e SUN, 2001; HARBERTSON et al., 2012). A maior fração de lignina é tipicamente encontrada em *softwood*, com uma faixa de 25-32% m/m de matéria seca, enquanto a quantidade presente em *hardwoods* é ligeiramente menor (18-25% m/m) (MUTTURI et al., 2014). A quantidade de lignina é menor ainda quando considera-se palhas e gramínias, e é praticamente ausente em musgos e algas verdes (VANHOLME et al., 2010). As estruturas de lignina e celulose são geralmente separadas em processos de produção de fibras celulósicas por meio de processos Kraft, soda, sulfito ou organólsove, o que gera uma solução aquosa denominada licor residual, constituída por hemiceluloses e lignina dissolvida (AMINZADEH et al., 2018).

Apesar das diferenças em sua estrutura molecular nas diferentes espécies de plantas, a lignina apresenta similaridades em relação à sua composição química, com massa molar que pode variar de 1000 a 20000 (SARKANEN e LUDWING, 1971). Os autores acrescentam que as ligninas isoladas são solúveis em bases aquosas quentes, possuem estabilidade em soluções de ácidos minerais e os compostos aromáticos existentes em sua estrutura molecular são facilmente oxidáveis.

Ao contrário da celulose, que tem uma estrutura única, bem definida e bem conhecida, as ligninas apresentam estruturas tridimensionais amorfas de coloração amarronzada e com uma estrutura molecular complexa e variável, que depende da espécie vegetal, localização, estação do ano, dentre outros (Roopan, 2017). De acordo com o afirmado por Abdelaziz et. al. (2016), a eficácia da lignina é altamente dependente de sua origem, forma de processamento e estrutura química.

Apesar das suas estruturas ainda não serem completamente conhecidas, sabe-se que as ligninas são heterogêneas em relação às reações químicas e ao complexo estrutural, contém vários grupos funcionais como tióis, hidroxila alifática e hidroxila fenólica (WENG, MO e CHAPPLE 2010) e são constituídas por três monolignóis nomeadamente álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, representados na Figura 1 (GOSSELINK, 2011).

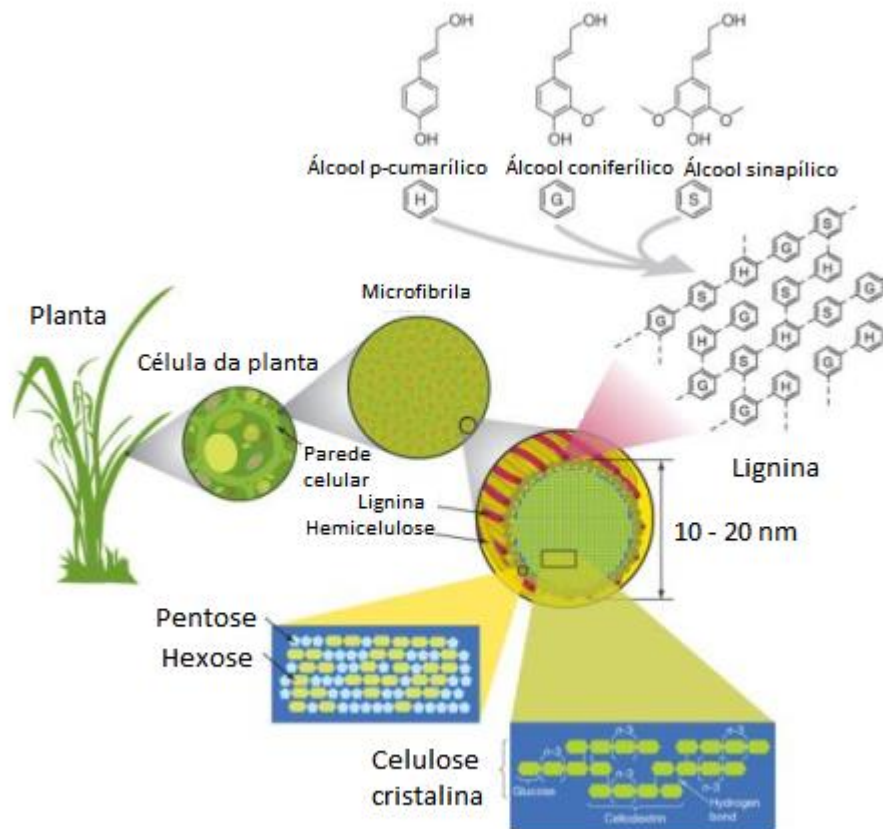


Figura 1: Estruturas básicas da lignina

Fonte: Adaptado de Gosselink (2011)

De acordo com Sarkanen e Ludwing (1971), a classificação das ligninas segue sua composição estrutural. A lignina guaiacil é resultante do mecanismo de polimerização do álcool coniferílico, substância que apresenta mesma denominação das espécies vegetais em que é encontrada, as coníferas. A lignina sinapil tem sua origem no álcool sinapílico, mas pode ainda estar conjugada ao álcool coniferílico formando um copolímero conhecido por lignina guaiacil-sinapil. Este copolímero é tipicamente encontrado em madeiras de folhosas em uma relação de 4:1 a 1:2 unidades monoméricas. Existe ainda a lignina originária das gramíneas como a cana de açúcar, cujas principais diferenças para a lignina de madeira residem na reatividade e grau de polimerização.

Estas estruturas básicas estão ligadas entre si formando redes aromáticas com estruturas complexas, que tem função importante como protetora de polissacarídeos, uma vez que são difíceis de degradar (ABDELAZIZ et al., 2016). A inércia em relação às ações degradantes da

lignina ocorre devido aos anéis aromáticos e à rede polimérica bastante ramificada que apresenta (DE GONZALO et al., 2016). Além das ligações entre monômeros, na estrutura da lignina existe uma grande variedade de grupos funcionais (grupos metoxila, hidroxila, carbonila, éter e éster), que influenciam igualmente nas características, na reatividade e nas suas propriedades (FERNANDES, 2005).

A estrutura química da lignina pode ser assumida como a demonstrada na Figura 2.

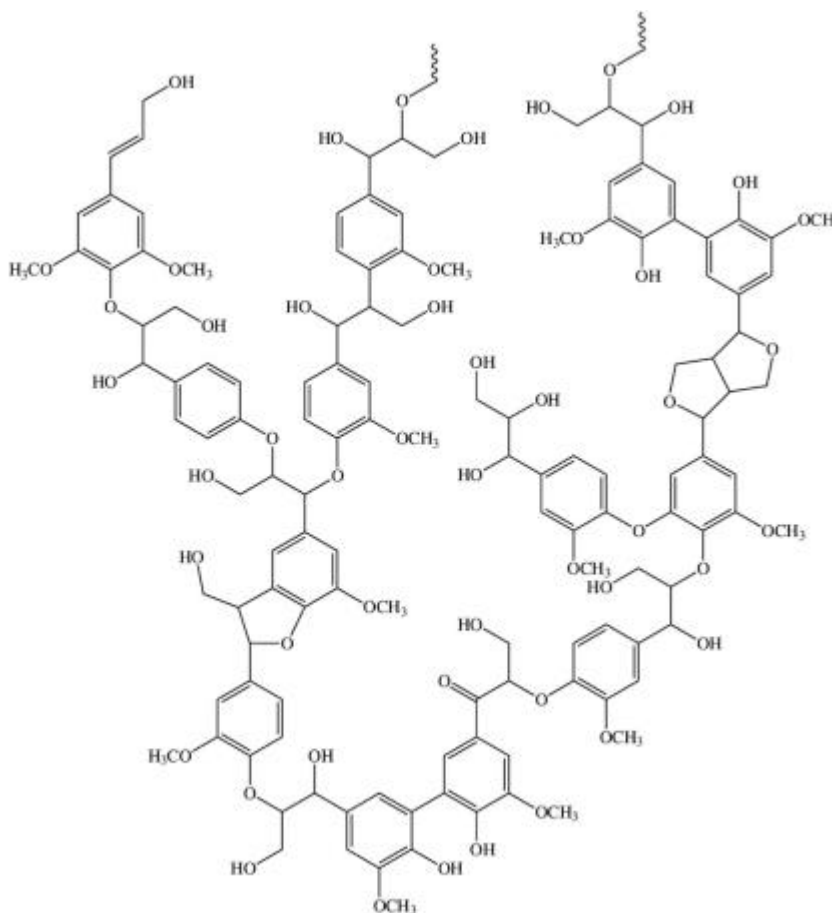


Figura 2: Estrutura química da lignina.

Fonte: Kirschweng et. al. (2017).

Devido à abundância natural da lignina, estudos têm sido feitos com o intuito de encontrar aplicações comerciais em diversas áreas tais como na medicina, indústria farmacêutica, cosmética, reforço em borrachas, espumas, plásticos, compósitos, tintas para uso externo, cosméticos, biopesticidas e como agente antioxidante (LIU et al, 2017; KAI et al., 2016;

BELGACEM, BLAYO e GANDINI, 2003; BATISTA et al., 2018; CHEN e WAN, 2017; GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al., 2017; QIAN et al., 2017; KÜHNEL, SAAKE e LEHNEN, 2017; LUO, CAO e MCDONALD, 2017).

3.2.1 Produção da lignina e impacto ambiental

A quantidade de lignina formada anualmente na natureza foi estimada em 70 milhões de toneladas, de acordo com os estudos de Aminzadeh et al. (2018) e García, Spigno e Labidi (2017). A indústria mundial de papel e celulose produz anualmente 50 milhões de toneladas de lignina Kraft, lignosulfonato e soda lignina na forma de resíduos (BREBU, TAMMINEN e SPIRIDON, 2013; CHEN e WAN, 2017). Embora a celulose e a lignina tenham sido produzidas em grande escala, a lignina tem sido considerada um resíduo ou co-produto de baixo valor que tem potencial para ser usado na medicina, na indústria alimentícia, petroquímica, como aditivo em polímeros, como por exemplo, nas tintas para demarcação rodoviária (STEWART, 2008; KIRSCHWENG et. al., 2017). Levando-se em consideração que a produção brasileira de celulose e papel é expressiva e que a lignina é liberada nos processos de polpação, a quantidade de lignina obtida também é significativa.

Atualmente, existem quatro tipos de processos industriais utilizados para isolar a lignina pura, os quais podem ser divididos em duas categorias com base na presença de enxofre. As ligninas isoladas dos processos sulfito e Kraft contêm enxofre, enquanto as ligninas isoladas do processo de polpação soda e organossolve não contêm enxofre (STRASSBERGER, TANASE, ROTHENBERG, 2014). O fluxograma apresentado na Figura 3 resume os processos existentes para obtenção de lignina e suas respectivas condições de processo.

Os processos explicitados na Figura 3 englobam todos os possíveis processos para a produção de lignina mundialmente. Para cada tipo de processo existente, a quantidade de lignina resultante é variável, assim como a localização dos potenciais produtores. Esse fato ocasiona na obtenção de lignina com a estrutura final, pureza e propriedades diferentes, já que os procedimentos de polpação (deslignificação), extração e matéria-prima influenciam nas características da lignina obtida (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

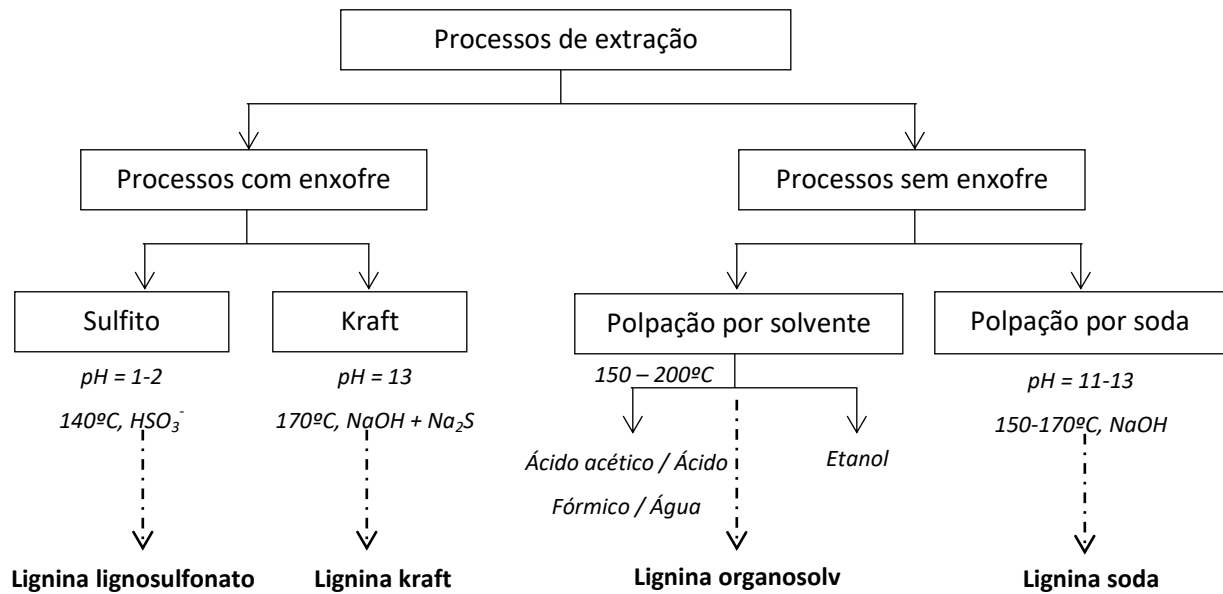


Figura 3: Processos existentes para obtenção de lignina.
Fonte: LAURICHESSE e AVÉROUS(2014) , adaptado.

De acordo com a Tabela 1, o processo de sulfito (lignosulfonatos) é o que produz maior quantidade de lignina por ano, atingindo aproximadamente 1000 quilo toneladas. A polpação com sulfito é um processo que utiliza uma solução aquosa aquecida de um sulfito ou sal bissulfito com neutralizações como sódio, amônio, magnésio ou cálcio (LORA, 2008). A reação definidora na deslignificação pelo processo de sulfito é a sulfonação da cadeia alifática de lignina, que ocorre em diferentes locais dependendo do pH da solução de polpa e é feita por íons HSO_3^- e SO_3^{2-} (UPTON e KASKO, 2015 e JUAN e HUAIYU, 2008). Depois de reagir, os polieletrólitos aniônicos (lignossulfonatos), agora solúveis em água, podem ser dissolvidos no licor de polpa aquoso juntamente com hemicelulose. Para isolar a lignina desta mistura aquosa, devem ser utilizadas outras técnicas, tais como precipitação, ultrafiltração, destruição química de açúcares ou fermentação alcoólica de açúcares, seguida da destilação do produto resultante (UPTON e KASKO, 2015).

A Tabela 1 apresenta a estimativa da produção mundial de lignina, em quilo toneladas por ano (ktpa), para cada tipo de processo industrial existente.

Tabela 1: Produção mundial de lignina comercial.

Processo	Escala (ktpa)	Fornecedores
Sulfito (lignosulfonatos)	~1000	Borregaard LignoTech (mundial) Tember (FR, US) Domjo Frabiker (SE) La Rochette Venizel (FR) NipponPaper chemicals (JP)
Kraft	97	Meadwestvaco (US) Domtar (US) Suzano Papel e Celulose (BR) ^a
Soda	5–10	GreenValue (SWI)
Organosolv	~3	CIMV (FR) Lignol innovations (CAN) DECHEMA/Fraunhofer (DE) Dedini (BR)

^aPlanta de produção de lignina estimada para entrar em operação em 2019.

Fonte: UPTON E KASKO (2016) – adaptada.

Já o processo Kraft, ou polpação Kraft, consiste em atuar sobre a madeira a partir da adição de uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio e aquecê-la entre 150 e 180°C, obtendo-se como resultado a dissolução da lignina e a liberação das fibras (UPTON e KASKO, 2015). As fibras celulósicas formam uma pasta marrom que segue para uma série de processos e reações químicas, responsáveis por depurar, lavar e branquear essa polpa até a alvura desejada. Uma pequena porção da lignina resultante no licor preto (35 a 45 %) é sulfatada, mas a maioria da lignina remanescente é livre de sulfato permitindo o isolamento da lignina através da acidificação e precipitação (UPTON e KASKO, 2015; LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014). De acordo com a Tabela 1, este processo é o mais utilizado para a produção de polpa celulósica no Brasil e é ilustrado na Figura 4.

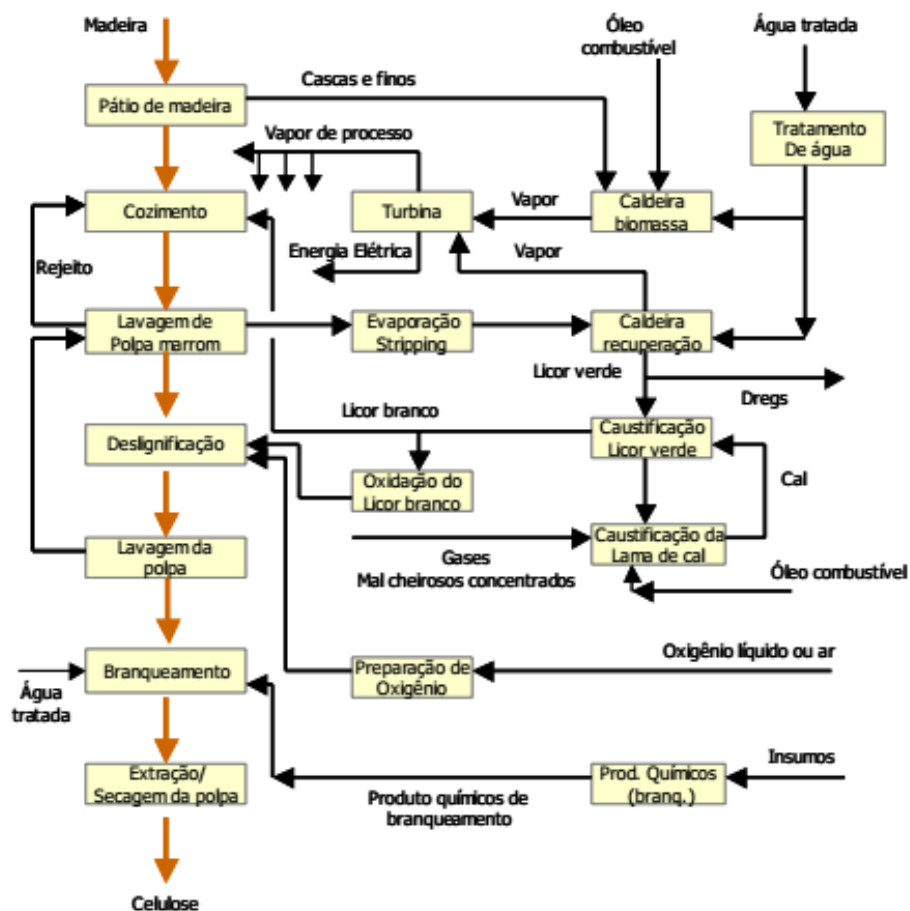
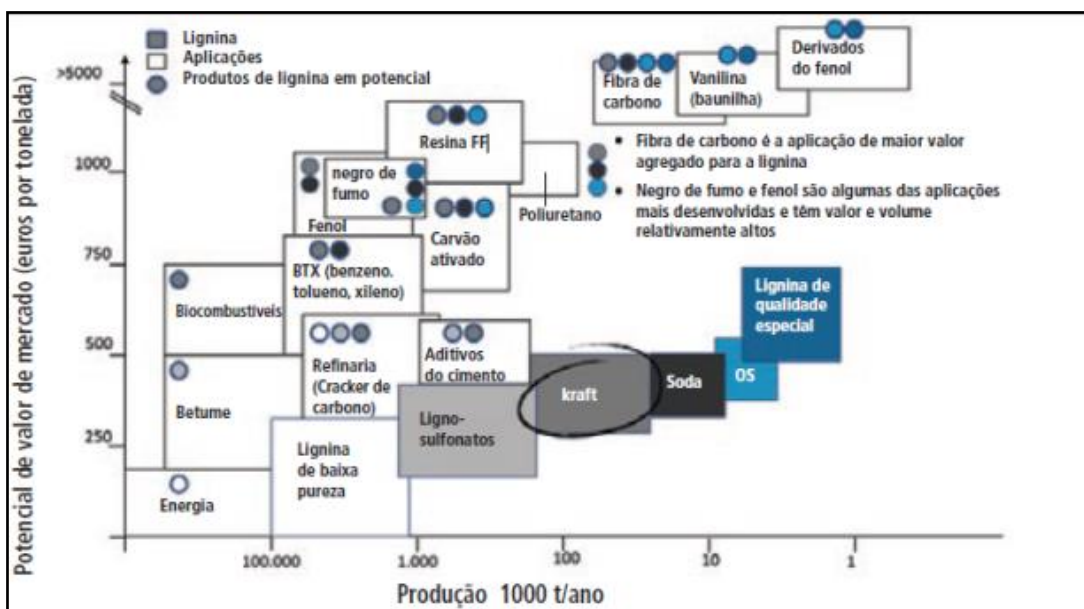


Figura 4: Fluxograma do processo Kraft de produção de celulose.
Fonte: LOPES (2018).

O processo de polpação com soda é normalmente utilizado para fontes de biomassa não baseadas em madeira, por exemplo, cana-de-açúcar, palha e linho (UPTON e KASKO, 2015; LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014). Durante este processo, a fibra é adicionada a uma solução aquosa de hidróxido de sódio e é aquecida a aproximadamente 160°C. Os fragmentos de lignina resultantes são solúveis em água e podem ser facilmente isolados do licor preto através da técnica de precipitação, uma vez que a solução é acidificada. A lignina isolada neste método tem uma pureza maior que a obtida pelo processo sulfito, mas possui massa molar menor (UPTON e KASKO, 2015). Um exemplo dessa abordagem foi desenvolvido pela Granit SA Company (Green Value SA - Suíça), citada na Tabela 1, como um método específico para a precipitação da lignina do licor preto, ajustando o valor do pH com os ácidos minerais (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

No processo de polpação Organossolve, a mistura de solventes orgânicos e água é utilizada na etapa de cozimento. Os solventes mais comuns utilizados são: ácido acético, ácido fórmico, etanol, e ácidos peroxiorgânicos (XU et al., 2006). Neste processo, a lignina é separada por solubilização, o que permite obter uma lignina menos modificada. A lignina Organosolv é usada para preencher as formulações de tintas e vernizes e pode ser utilizada nas mesmas aplicações das ligninas obtidas pelo método Kraft e por polpação soda (BELGACEM, BLAYO E GANDINI, 2003). A lignina Organosolv possui a menor massa molar, maior homogeneidade e maior alto grau de pureza quando comparada a lignina obtida nos outros processos já citados (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014). As empresas Lignol© e CIMV Company, citadas na Tabela 1, utilizam o processo Organosolv baseado em polpa de etanol / água e uma mistura aquosa de ácido fórmico e ácido acético, respectivamente (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

Atualmente, a lignina representa 30% de todo o carbono orgânico não fóssil na Terra. Sua disponibilidade ultrapassa 300 bilhões de toneladas, aumentando anualmente em cerca de 20 bilhões de toneladas. A indústria de celulose e papel estimou que 50 milhões de toneladas de lignina foram extraídas em 2010, mas apenas 2% foram comercializados para a formulação de dispersantes, adesivos e surfactantes ou como antioxidantes em plásticos e borrachas (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014). Dessa forma, o desafio é explorar o potencial desse recurso renovável, produzindo moléculas funcionais valiosas para a química. A Figura 5 apresenta o potencial de aplicação da lignina e seu valor estimado de mercado.



Nota: OS = Solvente orgânico lignina (Organosolv).

Figura 5: Potencial de mercado da lignina.

Fonte: GOSSELINK (2011) – adaptado.

Fernandes (2005) relatou que a queima da lignina tem sido uma alternativa das indústrias de papel e celulose para o aproveitamento energético dos resíduos de polpação. Contudo, a lignina pode ser separada por um processo de precipitação e reaproveitada como insumo para diversos produtos. Segundo Souto, Calado e Pereira (2015), a lignina é um material de baixo custo, obtida de fontes renováveis abundantes e com potencial de obtenção em biorrefinarias devido aos derivados de biomassa, tais como a lignocelulose. Com o possível esgotamento das reservas fósseis, a biomassa lignocelulósica tem se tornado um importante agente na produção sustentável de combustíveis e insumos químicos (ZAKZESKI et. al., 2010).

Portanto, é necessário promover a valorização da lignina através do avanço tecnológico para a realização da gestão sustentável dos recursos ambientais e assim minimizar os impactos oriundos principalmente do excesso de lignina resultante dos processos industriais. Por meio de novas tecnologias para a aplicação de lignina, uma gama de produtos químicos de valor agregado pode ser produzida, como etilbenzeno (intermediário importante para síntese orgânica) (REGMI et. al., 2018), guaiacol (fabricação de resina fenólica) (STEIN et. al., 2015), vanilina (importante perfume e intermediário farmacêutico) (RINALDI et. al., 2016), e materiais de carbono (supercapacitor e catalisador) (ZHANG et al., 2017).

3.2.2 Potenciais aplicações da Lignina

A lignina é comumente encontrada em efluentes do processo de fabricação de papel e resíduos agrícolas, e é utilizada principalmente em aplicações de baixo valor, tais como combustão para geração de vapor e eletricidade *in loco* e o restante é isolado para outros fins (Abdelaziz et al., 2016; CAO et al., 2018). Atualmente, a lignina possui diversas aplicações e o mercado desse biopolímero está crescendo lentamente (Abdelaziz et al., 2016). A lignina apresenta grande potencial na produção de produtos de alto valor agregado por possuir uma estrutura química única e propriedades de interesse industrial, como resistência à absorção de raios ultravioleta (UV), alta rigidez e propriedades antioxidantes, (BEISL, MILTNER e FRIEDL, 2017). Recentemente, produtos inovadores têm sido derivados da lignina, incluindo olegel e nano partícula antioxidante/antimicrobiana (Borrero-López et al., 2018; Yang et al., 2018b). A lignina pode ser aplicada em nano escala em diversas áreas, com as seguintes aplicações: administração de fármacos, para melhorar a barreira UV, antibacteriana, propriedades antioxidantes, anticancerígenas, antibióticas e reforço de polímeros (QIAN et al., 2014; GILCA e POPA, 2013; LU et al., 2012; YANG, KENNY e PUGLIA, 2015). As nanopartículas de lignina aumentam o desempenho mecânico, a estabilidade térmica e as propriedades de barreira dos compósitos resultantes (NAIR et al., 2014).

A lignina também possui potencial para adsorver íons de metais pesados, atuando como potencial adsorvente para a purificação de efluentes. A capacidade de adsorção da lignina de elementos como cromo, cádmio, chumbo, zinco, níquel, mercúrio e cobalto para purificação de águas residuais tem sido estudada e tem apresentado resultados satisfatórios (DUVAL e LAWOKO, 2014). Em termos de produção de compostos químicos, a vanilina é um produto de nicho notável, resultante do tratamento da lignina. É produzida a partir de lignina presente na *softwood*, que é rica em unidades de guaiacil, através do processo químico oxidativo alcalino (ABDELAZIZ et al., 2016). Hoje apenas 20% da vanilina no mercado é produzida a partir da lignina e outros 80% são produzidos a partir do petróleo bruto (HODÁSOVÁ et al., 2015).

Estudos recentes mostram a crescente utilização da lignina em possíveis aplicações em polímeros (KIRSCHWENG et al., 2017), podendo ser utilizada como polioli para síntese de poliuretano e poliéster, em fenol-formaldeído e resinas epóxi fenólicas e adicionada em poliolefinas, polímeros vinílicos, mas com mais sucesso em poliésteres (CHUNG e WASHBURN, 2013; KUN e PUKÁNSZKY, 2017). A lignina geralmente atua como

estabilizador de raios ultravioletas ou estabilizador de termo oxidação quando é misturada com polietileno, poliestireno, polipropileno ou borracha natural (HODÁSOVÁ et al, 2015). De acordo com Guo, Zhang e Shan (2008), a presença de grupos hidroxila fenólicos em sua estrutura possibilita a formação de quelantes de íons metálicos, eliminação de radicais livres e efeito estabilizador em polímeros. Os autores (Guo, Zhang, Shan, 2008) acrescentam que, utilizando a capacidade de eliminação de radicais dos grupos OH fenólicos da lignina, a literatura exhibe um número considerável de tentativas realizadas para utilizá-la como estabilizador para a proteção de polímeros contra a oxidação. A maioria das tentativas comprovou que a lignina possui efeito antioxidante.

Hussin et al. (2014) comprovaram a propriedade antioxidante da lignina com diferentes tratamentos químicos. Núñez-Flores et al. (2013) reforçaram polímero de gelatina com lignina e relataram a forte propriedade antioxidante do biocompósito de gelatina / lignina. Liu et al. (2014) desenvolveram filmes poliméricos transparentes visíveis e absorvedores de luz ultravioleta (UV) com adição de lignina, e obtiveram um copolímero com boa resistência química, melhores propriedades térmicas e mecânicas, além de excelente capacidade de absorção na região de radiação de luz UV. Shankar, Reddy e Rhim (2015) exploraram a lignina como agente de reforço para o desenvolvimento de filmes biocompósitos ágar / lignina. Os resultados sugerem que as películas de ágar / lignina têm potencial para serem utilizadas como material de embalagem de alimentos com barreira UV para manter a segurança alimentar e prolongar o prazo de validade dos alimentos embalados. Batista et. al. (2018) relataram que a adição de lignina ao ligante asfáltico é benéfica, considerando o desempenho e aumenta a vida útil do pavimento. Ligantes asfálticos modificados com lignina apresentaram maior resistência às altas temperaturas e maior resistência ao craqueamento térmico a baixas temperaturas, demonstrando também um desempenho superior em relação à degradação fotoquímica quando comparada aos ligantes convencionais (BATISTA et. al., 2018). Os trabalhos citados endossam os resultados obtidos nesse trabalho acerca do potencial antioxidante da lignina, porém aplicado em tintas acrílicas.

A capacidade que a lignina possui de absorver a luz UV é atribuída à existência de abundância de grupos cromóforos, incluindo o álcool cinâmico, grupos de cinamaldeído e grupos carbonila, através dos quais a radiação solar no comprimento de onda da região ultravioleta de UV-A e UV-B são absorvidos de forma eficiente (LIU et al., 2014). Por outro lado, nenhuma absorção pela resina acrílica pura nesta região foi observada (LIU et al.,

2014). Assim, a lignina é considerada uma promissora biomassa que pode oferecer um potencial absorvedor de UV quando adicionada à recobrimentos acrílicos poliméricos.

As reações de oxidação tipicamente seguem dois passos principais incluindo a iniciação, onde os radicais livres são produzidos através de uma reação em cadeia na etapa de propagação que envolve uma série de moléculas, e termina quando dois radicais livres interagem um com o outro (AZADFAR et al., 2015). O estudo de Brocca et. al. (2002) chama a atenção para o possível perigo à saúde e ao meio ambiente representado pelos antioxidantes fenólicos tradicionais. Como consequência, vários estudos têm se dedicado para o uso de antioxidantes naturais como potenciais estabilizadores para polímeros. O grande número de antioxidantes naturais traz possibilidades de utilização para regular a mais ampla variedade de processos químicos existentes, sendo o risco da formação de subprodutos prejudiciais muito menor durante o seu uso do que no caso dos antioxidantes fenólicos sintéticos (KIRSCHWENG et al., 2017).

Quando atuam como um antioxidante, unidades derivadas de lignina têm a habilidade de inibir a reação de oxidação por meio de doação de hidrogênio para radicais livres, que ocorre principalmente devido à presença de grupos hidroxila fenólicos, estabilizando os radicais livres do tipo peróxido (PAN et al., 2006). Compostos de lignina que contêm mais grupos hidroxila fenólicos e menos grupos hidroxila alifáticos tem massa molar baixa e polidispersividade estreita, e são referidos como tendo atividade antioxidante mais elevada (AZAFAR et al., 2015; ROOPAN, 2017). De acordo com Salla, Pandey e Srinivas (2012), a lignina pode atuar inibindo a degradação de resinas acrílicas como oxidações no carbono terciário e na cadeia lateral do éster que podem gerar produtos insaturados e múltiplos radicais, reações estas que podem ser desativadas pela lignina através da doação de hidrogênio.

As características antioxidantes e estabilizadoras da lignina foram estudadas em vários polímeros, mas principalmente em polietileno - PE (PUCCIARIELLO et al., 2004; SADEGHIFAR e ARGYROPOULOS, 2015), polipropileno – PP (PUCCIARIELLO, 2004, CHODAK BREZNY e RYCHLA, 1986; CHEN et al., 2016), poliácido láctico - PLA (GORDOBIL et al., 2014; GORDOBIL et al., 2015), poli 3-hidroxi-butirato – PHB (ORLANDI et al., 2012), Policaprolactona - PCL (PUCCIARIELLO et al., 2010) e em borracha natural (KOSÍKOVA et al., 2007; GREGOROVÁ, KOŠÍKOVÁ e MORAVČÍK 2006).

3.3 Resinas acrílicas

Os polímeros à base de ésteres acrílicos e metacrílicos são amplamente utilizados na formulação de tintas, revestimentos de superfície e adesivos devido às suas boas características de formação de filme, propriedades mecânicas, clareza óptica e estabilidade (SPATHIS et al, 2003). As resinas acrílicas têm boa adesão aos substratos, são repelentes à água, apresentando estabilidade ambiental adequada (Chiantore, 2000).

De acordo com Monteiro (2007), as resinas acrílicas são resultado da esterificação dos ácidos acrílicos e metacrílicos que, após a reação de polimerização, formam uma ampla gama de resinas termoplásticas ou termorrígidas. O autor esclarece que esses tipos de resina podem ser fabricadas pelos processos de emulsão ou dispersão aquosa, embora ainda são largamente utilizados os processos de produção por solvente não aquoso.

A resina acrílica é hoje amplamente utilizada como tinta de revestimento em várias áreas devido às suas excelentes propriedades inerentes, incluindo brilho, transparência e resistência ao intemperismo (Zhou et al., 2008). No entanto, ainda não é considerada como sendo uma tinta de revestimento especial, devido a várias desvantagens, incluindo baixa resistência térmica e baixa eficiência como barreira à luz UV (LIU et al., 2014). A resina acrílica é um dos principais componentes presentes na tinta utilizada, tendo como seus principais compostos o acrilato de butila e etila. As estruturas químicas desses compostos estão representadas na Figura 6.

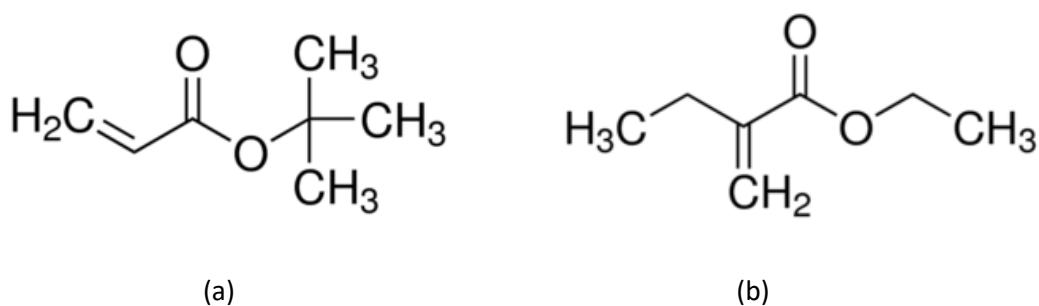


Figura 6: Estrutura química do (a) acrilato de butila e (b) acrilato de etila.

A intenção da introdução da lignina em revestimentos acrílicos é melhorar as propriedades mecânicas, termoestabilidade e barreira à luz UV. Espera-se que a combinação das

excelentes propriedades da resina acrílica, associadas ao caráter absorvedor de luz da lignina possa dotar o copolímero formado de melhores propriedades mecânicas e que possa ser usado como um revestimento especial para absorver a luz solar, retardando o envelhecimento da tinta e, conseqüentemente, aumentando seu tempo de vida útil.

3.3.1 Fotodegradação da Resina Acrílica

A durabilidade de uma tinta pode ser definida através da capacidade em resistir às condições ambientais adversas (LAMBOURNE, 1987). O processo de degradação propicia alterações em diversas características da tinta, tais como mudanças na resistência química, redução do brilho, alteração de tonalidade, formação de trincas e fissuras, bem como alteração de diversas outras propriedades mecânicas (WICKS; JONES; PAPPAS, 1999). A foto-oxidação e a hidrólise são processos fotoquímicos capazes de gerar degradação do filme curado diante de fatores ambientais como radiação solar, umidade e temperatura. A temperatura é um fator que tende a acelerar o surgimento de trincas e fissuras visto que promove uma variação no volume específico do filme em relação ao substrato (WICKS; JONES; PAPPAS, 1999).

A radiação solar fornece ao ambiente terrestre um amplo espectro eletromagnético que, associada à presença de elementos como água e oxigênio, potencializa a ocorrência de degradação oxidativa em matrizes poliméricas. As radiações ultravioletas UVB são fortemente absorvidas pela camada de ozônio, sendo que proporções em torno de 6% são capazes de ultrapassar essa barreira e atingir a superfície terrestre. As reações desencadeadas em presença de radiação ultravioleta são suficientes para provocar rupturas na cadeia polimérica promovendo a fragilização das propriedades do polímero (VALET, 1997).

Os materiais poliméricos são irradiados pela luz UV não apenas ao ar livre pela exposição à luz solar, mas também em ambientes fechados pela exposição à luz fluorescente. A maioria dos materiais poliméricos possui um grupo cromóforo em sua estrutura; portanto, várias reações químicas dentro dos materiais poliméricos são induzidas pela irradiação UV. Os revestimentos para utilização no ambiente atmosférico estão sujeitos a condições meteorológicas especialmente adversas, como, por exemplo, luz ultravioleta, oxigênio, umidade e poluentes. A absorção de luz UV pelo esqueleto do polímero leva a reações fotoquímicas primárias ocasionando a uma

degradação foto-oxidativa do polímero, produzindo radicais livres que são particularmente prejudiciais (CAKÍK et. al., 2012).

Existem três intervalos de comprimento de onda: UV-C (100-280 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-A (315-400 nm) no espectro ultravioleta (UV) (DIAS et al., 2018). O ozônio reduz drasticamente a penetração da radiação com comprimentos de onda menores que 320 nm e excluem completamente aqueles abaixo de 290 nm, de forma que apenas os raios UV-B e UV-A alcançam a superfície da Terra. A radiação UV-B é responsável por aproximadamente 5% da energia total do espectro ultravioleta que atinge a superfície da Terra, e a radiação UV-A é responsável pelos 95% restantes (DIAS et al., 2018). A câmara de lâmpada oculta do *Weather-o-meter* reproduz o espectro de radiação solar no ultravioleta (UV) visível e infravermelho (IR), de 340 nm a 800 nm usando lâmpadas de arco de xenônio, portanto, fornece a melhor correlação com exposições naturais ao ar livre para a maioria das aplicações.

As características provenientes das intempéries naturais, tais como luz ultravioleta, temperatura e umidade, devem ser consideradas para se desenvolver um bom protocolo para estudos de envelhecimento em ambientes externos (MELO et al., 1999; PINTUS e SCHREINER, 2011). A luz ultravioleta apresenta diferentes níveis de agressividade aos polímeros de acordo com a região de comprimento de onda aos quais estes são expostos. Tomando-se a região do espectro do ultravioleta mais próxima à luz visível, conhecida como UV-A (400 a 315 nm), tem-se que normalmente é considerada inofensiva a acrílicos, enquanto que a faixa do UV-B (315 a 280 nm) pode causar descoloração, craqueamento e outros danos a compostos de acrilatos. Por fim, a região reconhecida por UV-C (280 a 100 nm) possui ação suficiente para causar cisões de cadeia e reticulação da estrutura química dos polímeros, no entanto, a radiação UV-C é completamente absorvida pela atmosfera (PINTUS e SCHREINER, 2011).

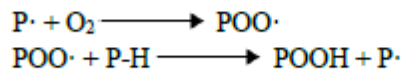
De acordo com estudos de Wicks, Jones e Pappas (1999), a foto-oxidação de polímeros começa em um processo chamado de iniciação, onde há alteração na energia vibracional das moléculas levando a um estado de alta energia. Em seguida, ocorre a produção de radicais livres através da ruptura homolítica de ligações. Esses radicais reagem com o oxigênio formando produtos como peróxidos e hidroperóxidos. Posteriormente, esses produtos se dissociam e formam radicais alcóxi (RO·) e hidróxi (HO·) altamente reativos com hidrogênio, que então promovem a degradação do polímero. Motta, Silkunas e Júnior (2002) esclareceram que átomos ligados a carbonos terciários são mais propensos à abstração do hidrogênio do que aqueles

ligados a carbonos primário e secundário, o que pode ser explicado pela maior susceptibilidade das reações em carbonos das extremidades das cadeias poliméricas. A Figura 7 apresenta um esquema da sequência da degradação foto-oxidativa em polímeros.

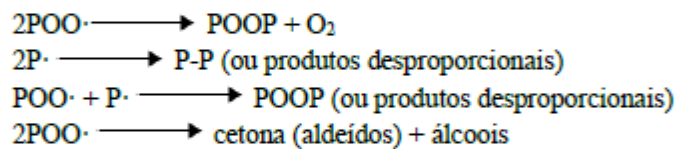
Iniciação:



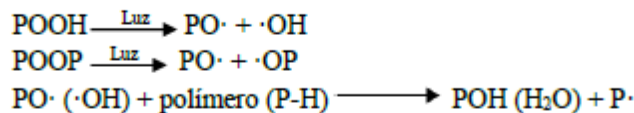
Propagação:



Terminação da cadeia:



Autocatálise:



Cisão do polímero:

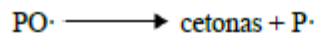


Figura 7: Foto-oxidação em polímeros.

Fonte: WICKS ET. AL. (2007)

Os ligantes acrílicos são propensos à foto-oxidação por duas vias: (i) reações de cisão da cadeia ou (ii) *crosslink* (LEARNER, 2002; MELO, 1999; WHITMORE, 1995). Chiantore e Lazzari (2001) detectaram uma reticulação rápida e extensa em combinação com alguma fragmentação de acrílicos caracterizada por grupos éster longos como grupos n-butila, devido à oxidação favorecida no carbono terciário do grupo butila. Forsthuber e Grull (2010) relataram que a cisão da cadeia principal é bastante apropriada para os monômeros de metacrilato da macromolécula, enquanto o *crosslink* ocorreu primariamente no acrilato de etila e butila do ligante presente no revestimento. Quando os grupos laterais alquílicos são curtos, as cisões de cadeia prevalecem sobre as reações de *crosslink* (CHIANTORE, TROSSARELLI e LAZZARI, 2000). As cadeias poliméricas acima de sua temperatura de transição vítrea superficial seriam preferencialmente submetidas à *crosslink* (PINTUS e SCHREINER, 2011). Devido ao hidrogênio

lábil localizado em carbonos terciários de unidades acrílicas ou no grupo éster lateral, a resina acrílica sofre processo de oxidação (CAKIK et. al, 2012). Além disso, como consequência da fotodegradação, os polímeros acrílicos podem sofrer amarelamento devido à formação de sistemas de ligações duplas conjugadas.

No presente trabalho, a tinta de sinalização viária sem a adição de lignina, apresentou uma redução de 40,20% da intensidade do pico a aproximadamente 1142 cm^{-1} , atribuída ao C-O dos ésteres, após envelhecimento na câmara de *Weather-O-meter* e 22,94% após exposição na câmara UV, indicando assim que ocorreu uma reação de cisão da cadeia na resina acrílica presente na tinta.

Vários polímeros sensíveis à radiação UV sofrem reações químicas com o grupo cromóforo presente em sua estrutura. Sob irradiação de luz ($\lambda > 295\text{ nm}$), as resinas acrílicas não absorvem luz UV, e a degradação é inicialmente devida à presença de impurezas cromóforas capazes de absorver a luz UV e propagar a oxidação (COLIN, 2015). Estes grupos cromóforos podem estar presentes em baixas concentrações nos polímeros, mas em quantidade suficiente para absorver luz e iniciar o processo de degradação, ainda que seja difícil sua detecção por métodos convencionais de análise. Pintus et al. (2016) estudaram o envelhecimento acelerado por UV de tintas acrílicas, alquídicas e de acetato de vinila e o efeito de pigmentos inorgânicos na degradação. O dióxido de titânio representa o pigmento inorgânico mais estudado na literatura, o qual proporciona um aumento na durabilidade da tinta acrílica (PINTUS, WEI e SCHREINER, 2016).

Cakik et. al (2012) estudaram a formação de espécies foto-oxidativas monitorando as mudanças nos espectros de FTIR e as mudanças de cor em uma tinta com resina alquídica. Na presença de radiação UV, a tinta sofreu fotodegradação com mudança gradual de sua tonalidade, sendo esse processo associado ao aumento do teor de hidroxila e à ampliação da absorção de energia na região espectral característica de grupos carbonila. A alteração de cor correlaciona-se com a fotodegradação de tinta pelo aumento relativo da concentração de grupos carbonila e hidroxila determinados por medições de FTIR (CAKIK et. al, 2012). Nos ensaios de envelhecimento que foram realizados, a tinta acrílica de demarcação viária modificada com 0,10%, 0,25% e 1,0% m/m de lignina apresentou respectivamente um aumento de 43,12%, 91,95% e 68% da área relativa do grupo carbonila após o envelhecimento em câmara de

Weather-o-meter e uma redução de 43,7%, 12,64% e aumento de 7% da área de carbonila, para as mesmas concentrações em câmara UV.

Os processos de degradação em tintas são comumente estabilizados por aditivos estabilizadores de UV ou por bloqueadores de radicais livres. Esses bloqueadores atuam na inibição dos radicais livres, transformando-os em substâncias estáveis durante as reações de foto-oxidação, reduzindo o impacto do processo de degradação (BAUER; GERLOCK; MIELEWSKI, 1992). De acordo com Yachigo (1992), os absorvedores de UV transformam a energia da radiação UV absorvida em energias vibracional e rotacional de suas moléculas.

O estudo de Ávar e Bechtold (1999) mostrou que as combinações de bloqueadores de radicais livres com absorvedores de UV diversos não exerciam influência sobre as foto-reações destes bloqueadores e tampouco na cinética da reação dos absorvedores. Observaram ainda que as reações dos bloqueadores de radicais livres não tinham relação com a matriz polimérica em que estavam imersos e concluíram que tanto a adição de absorvedores UV quanto bloqueadores de radicais livres apresentaram resultados satisfatórios na estabilização dos filmes poliméricos. De forma geral, a eficiência dos aditivos durante o ciclo de degradação estaria interligada com a capacidade de auto-regeneração destes compostos.

3.4 Caracterização dos processos de degradação em polímeros

A degradação em polímeros tem sido alvo de diversos estudos que buscaram identificar os principais processos fotoquímicos envolvidos na ação das intempéries ambientais. Para isto, fizeram-se valer de variados mecanismos de exposição artificial e subsequentes ensaios de caracterização das propriedades físicas, químicas, mecânicas e estéticas dos materiais analisados.

Maia e De Paoli (2000) estudaram o embranquecimento em amostras de polipropileno após exposição de amostras em câmara de intemperismo artificial (*Weather-ometer*) por meio de técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microfluorescência de raios-X, reflectância de luz da superfície e microanálise de espectroscopia dispersiva em energia (EDS) da superfície.

Gulmine et. al. (2003) analisaram o comportamento de diferentes blendas de polietileno através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microanálise de espectroscopia dispersiva em energia (EDS),

calorimetria exploratória diferencial (DSC) e variação de dureza em amostras expostas em câmaras de *Weather-o-meter* e UV.

O estudo comparativo de Evora et.al. (2002) envolveu as técnicas de análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de reflexão, transmissão e fotoacústica para investigar o comportamento de poliamida-6 mediante irradiação na presença de oxigênio, com feixe de elétrons.

Análises de microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram utilizadas para análise da degradação de duas amostras de poliuretano utilizadas em pintura de aeronaves expostas em câmaras de UV e névoa salina (YANG et al., 2003).

Nguyen, Martin e Byrd (2003) analisaram a degradação de tintas acrílico-melamínicas em cinco diferentes condições de umidade relativa, variando de 0 a 90% a 50°C, pelos métodos de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia de força atômica (AFM).

3.5 Ensaios de envelhecimento artificial

A avaliação do nível de degradação dos materiais é importante na previsibilidade do desempenho e potenciais usos aos quais podem ser selecionados e destinados. Segundo Quintela (2006), a combinação de ensaios de longa duração com os de envelhecimento acelerado contribui para que seja verificada a representatividade das condições atmosféricas reais. Indicadores de características específicas como a variação das propriedades mecânicas, alterações de cor e brilho, rugosidade e perda de massa têm sido utilizados para a mensuração do desempenho de determinado material após determinado período de exposição a fatores ambientais (JOHN e SATO, 2006).

O envelhecimento artificial realizado em laboratório traz consigo a dificuldade de correlacionar-se com as situações reais de uso pois os agentes de degradação são simulados em intensidade superior ao encontrado no ambiente natural. Contudo, o elevado tempo despendido nas avaliações de intemperismo natural tem sido substituído por análises mais rápidas e que sirvam de orientação quanto à aplicabilidade e durabilidade dos materiais (JOHN e SATO, 2006).

Desta maneira, os métodos acelerados buscam aproximar-se das condições reais de intemperismo de acordo com o ambiente e utilização ao qual o produto será exposto (QUINTELA, 2006).

O uso de câmaras de envelhecimento acelerado traz desvantagens como a dificuldade em reproduzir as condições ambientais bem como a impossibilidade, na maioria dos casos, de se estabelecer uma extrapolação com o período de vida útil dos materiais, uma vez que não há uma repetibilidade constante dos fenômenos ambientais ao longo dos anos (FRAGATA, AMORIM e ORDINE, 2010). Apesar disso, os materiais envelhecidos artificialmente podem ser facilmente comparados com o intuito de se obter uma orientação a respeito das exigências mínimas a que devem cumprir para a aplicação a que serão demandados (KAZMIERCZAK, 2011).

Diante da dificuldade em simular as condições naturais de todos os agentes atmosféricos ao mesmo tempo, faz-se utilização de ensaios separados e específicos para avaliar a agressividade de cada agente ou de uma combinação de alguns destes (GNECCO, 2009). Câmaras com fontes de luz artificiais (arco de carbono, arco de xenônio, lâmpadas fluorescentes ou iodetos metálicos) têm sido utilizadas para simular as intempéries e efeitos da luz solar, enquanto que existem câmaras específicas para analisar o comportamento dos materiais frente à corrosão dos ambientes salinos. De acordo com Ribeiro, Ferreira e Marques (2009), a combinação de fatores como radiação, umidade e temperatura tem sido efetivamente controlada pelas câmaras de intemperismo mais utilizadas, conhecidas como *Weather-o-meter*.

4 METODOLOGIA

Este capítulo trata das características da tinta de demarcação asfáltica utilizada, e da lignina selecionada para os ensaios laboratoriais, sendo apresentados todos os métodos e procedimentos empregados durante a pesquisa.

4.1 Caracterização dos Materiais

Para a realização deste estudo, foi utilizada a tinta de sinalização horizontal a base d'água, cor branca, fornecida pela empresa SUPRAVIA. A composição da tinta utilizada é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Composição da tinta de demarcação asfáltica, cor branca.

COMPOSIÇÃO	% (em massa)
Resina acrílica	31,80
Antiespumante	0,24
Dispersante	0,47
Amônia	0,32
Espessante	0,02
Sequestrante	0,10
Óxido de Titânio	10,4
Dolomita (ou calcita)	50,47
Metanol	6,00
Coalescente	0,21

Fonte: Supravia (2017).

Para este estudo foi utilizada a lignina alcalina comercial (lignina Kraft) da empresa Sigma Aldrich. A Tabela 3 apresenta as propriedades químicas da lignina.

Tabela 3: Propriedades da lignina.

CARACTERÍSTICAS	
Massa molar média (M_w)	10.000
Impurezas	4% de enxofre
pH	10,5 (3% em massa)
Solubilidade	Solúvel em H_2O

Fonte: Sigma Aldrich, 2017.

A análise dos espectros de refletância total atenuada (ATR) no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) foi realizada para identificar os grupos funcionais da lignina. O espectro de FTIR foi obtido usando um equipamento Bruker, modelo Alpha, usando o método ATR sob atmosfera de nitrogênio. O espectro foi obtido na região entre 3800 a 400 cm^{-1} com 32 acúmulos e resolução de 4 cm^{-1} .

A espectroscopia FTIR é uma técnica versátil e rápida para a caracterização de lignina e tem sido extensivamente utilizada para determinar as características estruturais da lignina isolada (LIU et al., 2017; MOGHADDAM et al., 2017). As bandas de absorbância dos grupos funcionais da lignina incluem grupos hidroxila (OH), metoxila (CH_3O), grupo carbonila (C=O) e anéis aromáticos (WANG et al, 2018). Os grupos funcionais observados no espectro de FTIR da lignina utilizada estão descritos no Capítulo 5 .

Batista et. al. (2018) relataram que à medida que se adiciona maiores teores de lignina em ligantes asfálticos obtêm-se um aumento da sua viscosidade, sendo esse resultado prejudicial às propriedades físicas e reológicas do material. Assim, baixas concentrações de lignina foram selecionadas para este trabalho como 1%, 0,5%, 0,25%, 0,1% (% em massa) de lignina. A mistura foi realizada utilizando um agitador mecânico a uma velocidade de 800 rpm durante 15 min. Esta velocidade foi determinada após estudos prévios, sendo esses parâmetros limitados pela geração de espuma durante a mistura.

4.2 Caracterização da tinta aditivada

As especificações de tintas de sinalização viária, ditadas na Norma ABT NBR 13699 (Tinta à base de resina acrílica emulsão em água) estabelecem uma série de propriedades

quantitativas e qualitativas da tinta e seus requisitos mínimos. Algumas características e propriedades constantes da maioria das especificações são as seguintes: viscosidade, massa específica, flexibilidade, estabilidade na estocagem, tempo de secagem, resistência à abrasão, resistência ao calor, ao intemperismo e análise colorimétrica. A fim de avaliar os requisitos técnicos da tinta de demarcação rodoviária com e sem adição de lignina, tais ensaios foram realizados em triplicata e estão descritos a seguir.

Após a adição da lignina na tinta de sinalização horizontal viária, características quantitativas e qualitativas da tinta foram avaliadas e os respectivos resultados confrontados com os requisitos da norma ABNT NBR 13699 (2012). Assim, foi possível verificar não só o atendimento aos requisitos estabelecidos na norma, como também a contribuição da lignina adicionada na tinta de sinalização viária.

4.2.1 Ensaio de viscosidade (consistência)

A viscosidade foi determinada utilizando o viscosímetro de Stormer, de acordo com a norma ABNT NBR 15438:2006 correspondente da norma ASTM D562-10 (2014). Foram selecionadas três massas distintas, para se determinar o tempo, em segundos, necessário para 100 revoluções do rotor, no intervalo de 27 s a 33 s. A consistência, em unidades Krebs (UK), foi obtida através da tabela de viscosidade do aparelho.

A consistência da tinta é usada principalmente para garantir a uniformidade do produto. A viscosidade inadequada, no entanto, pode afetar prejudicialmente as propriedades de aplicação da tinta e, por conseguinte, o desempenho do produto. A viscosidade aumenta à medida que o teor de lignina aumenta conforme relatado na literatura para adição de lignina em ligantes asfálticos (BATISTA et. al., 2018).

4.2.2 Ensaio de massa específica

A massa específica das amostras foi determinada utilizando um picnômetro metálico com capacidade aproximada de 100 cm³. Os procedimentos adotados seguiram a norma ABNT NBR 15438:2006 correspondente à ASTM D1475 (1998) e foram realizados em triplicata. Inicialmente, calculou-se o volume real do picnômetro de acordo com a Equação (1):

$$V = \frac{B-A}{q} \quad (1)$$

Na qual:

V é o volume real do picnômetro;

B é a massa do picnômetro com água, em gramas;

A é a massa do picnômetro vazio, em gramas e

q é a massa específica da água, em g/cm³.

A massa específica foi determinada a partir da Equação [2] a seguir:

$$Me = \frac{P-A}{V} \quad (2)$$

Na qual:

Me é a massa específica, em g/cm³ ;

P é a massa do picnômetro com amostra, em gramas;

A é a massa do picnômetro vazio, em gramas e

V é o volume real do picnômetro, em cm³.

4.2.3 Ensaio de Flexibilidade

O ensaio de flexibilidade foi realizado conforme normas ABNT NBR 15438 (2006) / ASTM D522-93a (2008) utilizando o mandril cônico da marca Erichsen Instruments (Figura 8). A tinta foi aplicada em placas metálicas de 110 x 250 x 0,32 mm, com extensor de 0,38mm e, após 24 h, as placas foram colocadas na estufa à temperatura de 50 ± 5°C, durante 2 h. Após as placas terem atingido a temperatura ambiente, as mesmas foram dobradas em torno do cilindro metálico em um ângulo de 180°.



Figura 8: Mandril cônico utilizado no ensaio de flexibilidade.

Os painéis de alumínio pintados foram analisados visualmente na região deformada a fim de se verificar a perda de flexibilidade, fissuras e outras alterações das tintas.

4.2.4 Ensaio de Estabilidade na Estocagem

Primeiramente, foi determinada a viscosidade da tinta sem lignina e com adição de 1% m/m de lignina e, em seguida, as amostras foram mantidas em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 16 h. Após esse período, os recipientes contendo a tinta foram retirados da estufa, resfriados até a temperatura ambiente e foi medida novamente a viscosidade. O ensaio obedeceu à norma ABNT NBR 15438 (2006).

Para as demais concentrações de lignina estudadas não foi necessário realizar o ensaio, dado que a estabilidade na estocagem é dependente da variação da viscosidade e esta se torna maior com o aumento da concentração de pigmentos na tinta. Desse modo, para um mesmo pigmento, se a tinta se mantém estável com maiores concentrações, é esperado que a estabilidade seja mantida com concentrações menores.

4.2.5 Ensaio de Tempo de Secagem (*no-pick-up-time*)

O ensaio do tempo de secagem *no pick-up time* é um dos requisitos constantes na norma ABNT NBR 15438 (2006) para sinalização horizontal viária. Esse consiste em deixar que um cilindro de aço com anéis de borracha role livremente sobre a placa de vidro pintada, conforme apresentado na Figura 9. O tempo de secagem, *no-pick-up time*, em minutos, corresponde ao tempo entre a pintura da placa e o tempo em que a tinta não fique mais aderida aos anéis de borracha do cilindro. O tempo máximo admitido é de 12 minutos.

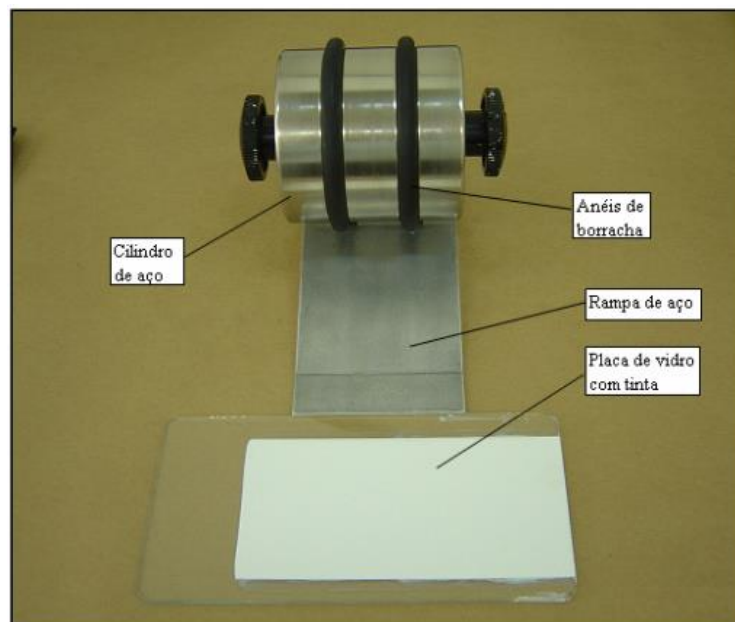


Figura 9: Equipamento ensaio de no-pick-up-time.
Fonte: LEONARDO (2009).

4.2.6 Ensaio de Resistência à abrasão

A análise de resistência à abrasão foi realizada utilizando-se placas de vidro, com dimensões de 150 mm x 200 mm x 3 mm e extensor de 0,6 mm para aplicação da tinta. Ensaios realizados previamente evidenciaram que placas de alumínio, por terem maior flexibilidade quando comparadas com as de vidro, levaram a resultados controversos. Dessa forma, optou-se para o ensaio de resistência à abrasão pelo uso de placas de vidro ao invés de alumínio.

O aparelho utilizado para ensaio de abrasão- abrasímetro – está demonstrado na Figura 10. Como abrasivo, utilizou-se óxido de alumínio (Al_2O_3), branco, eletrofundido, com 99% de pureza, grão 24, angular moletado e massa específica absoluta ($3,95 \pm 0,02$) g/cm³.

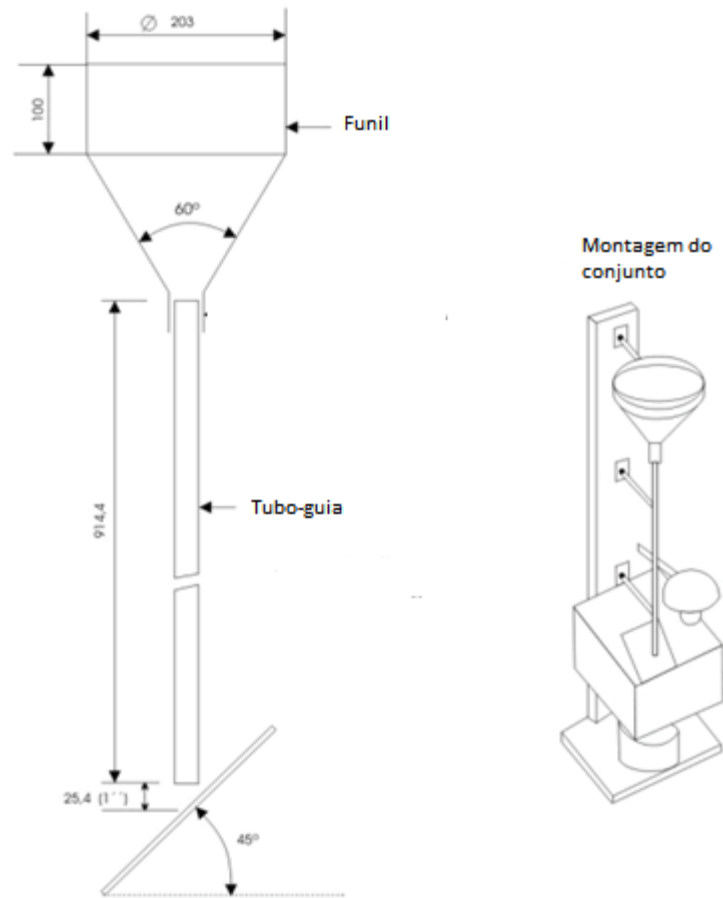


Figura 10: Abrasímetro.
Fonte: ABNT NBR 15438 (2006).

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 15438 (2006). Primeiramente, foram feitas cinco medidas da espessura da placa pintada, conforme a norma ABNT NBR 10443, e calculada a espessura média. Posteriormente, a amostra foi fixada no abrasímetro de modo que o jato abrasivo incidisse sobre a placa. Um volume de 4000 mL de óxido de alumínio escoou pelo abrasímetro repetidas vezes até que uma área elíptica com diâmetro de aproximadamente 4 mm aparecesse na superfície da placa. O volume de abrasivos necessário para realizar o ensaio foi calculado de acordo com a Equação (3).

$$A = \frac{0,300 \times V}{e} \quad (3)$$

Na qual:

A é o volume total referido, em litros;

V é o volume total de abrasivos, em litros;

e é a espessura média da película de tinta, em milímetros.

O valor de 0,300 é utilizado na equação como fator de correção para o cálculo do volume total de abrasivos. O valor calculado (A) representa o valor final de resistência á abrasão da tinta.

4.2.7 Ensaio de envelhecimento acelerado

4.2.7.1 Resistência ao Intemperismo

O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara de envelhecimento *Weather O-meter* modelo Atlas CI. Painéis de alumínio foram pintados com 0,25 mm de espessura e expostos a radiação com 8 lâmpadas fluorescentes de luz de arco de xenônio com comprimento de onda de 340 nm e potência de irradiação de $0,35 \pm 0,02$ W/m². As amostras foram expostas por 400 h em ciclos alternados de: 102 minutos de luz, seguidos de 18 minutos de luz e umidade (spray), com temperatura de $63 \pm 5^\circ\text{C}$, conforme as Normas ABNT 15438 (2006) e ASTM G 155. No interior da câmara de intemperismo, as amostras foram dispostas nas paredes laterais e a lâmpada de xenônio foi posicionada no centro da câmara.

As amostras envelhecidas foram analisadas usando a técnica de FTIR no aparelho Bruker, modelo Alpha, pelo método ATR (Attenuated Total Reflectance) sob atmosfera de nitrogênio. O espectro foi obtido em unidades de absorbância entre 4000 - 400 cm⁻¹ com 32 acumulações e resolução de 4 cm⁻¹.

O procedimento de normalização foi realizado utilizando o software ORIGIN para calcular as áreas dos picos e utilizando o pico de dolomita, presente na tinta de marcação do pavimento, como referência.

4.2.7.2 Resistência à Luz Ultravioleta

Placas de alumínio foram pintadas, utilizando-se o extensor de 0,40 mm, e expostas à radiação da luz 313 UVB, na câmara UV2000TM *Fluorescent UV/Condensation Weathering*

Device, da marca Atlas, em ciclos de 12 h (8 h consecutivas de exposição à radiação ultravioleta a $60 \pm 2^\circ\text{C}$ e 4 h consecutivas em umidade, sem luz, a $40 \pm 2^\circ\text{C}$). As amostras foram expostas por 100 h de acordo com a norma ASTM D4589.

A análise das amostras envelhecidas seguiu o mesmo procedimento descrito no item anterior.

4.2.8 Ensaio de colorimetria

As diferenças na tonalidade das amostras antes e após envelhecimento foram medidas usando um espectrofotômetro por refletância, modelo DataColor 650[®] (d/8° geometria de medição, fonte de luz lâmpada de xenônio, iluminante D65, ângulo de observação de 10° e sistema CIELAB).

Os parâmetros CIELAB L^* , a^* , b^* (*Commission International de l'Eclairage*) e E^* foram medidos em 5 pontos das amostras e o valor médio calculado (SALLA et. al. 2012; PANDEY, 1999; VILLANO, 2007). O eixo L^* representa a luminosidade (varia de 100 (branco) a 0 (preto)), a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas (+ a^* para vermelho, - a^* para o verde, + b^* para amarelo e - b^* para azul), conforme apresentado na Figura 11.

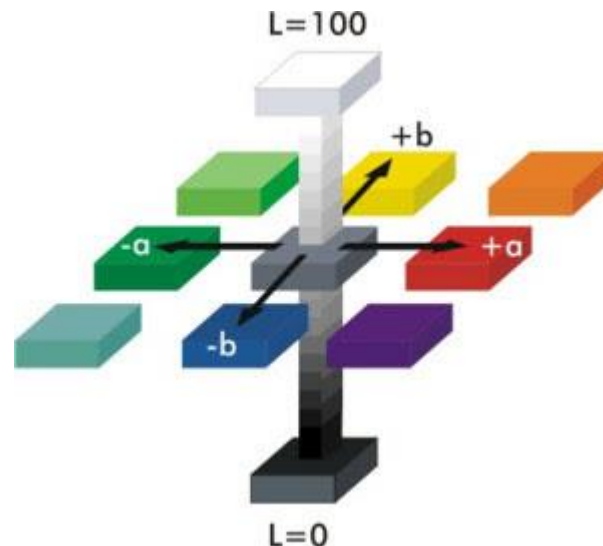


Figura 11: Escala CIELAB de cor.

Fonte: Jorge (2018).

Valores de L^* , a^* e b^* são utilizados para calcular a variação global de cor, ΔE^* , de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (4)$$

Na qual:

$$\Delta L = L_{\text{após envelhecimento}} - L_{\text{antes envelhecimento}}$$

$$\Delta a = a_{\text{após envelhecimento}} - a_{\text{antes envelhecimento}}$$

$$\Delta b = b_{\text{após envelhecimento}} - b_{\text{antes envelhecimento}}$$

Baixos valores de ΔE correspondem a menores variações de cor (BALASUNDRAM et. al., 2006).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da lignina (ATR-FTIR)

O espectro de FTIR da lignina, levando em consideração que houve absorção de água, é mostrado no Gráfico 1.

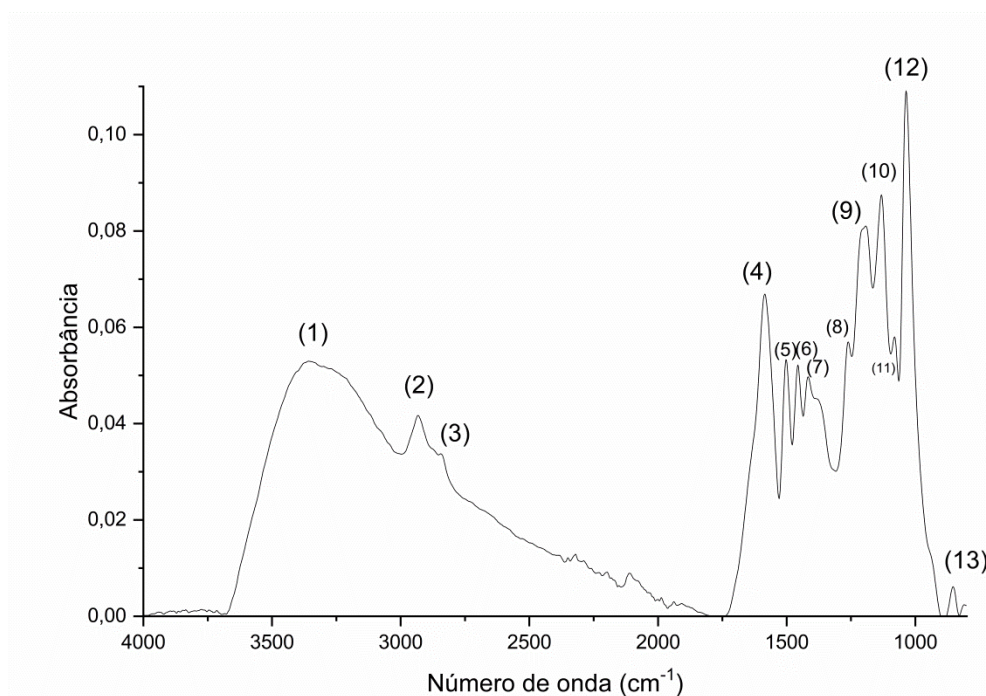


Gráfico 1: Espectro na região do infravermelho da lignina utilizada.

A Tabela 4 mostra os grupos funcionais relativos às bandas identificadas no espectro de lignina do Gráfico 1.

Tabela 4: Bandas do espectro de FTIR observadas na lignina.

No.	Comprimento de Onda	Atribuição
1	3366	Estiramento O--H
2	2934	Estiramento C--H
3	2846	Estiramento C--H
4	1584	Vibração molecular aromática + estiramento C=O
5	1505	Vibração molecular aromática
6	1458	Deformação C-H (metil e metileno)
7	1417	Deformação C-H no plano com alongamento do anel aromático
8	1262	C-O do anel guaiacil
9	1207	C-O do anel guaiacil
10	1131	Guaiacil C-H e siringil C-H
11	1082	C-O de álcoois secundários
12	1035	C-O de álcoois primários, C-H guaiacil
13	854	C-H fora do plano

Fonte : PANDEY, 1999.

No espectro de FTIR da lignina apresentado no Gráfico 1, é possível identificar a ocorrência vibracional em torno de 3366 cm^{-1} , indicando absorção de água, e um pico a 2934 cm^{-1} , característico da vibração da ligação C-H. Na região de 1900 e 900 cm^{-1} notam-se várias bandas de absorção devido aos grupos funcionais constituintes da lignina, como mostra a Tabela 4. Os grupos associados às estruturas básicas da lignina, guaiacil e sinapil, foram identificados na faixa de comprimento de onda de 1262 cm^{-1} a 1035 cm^{-1} .

O espectro de FTIR da lignina apresentado no Gráfico 1 se assemelha ao espectro da lignina Klason isolada de madeira mole (*Pinus roxburghii*) apresentado por Pandey (1999) em seu trabalho. Pandey (1999) estudou a diferença na estrutura química da lignina Klason obtida de espécies de madeiras moles e de madeira dura através da espectroscopia no infravermelho e também estimou a quantidade relativa de lignina e celulose em cada espécie. Neste trabalho, a lignina utilizada é alcalina, pura, obtida em laboratório através do processo Kraft, e também não apresenta em seu espectro a banda de 1711cm^{-1} , diferenciando assim da lignina utilizada no trabalho citado. Gao et al. (2012) e Boeriu et al (2004) afirmaram em seus estudos, que a banda em torno de 1720cm^{-1} é característica para a absorção do grupo C=O de éster. Azadfar et al. (2015) descobriram que o pré-tratamento alcalino cliva eletivamente as ligações éster na estrutura da lignina. Assim, ausência da banda em torno de 1711cm^{-1} indica que quantidades significativas de subunidades ligadas ao grupo éster foram liberadas durante o pré-tratamento alcalino. A lignina Kraft utilizada no trabalho por ser um produto comercial possui maior grau de pureza e controle de suas características, podendo ter seus resultados estendidos para a lignina obtida pelas indústrias de papel e celulose, já que o processo de obtenção (processo Kraft) corresponde ao principal tipo de extração utilizado por essas indústrias.

A lignina tem um forte potencial como antioxidante para prevenir a oxidação em materiais compósitos poliméricos devido principalmente ao término da reação de propagação da oxidação através da doação de hidrogênio (AMINZADEH et. al., 2018). Balasundram et. al. (2006) atribuíram uma maior atividade oxidante da lignina aos grupos hidroxila fenólicos em aromáticos. Tais grupos podem ser identificados no Gráfico 1 pelas bandas de 1584 e 1505cm^{-1} (bandas 4 e 5), confirmando o potencial antioxidante da lignina utilizada. O mecanismo de ação antioxidante da lignina pela doação de hidrogênio pode inibir a abstração de α -hidrogênio que ocorre na degradação de resinas acrílicas (AMINZADEH et. al., 2018) sendo esta ação dependente do número de grupos hidroxila associados aos anéis aromáticos (BALASUNDRAM et. al., 2006; VILLANO et al., 2007).

Diversas técnicas, tais como espectroscopia de UV-Vis, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise colorimétrica e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC ou SEC-HPLC), podem ser aplicadas para analisar a fotodegradação de recobrimentos acrílicos emulsionados em água, submetidos ao envelhecimento acelerado. Neste trabalho, a espectroscopia no infravermelho com

transformada de Fourier, FTIR, foi a principal técnica utilizada por ser uma técnica sensível e confiável que permite quantificar as alterações químicas em um estágio inicial do processo de fotodegradação, antes que mudanças físicas e ópticas possam ser observadas. Também foi utilizada a análise colorimétrica para avaliar a atividade antioxidante da tinta acrílica modificada, já que tanto a degradação da resina acrílica quanto da lignina provoca alteração de cor.

5.2 Caracterização da tinta aditivada

Os requisitos quantitativos analisados foram a viscosidade média, massa específica, estabilidade na estocagem, tempo de secagem (*no-pick-up time*) das amostras e o volume de abrasivo para romper a tinta a 24 ° C que são mostrados na Tabela 5.

A Tabela 5 mostra que a viscosidade mínima observada foi de 89,3 UK e a máxima foi de 91,7 UK, para a adição de 1% m/m de lignina na tinta, aumentando 3,4% com relação à tinta pura. No entanto, todos os resultados de viscosidade estão de acordo com a especificação padrão da norma ABNT NBR 13699 (2012). A tinta de demarcação rodoviária modificada com lignina é suficientemente fluida para bombeamento durante a aplicação e as operações da planta.

Tabela 5: Requisitos quantitativos analisados.

% de Lignina adicionada	-	0,00	0,10	0,25	0,50	1,00
Viscosidade Média (UK)	80 - 95	89,3 ± 0,5	90,0 ± 0,8	90,3 ± 0,5	90,7 ± 0,5	91,7 ± 1,2
Massa específica (g/cm ³)	Min. 1,59	1,71	1,74	1,78	1,78	1,79
Estabilidade na estocagem: - alteração de consistência	Máx. 10	3,0 ± 0,5	-	-	-	2,0 ± 0,5
Tempo de secagem (min)	Máx. 12	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Volume de abrasivos (l)	Min 100	73,91 ± 0,29	80,81 ± 0,83	77,7 ± 0,50	86,36 ± 0,54	100,73 ± 0,62

A massa específica mínima observada foi de 1,71 g/cm³ para a tinta pura e, com adição de lignina, o valor máximo observado foi de 1,79 g/cm³, aumentando 4,7%. Um aumento na massa específica é esperado, uma vez que há uma adição de lignina para um mesmo volume.

Nos ensaios de estabilidade na estocagem foi verificado que a adição de lignina na tinta não proporciona instabilidade ao sistema. Uma vez que as tintas não são imediatamente utilizadas após a sua fabricação, é necessário que permaneçam estáveis por um tempo razoável. Para este trabalho, a diferença da viscosidade antes e após armazenamento da tinta com acréscimo de 1% de lignina foi menor do que a da tinta pura. Segundo Borralho (2014), além dos espessantes, os dispersantes e reguladores de pH, que fazem parte da composição da tinta, influenciam na estabilidade do produto. A tinta utilizada neste trabalho possui 0,02% m/m de espessante e 0,47% m/m de dispersante, conforme já especificado na Tabela 2.

As amostras de tinta de demarcação viária acrílica padrão e contendo 0,10%, 0,25%, 0,50% e 1,0% de lignina apresentaram o mesmo valor de tempo médio de secagem, isto é, 12 minutos. O tempo de 12 minutos foi suficiente para a pintura da placa e execução do teste, de modo que a tinta não ficou aderida nas borrachas do cilindro de aço, conforme pode ser visto na Figura 12. A adição de lignina não influenciou no tempo de secagem da tinta. Fatemi et al. (2006), em seu estudo, tiveram o objetivo de encontrar uma fórmula ótima para a produção de tinta a base d'água para tráfego com um tempo de secagem relativamente curto, alta durabilidade e preço razoável. Verificaram que o tempo de secagem (*no-pick-up time*) depende da quantidade de pigmentos adicionados, logo formulações de tinta com alta concentração volumétrica de pigmento são mais propensas a terem maior tempo de secagem. Neste trabalho, a quantidade de lignina adicionada a tinta foi pequena não influenciando no tempo de secagem.

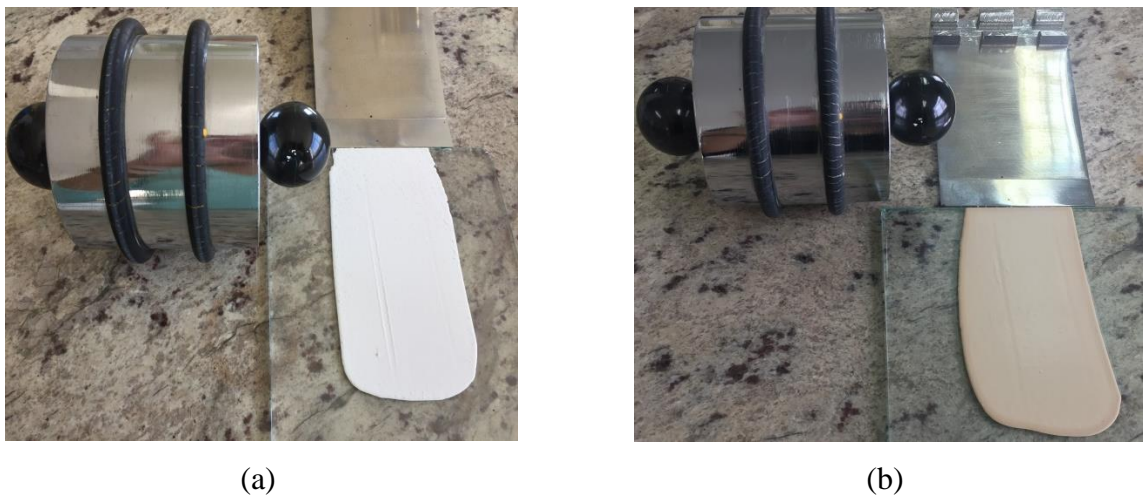


Figura 12: Amostras sem lignina e com 1% de lignina após o ensaio no-pick-up time.

Segundo a norma ABNT NBR 13699 (2012), o volume mínimo de abrasivos necessários para aprovação da tinta é de 100 litros. De acordo com a Tabela 5, a tinta utilizada não atendeu a essa especificação exigida em norma, provavelmente devido à formulação, porém foi possível observar o efeito benéfico da lignina na resistência à abrasão. O volume de abrasivo necessário para romper o revestimento aumentou à medida que a quantidade de lignina aumenta, de modo que a lignina contribuiu para aumentar a resistência à abrasão da tinta de demarcação rodoviária. Para a adição de 1,0% m/m de lignina na tinta, o aumento médio na resistência à abrasão foi de 36,3%. A Figura 14 mostra o volume de abrasivos utilizados no ensaio de resistência à abrasão para a tinta pura e aditivada com diferentes concentrações de lignina.

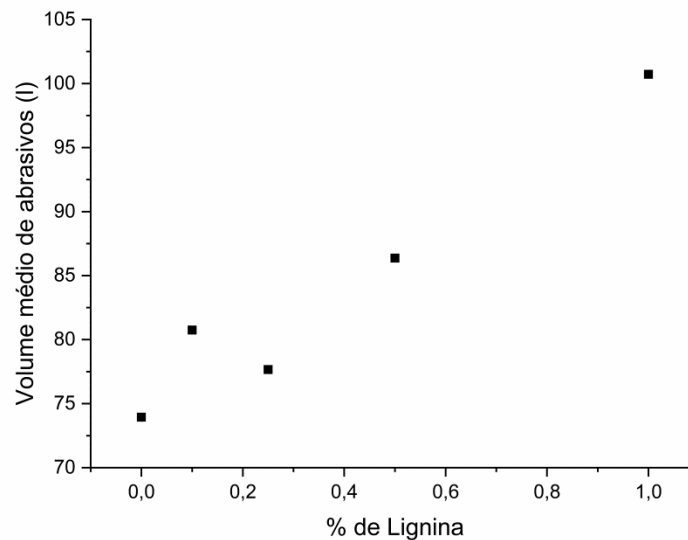


Gráfico 2: Variação do volume médio de abrasivos (l) em relação a porcentagem de lignina adicionada.

A lignina é um biopolímero tridimensional amorfo, rígido, que apresenta relativamente numerosos grupos funcionais hidroxila ativos na ligação de hidrogênio (LUO, MOHANTY e MISRA 2013). Sendo a tinta acrílica emulsionada em água um polímero com estrutura interpenetrante, infere-se que a dispersão da lignina na resina acrílica forma uma estrutura molecular complexa, na qual a lignina ocupa a fase amorfa do polímero aumentando o volume e reforçando a estrutura formada em nível molecular. Assim, a mistura de pequenas quantidades de lignina na tinta melhorou a resistência ao desgaste do produto resultante, conforme pode ser visto pelo aumento do volume de abrasivos expresso no Gráfico 2.

No ensaio de flexibilidade, um dos requisitos qualitativos da tinta de demarcação rodoviária, o resultado obtido foi satisfatório. Conforme Figura 13, não houve fissura, nem deslocamento da tinta após dobramento das placas em torno do cilindro metálico. A lignina contém um grande número de anéis de benzeno, grupos metila e uma pequena quantidade de grupos alifáticos na cadeia lateral. Tais grupos presentes na estrutura da lignina poderiam ajudar a melhorar a flexibilidade da tinta viária (YAN et al., 2018). Porém, segundo Yan et al. (2018), quando a quantidade de lignina adicionada na resina é superior a 5% em massa, a quantidade de anéis de benzeno e grupos metila aumentam, o que leva à redução da flexibilidade. Observou-se que a adição de lignina nos teores estudados (0,10%, 0,25%, 0,5% e 1,0% em massa) não afetou a flexibilidade do revestimento estudado.

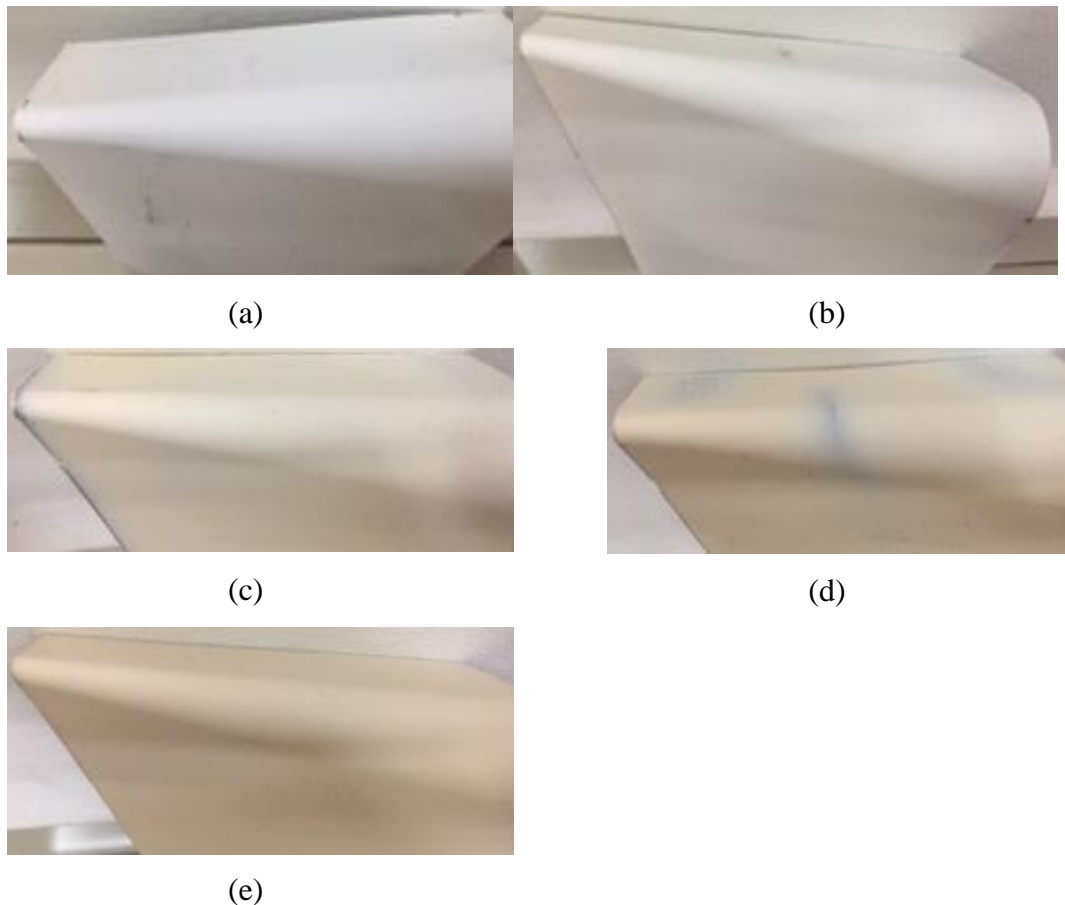


Figura 13: Tinta de demarcação viária após teste de flexibilidade com: (a) 0% m/m de lignina; (b) 0,10% m/m de lignina; (c) 0,25% m/m de lignina; (d) 0,50% m/m de lignina e (e) 1,0% m/m de lignina.

5.3 Ensaio de envelhecimento acelerado

As alterações químicas oxidativas estão relacionadas à fotodegradação e degradação das tintas expostas ao envelhecimento artificial acelerado durante a exposição à radiação UV com faixa espectral comparável à radiação solar externa (SAHA et. al., 2011).

Nos Gráficos 3 a 12 encontram-se os espectros de FTIR da tinta de demarcação asfáltica sem lignina e com adições de lignina de 0,10, 0,25, 0,5 e 1,0% m/m, na região 4000-400 cm^{-1} , antes e depois da exposição à radiação de lâmpada de xenônio (ensaio de W.O.) e UV (ensaio de resistência à luz), respectivamente.

As bandas de absorção encontradas na tinta sem adição de lignina antes e após os testes de envelhecimento são demonstradas nos Gráficos 3 e 4.

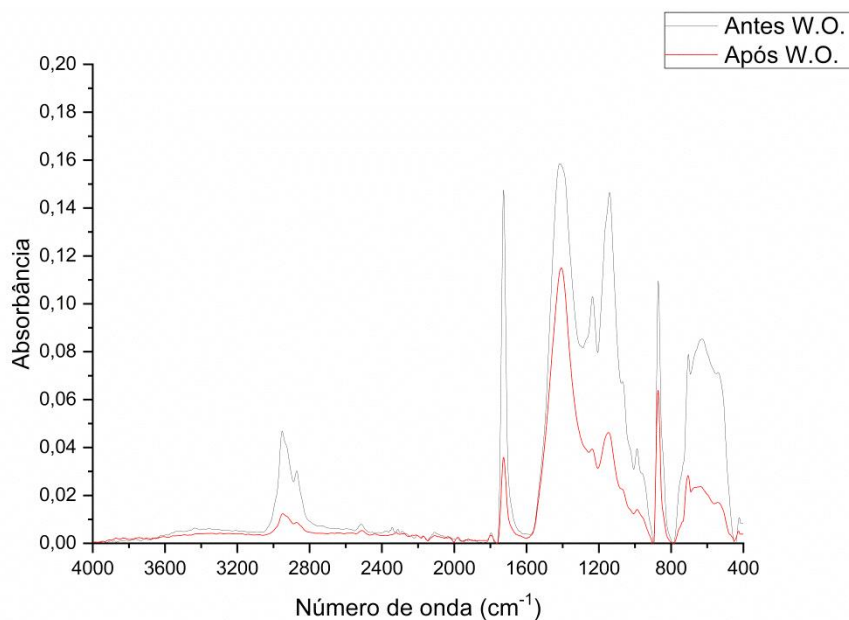


Gráfico 3: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica sem lignina após envelhecimento em câmara de W.O.

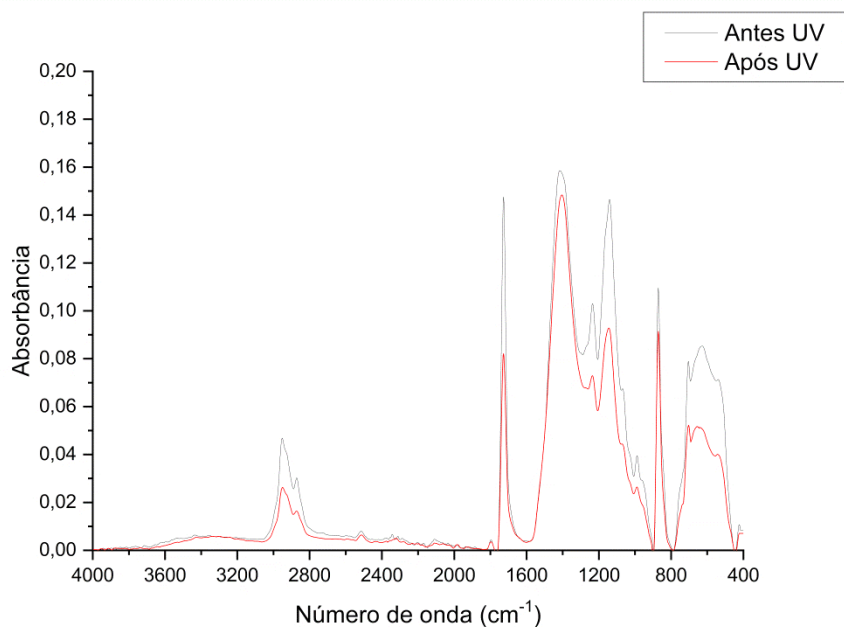


Gráfico 4: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica sem lignina após envelhecimento em câmara de UV.

De acordo com os espectros dos Gráficos 3 e 4, as bandas de absorção identificadas são similares para ambos os ensaios de envelhecimento realizados. Conforme observado, para ambas as condições testadas, não houve surgimento de nenhum comprimento de onda após o envelhecimento.

Os espectros resultantes da análise de FTIR da tinta aditivada com diferentes teores de lignina antes e após envelhecimento em câmara de *Weather-o-meter* estão demonstrados nos Gráficos 5 a 8.

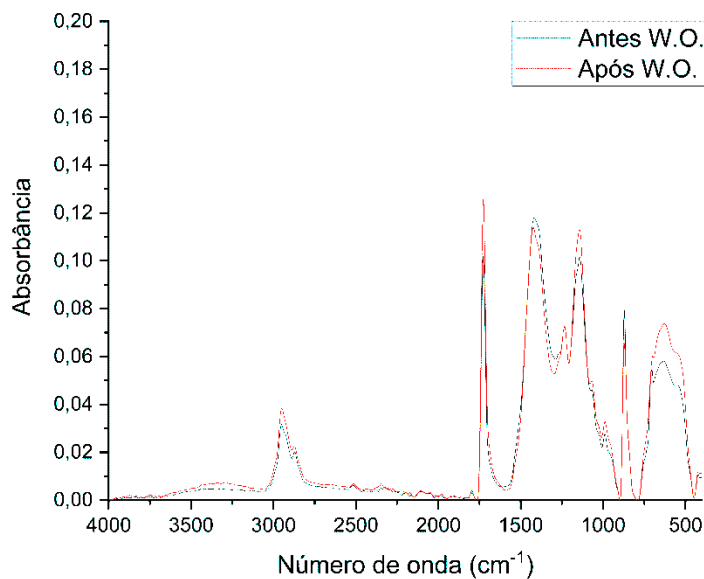


Gráfico 5: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,10% de lignina.

Conforme observado, o envelhecimento com radiação de lâmpada de xenônio não provocou o surgimento de novos grupos funcionais. Houve variação da intensidade dos picos dos comprimentos de onda de acordo com a adição de lignina. A área de cada pico foi calculada para fornecer um resultado semiquantitativo para análise da fotodegradação e os valores obtidos estão descritos mais adiante nas Tabelas 6 e 7.

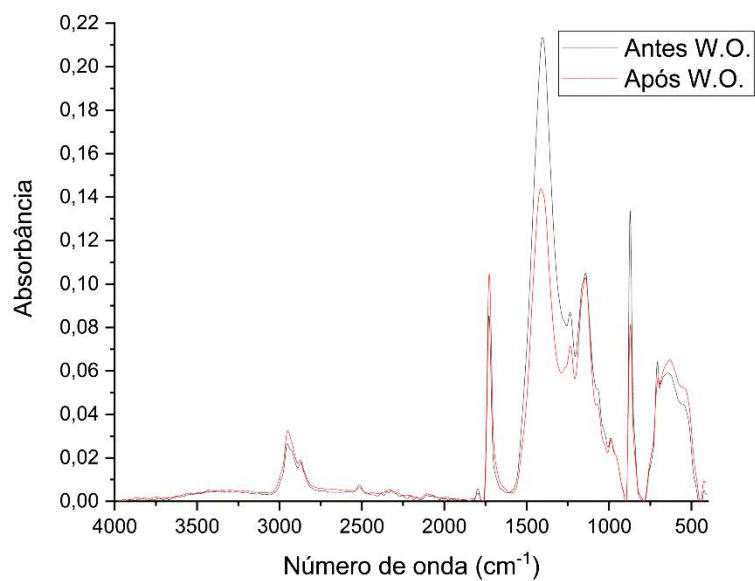


Gráfico 6: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,25% de lignina.

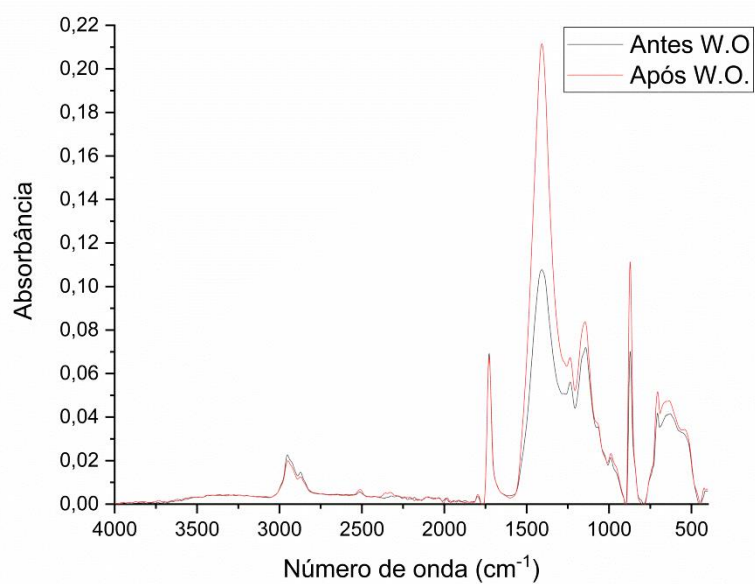


Gráfico 7: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,50% de lignina.

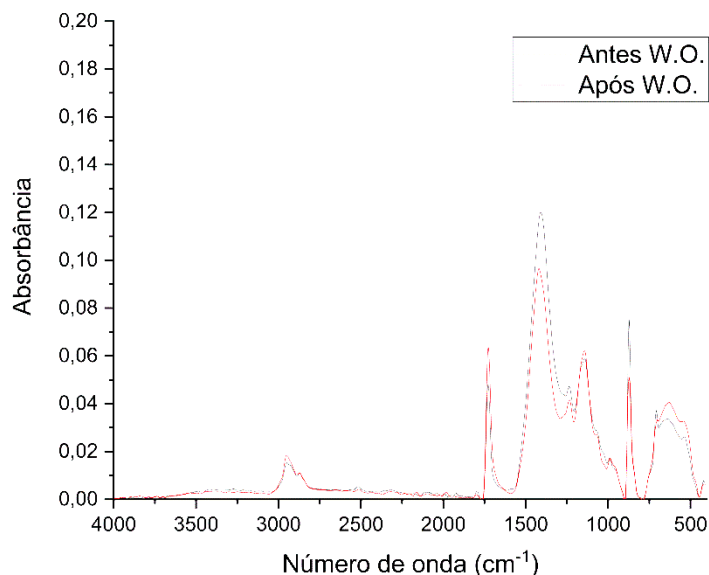


Gráfico 8: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 1,0% m/m de lignina.

As principais bandas de absorção, resultantes da análise de FTIR da tinta de demarcação asfáltica sem lignina e aditivada, estão resumidas nas seguintes regiões:

- Estiramento de C–H (2800–3100 cm^{-1}): todas as amostras antes e depois do envelhecimento apresentaram dois picos de aproximadamente 2870 e 2952 cm^{-1} ;
- Estiramento de C = O (1700–1750 cm^{-1}): em todos os espectros, a absorção do estiramento de carbonila ocorre em um comprimento de onda similar, aproximadamente no comprimento de onda de 1727 cm^{-1} ;
- Estiramento C–H (CH_2) (1300–1500 cm^{-1}): em todos os espectros esse estiramento está presente. Bandas em torno de 1420 cm^{-1} foram atribuídas à vibração de deformação assimétrica e simétrica de CH_2 (FORSTHUBER e GRULL, 2010). A literatura reporta que estudos realizados com revestimentos acrílicos submetidos à luz UV apresentaram o mesmo estiramento no espectro de FTIR (FORSTHUBER e GRULL, 2010; PINTUS E SCHREINER, 2011; DECKER E ZAHOUIL, 1999; VINU e MADRAS, 2008);
- Estiramento C–O, vibrações C–C (900–1250 cm^{-1}): nesta região de frequência, as amostras apresentaram pico mais intenso no comprimento de onda de aproximadamente 1145 cm^{-1} e outros dois picos em 989 cm^{-1} e 1235 cm^{-1} nos ensaios realizados na câmara de UV e de W.O. Forsthuber e Grull, 2010, estudaram a degradação fotocatalítica de um

revestimento à base de dispersão acrílica e observaram no espectro de FTIR obtido a presença dos estiramentos de éter para o grupo éster em 1143 cm^{-1} e a do grupo alceno a 995 cm^{-1} . Pode-se inferir que os estiramentos observados a 989 cm^{-1} e 997 cm^{-1} são relativos ao grupo alceno presente no acrilato que compõe a resina acrílica, correspondente a 31,80% da composição da tinta de demarcação rodoviária utilizada;

- Dolomita (870 cm^{-1}): em todos os espectros, este pico foi identificado e associado à dolomita, tendo em vista que a tinta de demarcação asfáltica utilizada contém 50,47% em peso desse mineral, conforme Tabela 2.

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras aditivadas com lignina antes e após o envelhecimento em câmara UV, Gráficos 9 a 12, foram similares aos representados nos Gráficos 5 a 8, referentes ao envelhecimento com radiação de lâmpada de xenônio (câmara de *Weather-o-meter*), apresentando as mesmas bandas de absorção.

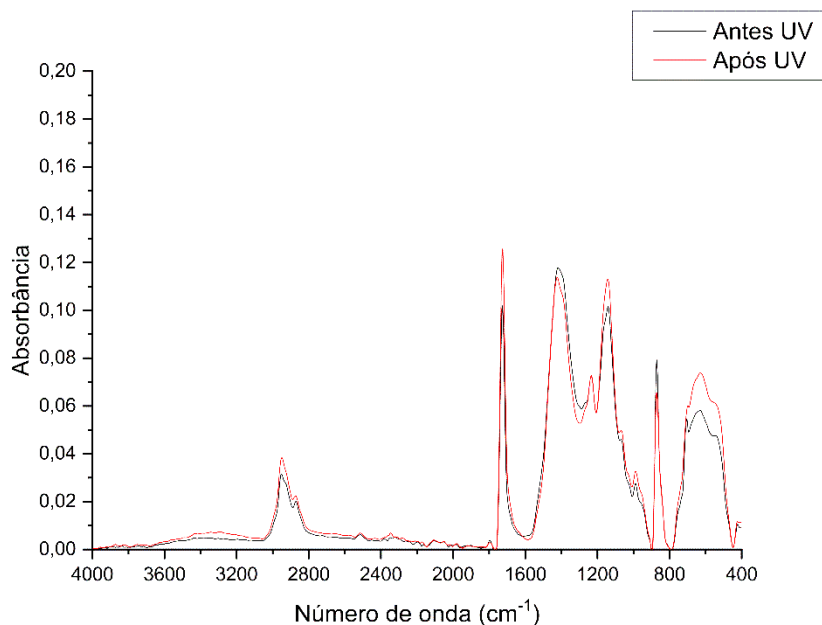


Gráfico 9: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,10% m/m de lignina antes e após radiação da luz UVB.

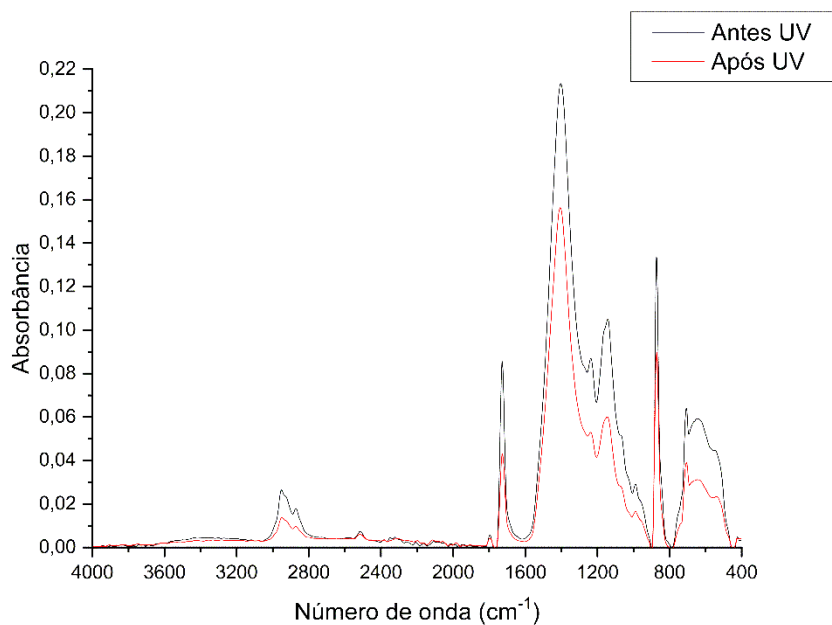


Gráfico 10: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,25% m/m de lignina antes e após radiação da luz UVB.

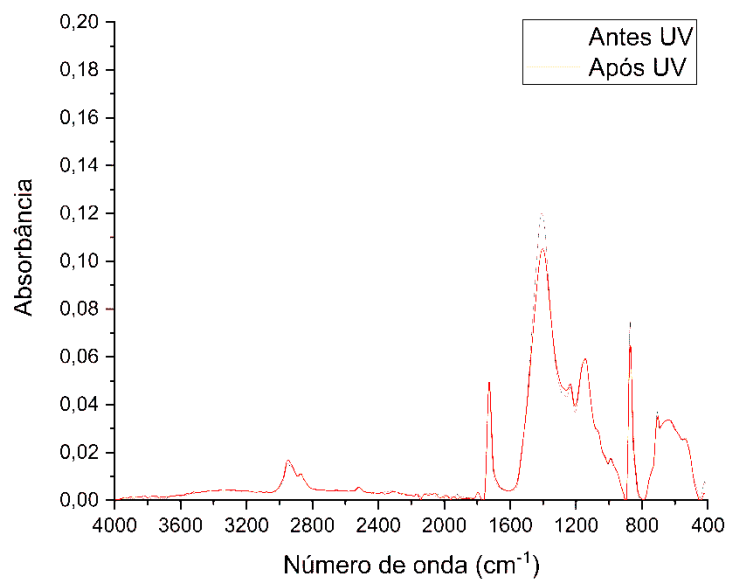


Gráfico 11: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 0,5% m/m de lignina antes e após radiação da luz UVB.

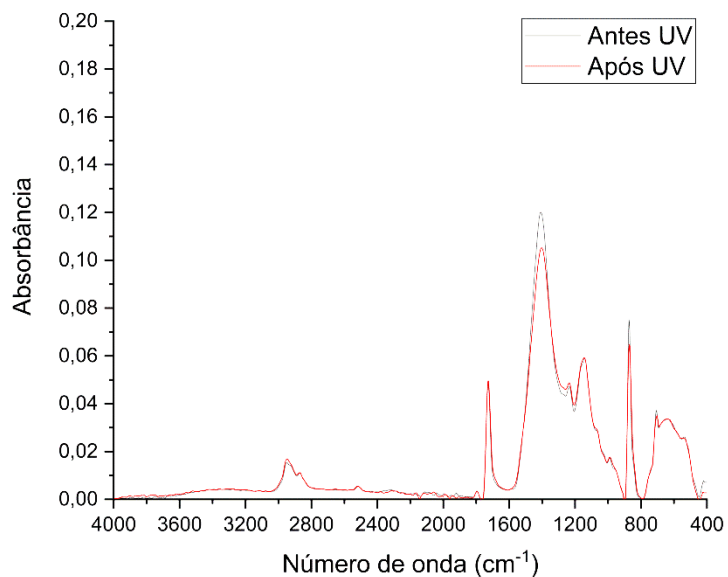


Gráfico 12: Espectro do FTIR para a tinta de demarcação asfáltica com 1,0% m/m de lignina antes e após radiação da luz UVB.

A área de cada pico foi calculada e utilizada para comparar as variações dos grupos funcionais antes e após a fotodegradação e correlacioná-los com os teores de lignina adicionados a tinta viária. A normalização foi feita considerando como referência o pico a 870 cm^{-1} , que é referente à dolomita. A escolha desse comprimento de onda como referência se deu pelo fato da dolomita ser inerte à fotodegradação, além de corresponder a 50,47% da composição da tinta de demarcação asfáltica utilizada. Assim, a área dos principais picos dos espectros obtidos de FTIR foi dividida pela área do pico atribuído a dolomita.

As Tabelas 6 e 7 apresentam as relações das intensidades das áreas entre os picos atribuídos às ligações CH, C-O, CH₂ e C = O e o pico de referência a 870 cm^{-1} .

Tabela 6: Área dos picos das principais ligações presentes no espectro de FTIR antes e após o ensaio de intemperismo.

% Lignina	Antes do envelhecimento				Após W.O			
	A _{CH}	A _{C-O}	A _{CH₂}	A _{C=O}	A _{CH}	A _{C-O}	A _{CH₂}	A _{C=O}
0,00	1,15	3,88	7,07	1,50	0,75	2,32	9,00	0,90
0,10	1,14	3,73	7,59	1,60	1,50	4,50	7,45	2,29
0,25	0,67	2,63	8,93	0,87	1,17	3,52	8,15	1,67
0,50	0,98	3,20	8,25	1,26	0,64	2,53	9,37	0,92
1,00	0,74	2,79	9,27	1,00	1,07	3,29	8,39	1,68

Tabela 7: Área dos picos das principais ligações presentes no espectro de FTIR antes e após exposição á radiação ultravioleta.

% Lignina	Antes do envelhecimento				Após exposição a radiação UV			
	A _{CH}	A _{C-O}	A _{CH₂}	A _{C=O}	A _{CH}	A _{C-O}	A _{CH₂}	A _{C=O}
0,00	1,15	3,88	7,07	1,50	0,84	2,99	8,30	1,06
0,10	1,14	3,73	7,59	1,60	0,63	2,39	9,02	0,90
0,25	0,67	2,63	8,93	0,87	0,51	2,12	8,93	0,76
0,50	0,98	3,20	8,25	1,26	0,63	2,39	8,69	0,89
1,00	0,74	2,79	9,27	1,00	0,79	2,78	8,44	1,07

Melo et al. (1999) relataram que o principal mecanismo de fotodegradação da resina acrílica é a cisão do grupo éster que causa uma diminuição na intensidade dos picos presentes na resina acrílica, conforme mecanismo representado na Figura 14. A redução contínua das bandas de C-O do grupo éster, presentes em acrilatos, sugere que as reações nas cadeias laterais ocorrem em todo o processo de degradação (Forsthuber e Grull, 2010). Chiantore et al. (2000) relataram que o poliacrilato de metila sofre ambas as reações de cisões nos grupos éster laterais, com formação de moléculas voláteis e *crosslinking*. O *crosslinking* ocorre através de recombinação macrorradical e aparece especialmente em polímeros com baixa temperatura de transição vítrea.

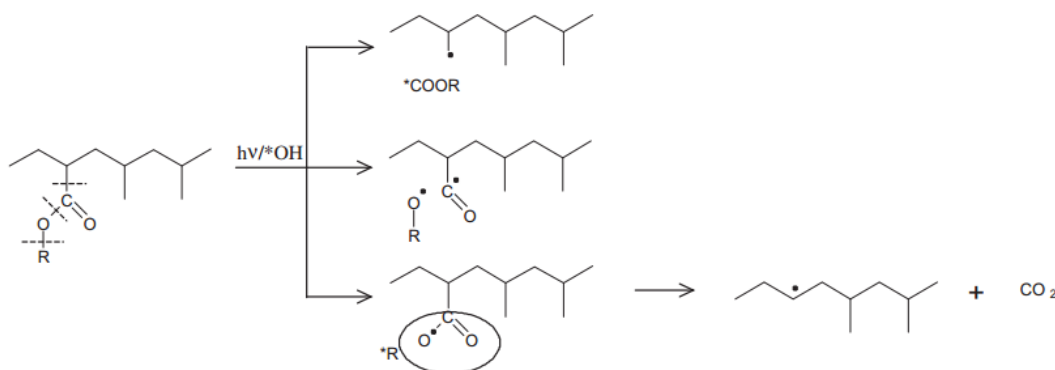


Figura 14: Mecanismo de cisão em acrilato.
Fonte: FORSTHUBER E GRULL (2010).

Nesta pesquisa, a intensidade do pico a aproximadamente 1142 cm^{-1} , atribuída ao C-O dos ésteres, diminuiu 40,2% após envelhecimento na câmara de *Weather-o-meter* e 22,94% após exposição na câmara UV para a tinta sem adição de lignina, indicando assim uma cisão do grupo éster. De acordo com a Tabela 6, adicionando 0,10%, 0,25% e 1,0% m/m de lignina na tinta, a área relativa da ligação C-O aumentou 20,64%, 33,84% e 17,92% respectivamente, indicando um efeito benéfico da lignina na resistência à fotodegradação da tinta, uma vez que o resultado sugere que não houve uma cisão do grupo éster presente na resina acrílica durante a radiação com lâmpada de xenônio (teste em câmara de *Weather-o-meter*). Concomitantemente, a tinta de demarcação viária modificada com 0,10%, 0,25% e 1,0% m/m de lignina apresentou respectivamente um aumento de 43,12%, 91,95% e 68% da área relativa do grupo carbonila após o envelhecimento em câmara de *Weather-o-meter* (Tabela 7), indicando uma possível degradação da lignina. Segundo Salla, Pandey e Srinivas (2012), a absorção da luz UV pela lignina induz a formação de aromáticos e outros radicais livres. Grupos hidroxila fenólicos interagem rapidamente com a luz para produzir radical fenólico, que, por sua vez, se transforma em estruturas o- e p-quinonóides por desmetilação ou por clivagem da cadeia lateral, e grupos cromóforos à base de carbonila. Desse modo, de acordo com os valores das áreas relativas das ligações C-O e C=O presentes na Tabela 6, é possível inferir que a lignina tem a função de agente de sacrifício durante o envelhecimento artificial acelerado com lâmpada de xenônio nas concentrações de 0,10%, 0,25% e 1,0% em massa, protegendo a tinta da fotodegradação, oxidando preferencialmente no lugar da resina acrílica. O maior aumento das áreas relativas dos grupos C-O e C=O ocorreu na amostra com 0,25% em massa de lignina, o que indica que nessa

concentração houve maior degradação da lignina e conseqüentemente a proteção da tinta contra a oxidação foi menor, o que levou a maior indício de degradação da mesma.

De acordo com a Tabela 7, a adição de lignina a tinta de demarcação viária não retardou a redução das áreas relativas das bandas de C-O e C=O após o envelhecimento acelerado artificial na câmara de UV (radiação UV-B), indicando que possa ter ocorrido o mecanismo de cisão das ligações da resina acrílica. Uma vez que a radiação UV-B é mais agressiva para os polímeros e a quantidade de lignina adicionada à tinta foi em baixas quantidades, a degradação da resina nas amostras com quantidades de lignina inferiores a 1% m/m não foi impedida. Segundo Pintus (2011), a radiação UV-B pode causar descoloração, trincas e outros danos aos materiais poliméricos, enquanto a radiação UV-A (400 – 315 nm) é considerada menos prejudicial para esses materiais, o que justifica os ensaios na câmara de UV-B terem sido mais agressivos ao material estudado. O envelhecimento acelerado com radiação de xenônio (*Weather-o-meter*) possui maior correlação com a agressividade da atmosfera natural, uma vez que o comprimento de onda utilizado corresponde à radiação UV-A, que é responsável por aproximadamente 95% da energia total do espectro UV que atinge a superfície terrestre (DIAS et. al., 2018). Desse modo, os resultados obtidos indicam que perante a simulação das condições da atmosfera natural, a qual a tinta em estudo será exposta, a lignina apresenta resultados satisfatórios quanto ao retardamento do envelhecimento da tinta de sinalização horizontal viária.

Anghelone et al. (2017) relataram que a diminuição da intensidade da banda carbonila, durante o envelhecimento artificial em uma câmara de arco de xenônio, é devida às reações de cisão da cadeia lateral da resina acrílica. A diminuição do grupo carbonila foi observada para a tinta de demarcação viária sem adição de lignina (redução de 40%) e na tinta aditivada com 0,5% de lignina (redução de 27%) após o teste de intemperismo, além de ter reduzido também após o envelhecimento na câmara de UV em todas as concentrações de lignina adicionada, exceto na concentração de 1% m/m na qual houve um ligeiro aumento de 7%. Ao mesmo tempo, observou-se a redução do grupo C-O para as amostras aditivadas com lignina, exceto para o caso da adição de 1% em massa de lignina, submetidas ao envelhecimento com radiação UV-B, o que corrobora a indicação de degradação da resina acrílica sob tais condições. Esse resultado representa um indicativo de que é necessária a adição de maiores concentrações de lignina a fim de minimizar as reações de cisão na resina acrílica e, conseqüentemente, retardar a sua oxidação perante a radiação UV-B. Segundo Forsthuber e Grull (2010), a redução geral do grupo carbonila

na degradação de acrílicos também pode ser devida à captação de CO₂, o que indica que durante o ensaio de intemperismo com a tinta com 0,5% em massa de lignina, pode ter ocorrido a captação de CO₂, ocasionando a redução do grupo carbonila, resultado esse destoante das demais amostras de tinta aditivadas sujeitas ao ensaio de intemperismo.

Chiantore et al. (2000) associaram a diminuição da intensidade de picos de resina acrílica na região 2800-3100 cm⁻¹ à perda de material de baixa massa molar gerada por fotodegradação. Absorções entre 3000 e 2800 cm⁻¹, representativas do estiramento da ligação C-H, apresentaram aumento de 44,59% após o envelhecimento com radiação de lâmpada de xenônio para tinta aditivada com 1% de lignina. Comportamento similar foi observado para as amostras com 0,10%, e 0,25% m/m de lignina, submetidas ao mesmo ensaio. Apenas a tinta de sinalização viária sem lignina e com 0,5% m/m de lignina mostraram uma diminuição de 34,78% e 34,69%, respectivamente, na intensidade das bandas na região de 2800-3100 cm⁻¹ durante o envelhecimento na câmara de arco de xenônio, indicando uma fotodegradação com perda de material de baixa massa molar (Tabela 6). Comportamento similar de redução da intensidade da banda associada a C-H foi observado para as amostras expostas à radiação UV-B, exceto para a tinta com 1% m/m de lignina que apresentou aumento de 6,76% da área relativa da banda de C-H, indicando que não houve perda de material de baixa massa molar. Esse resultado indica que quando há degradação da resina acrílica, caracterizada pela redução das bandas dos grupos de C-O e C=O, também ocorre a redução da intensidade do grupo C-H, configurando que quando a resina acrílica degrada há também perda de material.

A ausência de estiramento na região de absorção 1640 e 909 cm⁻¹ nos espectros obtidos indica a não formação de insaturação do tipo vinil durante a degradação. Resultado semelhante foi observado por Chiantore et al. (2000) que realizou uma investigação sistemática sobre a estabilidade foto-oxidativa de polímeros à base de acrilato e metacrilato sob condições de radiação artificial de luz solar.

Nos espectros de FTIR obtidos após os ensaios de envelhecimento (Gráficos 3 a 12), estiramentos identificados no comprimento de onda de 538-550 cm⁻¹ podem ser atribuídos a ligações de óxido de titânio (TiO₂) e picos no comprimento de onda de 2870-2952 cm⁻¹ podem ser associados a ligações de Ti-OH presentes na estrutura de tintas de demarcação viária. A presença de bandas de titânio era esperada, uma vez que a tinta em estudo possui 10,40% de TiO₂ em sua composição, conforme descrito na seção anterior. O titânio, além de proporcionar

pigmentação à tinta, possui forte efeito fotocatalítico tendo a função de bloqueador de raios UV (POSPIŠIL e NEŠPUREK, 2000).

5.4 Ensaio de colorimetria

Alterações na tonalidade de materiais poliméricos podem ser observadas devido à influência da radiação solar artificial. Assim, uma investigação sistemática dessas mudanças químicas é um importante ponto de estudo para a conservação da tinta de demarcação viária.

As Tabelas 8 e 9 apresentam as análises de cor das amostras com e sem adição de lignina, antes (valor inicial) e após (valor final) os ensaios de envelhecimento. Nelas estão representados os seguintes parâmetros: L* (claro/escuro), a* (verde/vermelho), b* (amarelo/azul) e ΔE^* (variação de cor).

Tabela 8: Variação dos parâmetros CIELAB em diferentes teores de lignina adicionados na tinta de demarcação viária antes e depois do W.O.

	% Lignina	L*	a*	b*	ΔE^*
Inicial		96,07	-0,82	1,44	
Final	0,0	93,78	-1,19	6,33	5,41
Δ		-2,29	-0,37	4,89	
Inicial		91,67	0,28	10,69	
Final	0,10	94,20	-1,22	4,87	6,52
Δ		2,53	-1,50	-5,82	
Inicial		87,82	1,67	13,20	
Final	0,25	94,04	-1,35	4,62	11,02
Δ		6,22	-3,02	-8,58	
Inicial		83,79	2,85	14,77	
Final	0,50	92,63	-0,67	6,59	12,55
Δ		8,84	-3,52	-8,18	
Inicial		81,64	2,50	15,07	
Final	1,00	93,17	-1,36	5,97	15,19
Δ		11,53	-3,86	-9,10	

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9 é possível verificar que a radiação UV, oriunda dos testes de envelhecimento artificial acelerado, causa variação de cor na tinta de demarcação asfáltica. A lignina ao ser adicionada a tinta, a torna mais escura, vermelha e amarela, de acordo com os valores dos parâmetros L*, a* e b* apresentados nas tabelas. O comportamento geral das tintas analisadas com lignina, após envelhecimento acelerado artificial, foi um aumento em L*, correspondente a um clareamento do pigmento durante o envelhecimento, e uma tendência sistemática de diminuição dos parâmetros b* e a*. Tal clareamento e consequente aumento do brilho das amostras podem ser atribuídos à suavização da superfície do filme durante a exposição à radiação UV (PINTUS, WEI e SCHREINER, 2012). Quanto maior a porcentagem de lignina adicionada à tinta de demarcação viária, maior a variação de cor observada.

Tabela 9: Variação dos parâmetros CIELAB em diferentes teores de lignina adicionados na tinta de demarcação viária antes e depois do envelhecimento em câmara de UV.

	% Lignina	L*	a*	b*	ΔE^*
Inicial		96,68	-0,86	1,97	
Final	0,00	96,49	-0,83	2,30	0,38
Δ		-0,19	0,03	0,33	
Inicial		91,54	-0,76	7,23	
Final	0,10	92,43	-0,95	3,26	4,07
Δ		0,89	-0,19	-3,97	
Inicial		87,86	1,60	13,02	
Final	0,25	91,07	0,19	8,45	5,76
Δ		3,21	-1,41	-4,57	
Inicial		84,08	2,79	14,87	
Final	0,50	89,50	0,88	10,23	7,39
Δ		5,42	-1,91	-4,64	
Inicial		81,64	2,50	15,07	
Final	1,00	89,97	0,54	10,77	9,58
Δ		8,33	-1,96	-4,30	

Polímeros acrílicos, devido à fotodegradação, podem ter sua tonalidade alterada, se tornando mais amarelos. Essa consequência pode ser atribuída à formação de sistemas de ligações duplas conjugadas (MELO et. al., 1999). A adição de lignina na tinta de demarcação asfáltica retardou o amarelamento das amostras. Como pode ser observado nas Tabelas 8 e 9, com a adição de lignina as amostras tornam-se mais azuis (Δb negativo), enquanto que a tinta sem lignina torna-se mais amarela após a exposição à radiação UV. A variação de cor na tinta de demarcação viária aditivada deve-se principalmente à liberação de grupos C=O devido à fotodegradação da lignina (PANDEY, 2005). As mudanças de cor da tinta durante a radiação de luz UV podem ser correlacionadas com a formação de grupos carbonila gerados durante a fotodegradação da tinta. De acordo com a Tabela 6, a adição de 1,0% de lignina aumentou em 68% a intensidade relativa da banda de absorção carbonila (C = O) após o ensaio na câmara de *Weather-o-meter* (W.O.) e causou a diferença de cor (ΔE^*) de 15,19, como mostra a Tabela 8. Como após o envelhecimento em câmara UV houve um decréscimo da área relativa da banda de C=O para as amostras com teor de lignina inferior a 1% m/m, a variação de cor tende a ser menor se comparada com o envelhecimento com radiação de arco de xenônio (W.O.).

De acordo com os resultados obtidos de variação de cor, é possível obter uma correlação entre a adição de lignina na tinta de demarcação viária e a proteção contra o amarelamento, característico do processo de envelhecimento. Este Fator de Proteção (FP) pode ser calculado a partir dos valores de b^* (coordenadas cromáticas para amarelo / azul) encontrados nas Tabelas 8 e 9. A equação (5) representa o cálculo do Fator de Proteção:

$$FP = |b_{i,final} - b_{i,inicial}| - |b_{i,inicial} - b_{0,inicial}|$$

$$FP = |b_{i,final} - 2b_{i,inicial} + b_{0,inicial}| \quad (5)$$

Na qual,

$b_{i,final}$: representa a coordenada cromática para cada amostra com lignina após o envelhecimento;

$b_{i,inicial}$: representa a coordenada cromática para cada amostra com lignina antes do envelhecimento e

$b_{0,inicial}$: representa a coordenada cromática para a amostra sem lignina antes do envelhecimento.

A tabela 10 apresenta os valores de fator de proteção para amostras com 0,10%, 0,25%, 0,50% e 1,0% m/m de lignina, para os testes de envelhecimento estudados.

Tabela 10: Fator de Proteção para diferentes teores de lignina adicionados na tinta demarcação asfáltica.

% Lignina	Fator de Proteção (W.O.)	Fator de Proteção (UV-B)
0,10	15,07	9,23
0,25	20,34	15,62
0,50	21,51	17,54
1,00	22,73	17,40

Maior adição de lignina na tinta de demarcação promoveu maior proteção contra o envelhecimento, principalmente à radiação de arco de xenônio. Esse resultado mostra um efeito benéfico da adição de lignina contra o amarelamento da tinta devido ao envelhecimento com o passar do tempo. A partir da Tabela 10, é possível inferir também que a proteção da lignina é maior quando a tinta é exposta a radiação UV-A (W.O) quando comparada a proteção dada quando submetida à exposição à radiação UV-B. Este resultado corrobora com o que foi dito na seção anterior, na qual foi evidenciado que a lignina não retardou a redução das áreas relativas das bandas de C-O, C=O após o envelhecimento acelerado artificial na câmara de UV (radiação UV-B), indicado que possa ter ocorrido o mecanismo de cisão das ligações da resina acrílica.

Aditivos em tintas são adicionados em pequenas quantidades, raramente os pigmentos totais excedem 5% da composição, e estes são geralmente divididos por funções. Quando adicionados a tinta proporcionam características especiais para a pintura ou melhoria nas suas propriedades (BIERWAGEN et. al., 2017). Neste estudo, a lignina foi adicionada como pigmento na marcação de pavimentos, promovendo o efeito anti-amarelamento durante ao envelhecimento, consequentemente aumentando a durabilidade e a eficiência das tintas de demarcação viária.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O envelhecimento da tinta de sinalização horizontal viária modificada com lignina contendo resina acrílica e sua degradação foi avaliada usando-se espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR). Concentrações de 0,10%, 0,25%, 0,50% e 1,00% em massa de lignina Kraft comercial foram adicionadas à tinta.

O uso da lignina como agente modificador de tinta de sinalização horizontal foi benéfico considerando o desempenho da tinta e a sua fotodegradação perante o envelhecimento artificial acelerado, que reproduz as condições ambientais as quais a tinta está sujeita (câmara de *Weather-o-meter*). A lignina cumpriu satisfatoriamente a função de proteção à oxidação da resina acrílica mediante a radiação com comprimento de onda de 340 nm a 800 nm. Para radiação UV-B, apenas na amostra com adição de lignina de 1% em massa, esse efeito foi observado.

A adição de 1,00% em massa de lignina na tinta de sinalização viária, maior concentração utilizada nos estudos, aumentou em 36,30% a resistência à abrasão da tinta. Um aumento de 3,37% na viscosidade e 4,67% em massa específica foi registrado para adição de 1,00% em massa de lignina na tinta. No entanto, todos os resultados estão de acordo com a especificação da Norma ABNT NBR 13669 (2012). Quanto aos ensaios de flexibilidade, tempo de secagem (*no-pick-up-time*) e estabilidade na estocagem, a lignina não ocasionou alteração significativa para os ensaios realizados.

A análise das mudanças de cor na pintura de sinalização modificada devido à fotodegradação mostra que os valores absolutos das coordenadas a^* e b^* diminuem, enquanto as coordenadas L^* e DE^* aumentaram com a irradiação da lâmpada de arco de xenônio.

A análise da mudança de cor na superfície da tinta acrílica modificada com lignina devido à fotodegradação mostra que os valores absolutos da coordenada b^* diminuíram com a irradiação UV, o que significa que a lignina retarda o amarelamento da tinta. A mudança total de cor (ΔE^*) pode estar associada à taxa de formação de grupos carbonila devido à fotodegradação da lignina. Assim para o ensaio de envelhecimento artificial acelerado realizado na câmara de W.O., foi observada maior variação de cor, tendo em vista que foi identificado nos espectros de FTIR um aumento do grupo C=O característico da degradação da lignina. A adição de lignina na tinta de sinalização está relacionada com a proteção contra o amarelamento da tinta, dado pelo fator de proteção obtido nesse estudo. A partir dos valores obtidos para o fator de proteção é

possível inferir que a proteção da lignina é maior quando a tinta é exposta a radiação UV-A (W.O) quando comparada a proteção dada quando submetida à exposição à radiação UV-B (envelhecimento artificial acelerado em câmara de UV).

De modo geral, foi obtido um efeito benéfico da adição de 1% em massa de lignina na tinta de sinalização horizontal. Esta adição aumentou a viscosidade, massa específica, mas sem comprometer o desempenho da tinta, além de aumentar a resistência à fotodegradação e à abrasão da tinta de sinalização. Alteração de cor foi observada, tendo em vista a tonalidade intrínseca da lignina. Pesquisas futuras serão realizadas usando tinta de sinalização nas cores amarelo e vermelho para minimizar o efeito da alteração de cor causada pela adição de lignina. Além disso, outras técnicas, tais como potencial zeta, reologia e análise térmica, devem ser realizadas a fim de complementar o trabalho.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13699: *Sinalização horizontal viária – Tinta à base de resina acrílica emulsionada em água*. Rio de Janeiro, 2012.

ABDELAZIZ, O. Y.; BRINK, D. P.; PROTHMANN, J.; RAVI, K.; SUN, M.; GARCÍA-HIDALGO, J.; SANDAHL, M.; HULTEBERG, C. P.; TURNER, C.; LIDÉN, G.; GORWA-GRAUSLUND, M. F. *Biological valorization of low molecular weight lignin*. *Biotechnology Advances*, 2016, Vol. 34, pp. 1318–1346.

ANGHELONE, M., SIMBÜRGER D.J, PINTUS V., SCHREINER, M. *Photostability and influence of phthalocyanine pigments on the photodegradation of acrylic paints under accelerated solar radiation*. *Polymer Degradation and Stability*, v. 146, p. 13-23, 2017.

ANGHINETTI, Izabel Cristina Barbosa. *Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias*. Monografia, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2012.

AMINZADEH, S.; LAUBERTS, M.; DOBELE, G.; PONOMARENKO, J.; MATTSON, T.; LINDSTROM, M. E.; SEVASTYANOVA, O. *Membrane filtration of kraft lignin: Structural characteristics and antioxidant activity of the low-molecular-weight fraction*. *Ind. Crops Prod* 2018; Vol. 112, pp. 200-209.

ASSIS, W.A.; ALMEIDA, G.; QUINDICI, M.L.Z.; OLIVEIRA, M.F.; MOTA, L.M. *Pigmentos*. IN: *Tintas – Ciência e Tecnologia*. 4ª Edição, Editora Blucher, São Paulo, 1124 p., 2009.

ÁVAR, L.; BECHTOLD, K. *Studies on the Interaction of Photoreactive L Stabilizers and UV-absorbers*. *Progress in Organic Coatings*, v.35, p. 11-17, 1999.

AZADFAR, M.; GAO, A. H.; BULE, M. V.; CHEN, S. *Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, Vol. 7, pp.58–66.

AZNAR, A. C.; PARDINI, O. R.; AMALVY, J. I. *Glossy topcoat exterior paint formulations using water-based polyurethane/acrylic hybrid binders*. *Progress in Organic Coatings*, v. 55, n. 1, p. 43-49, 2006.

BALASUNDRAM N, SUNDRAM K, SAMMAN S. *Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses*. *Food Chem* 2006; 99: 191–203.

BATISTA, K. B.; PADILHA, R. P. L.; CASTRO, T. O.; SILVA, C. F. S. C.; ARAÚJO, M. F. A. S.; LEITE, L. F. M.; PASA, V. M. D.; LINS, V. F. C. *High-temperature, low-temperature and weathering aging performance of lignin modified asphalt binders*. *Ind. Crops Prod* 2018; 111: 107-116.

- BAUER, D. R.; GERLOCK, J. L.; MIELEWSKI, D. F. *Photostabilization and Phododegradation in Organic Coatings Containing a Hindered Amine Light Stabilizer Part VII - HALS Effectiveness in Acrylic Melamine Coatings Having Different Free Radical Formation Rates*. *Polymer Degradation and Stability*, v.36, p. 9-15, 1992.
- BEISL, S.; MILTNER, A.; FRIEDL, A. *Lignin from Micro- to Nanosize: Production Methods*. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 18, n. 11, p. 1244, 2017.
- BELGACEM, M. N.; BLAYO, A.; GANDINI, A. *Organosolv lignin a filler in inks, varnishes and paints*. *Industrial Crops and Products*, Vol. 18, pg. 145-153, 2003.
- BENTLIN F.R.S., POZEBON D., DEPOI F.S. *Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metaloides por técnicas de espectrometria atômica*. *Química Nova*, v.32, n. 4, p. 884 – 890, 2009.
- BIERWAGEN G. P.; HUOVINEN A. M.; BHUIYAN M. S. H. *Paint Formulation. Reference Module*. *Materials Science and Materials Engineering*, 4, 2643-2665, 2017.
- BOERIU, C. G, BRAVO D., GOSSELINK R. J. A., DAM J. E. G. V. *Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy*. *Industrial crops and products*, v. 20, n. 2, p. 205-218, 2004.
- BORRALHO, M. F. M. *Estudo da Influência de Espessantes em Dispersões Aquosas Vinílicas e sua Aplicação em Tintas*. 2014. Tese de Doutorado.
- BORRERO-LÓPEZ, A.M., BLÁNQUEZ, A., VALENCIA, C., HERNÁNDEZ, M., ARIAS, M.E., EUGENIO, M.E., FILLAT, Ú., FRANCO, J.M. *Valorization of soda lignin from wheat straw solid-state fermentation: production of oleogels*. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 5198–5205, 2018.
- BREBU, M.; TAMMINEN, T.; SPIRIDON, I. *Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS*. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 104, p. 531-539, 2013.
- BROCCA, D.; ARVIN, E.; MOSBÆK, H. *Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water*. *Water research*, v. 36, n. 15, p. 3675-3680, 2002.
- CAO, L., YU I. K. M. , LIUC Y., RUANC X., TSANGA, D. C. W., HUNTD A. J., OK Y. S., SONGF H., ZHANG S. *Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects*. *Bioresource Technology*, 2018.
- CAKIĆ, S. M.; RISTIĆ, I. S.; VLADISLAV, J. M.; STAMENKOVIĆ, J. V.; STOJILJKOVIĆ, D. T. *IR-change and colour changes of long-oil air drying alkyd paints as a result of UV irradiation*. *Progress in Organic Coatings*, v. 73, n. 4, p. 401-408, 2012.
- CHEN, F.; LIU, W.; SEYED SHAHABADI, S. I.; XU, J.; LU, X. *Sheet-like lignin particles as multifunctional fillers in polypropylene*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4, n. 9, p. 4997-5004, 2016.

- CHEN, Z.; WAN, C. *Biological valorization strategies for converting lignin into fuels and chemicals*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 73, p. 610-621, 2017.
- CHIANTORE, O.; LAZZARI, M. *Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers*. Polymer, v. 42, n. 1, p. 17-27, 2001.
- CHIANTORE, O.; TROSSARELLI, L.; LAZZARI, M. *Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers*. Polymer, v. 41, n. 5, p. 1657-1668, 2000.
- CHODAK, I.; BREZNY, R.; RYCHLA, L. *Blends of polypropylene with lignin. I. Influence of a lignin addition on crosslinking and thermooxidation stability of polypropylene*. Chem. Pap, v. 40, p. 461, 1986.
- CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. *Chemistry of lignin-based materials*. Green materials, v. 1, n. 3, p. 137-160, 2013.
- CIOBANU, C., UNGUREANU, M., IGNAT, L., UNGUREANU, D., POPA, V.I. *Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method*. Industrial Crops and Products, v. 20, n. 2, p. 231-241, 2004.
- COLIN, A.; BABA, M.; BUSSIERE, P. O.; CAVALETTI, E.; NIZEYIMANA, F.; THERIAS, S. *Investigation of the thermo-oxidation mechanism of acrylic-urethane-silicone/amino-silane based topcoat*. Polymer Degradation and Stability, v. 114, p. 115-124, 2015.
- CUI, G., FAN, H., XIA, W., AI, F., HUANG, J. *Simultaneous enhancement in strength and elongation of waterborne polyurethane and role of star-like network with lignin core*. Journal of applied polymer science, v. 109, n. 1, p. 56-63, 2008.
- DE GONZALO, G.; COLPA, D. I.; HABIB, M. H.; FRAAIJE, M. W. *Bacterial enzymes involved in lignin degradation*. Journal of biotechnology, v. 236, p. 110-119, 2016.
- DE WILD, P. J.; HUIJGEN, W. J. J.; HEERES, H. J. *Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 93, p. 95-103, 2012.
- DECKER, C.; ZAHOUILY, K. *Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylate polymers*. Polymer Degradation and Stability, v. 64, n. 2, p. 293-304, 1999.
- DER-MG. DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM DE MINAS GERAIS. *Recomendações técnicas para sinalização viária horizontal*. Belo Horizonte, 2006,
- DUVAL, A.; LAWOKO, M. *A review on lignin-based polymeric, micro-and nano-structured materials*. Reactive and Functional Polymers, v. 85, p. 78-96, 2014.
- ELREBII, M.; MABROUK, A. B.; BOUFI, S. *Synthesis and properties of hybrid alkyd-acrylic dispersions and their use in VOC-free waterborne coatings*. Progress in Organic Coatings, v. 77, n. 4, p. 757-764, 2014.

EVORA, M. C.; GONÇALEZ, O. L.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; WIEBECK, H.; SILVA, L. G. A. *Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada*. *Polímeros*, v.12, n. 1, p. 60-68, 2002.

FATEMI, S.; VARKANI, M. K.; RANJBAR, Z.; BASTANI, S. *Optimization of the water-based road-marking paint by experimental design, mixture method*. *Progress in Organic Coatings*, v. 55, n. 4, p. 337- 344, 2006.

FAZANO, C. A. T. *Tintas: Métodos de Controle de Pinturas e Superfícies*. 6ª edição. Hemus, 2002.

FAZENDA, J.M.R.; DINIZ, F.D. *Introdução, história e composição básica*. IN: *Tintas – Ciência e Tecnologia*. 4ª Edição, Editora Blucher, São Paulo, 1124 p., 2009.

FERNANDES, D. M. *Estudo da Estabilidade Térmica de Blendas de Poli (álcool vinílico)/lignina Modificada*. Maringá, Abril de, 2005.

FORSTHUBER, B.; GRÜLL, G. *The effects of HALS in the prevention of photo-degradation of acrylic clear topcoats and wooden surfaces*. *Polymer degradation and stability*, v. 95, n. 5, p. 746-755, 2010.

FRAGATA, F.; AMORIM, C. C.; ORDINE, A. P. *Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações ultravioleta, UVA e UVB, e condensação de umidade*. *Corrosão e Protecção de Materiais*, Portugal, v. 29, n. 3, p. 91-98, 2010.

GAO, A. H., BULE M. V., LASKAR D. D., CHEN S. *Structural and thermal characterization of wheat straw pretreated with aqueous ammonia soaking*. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 60, n. 35, p. 8632-8639, 2012.

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

GILCA, I. A.; POPA, V. I. *Study on biocidal properties of some nanoparticles based on epoxy lignin*. *Cellulose Chemistry and Technology*, v. 47, n. 3–4, p. 239-245, 2013.

GNECCO, C. *Ensaio para determinação da composição e caracterização de tintas*. In: FAZENDA, J. M. R. (Coord.). *Tintas: ciência e tecnologia*. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2009. p. 1009-1082.

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

GORDOBIL, O.; DELUCIS, R.; EGÜÉS, I.; LABIDI, J. *Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties*. *Industrial Crops and Products*, v. 72, p. 46-53, 2015.

- GORDOBIL, O.; EGÜÉS, I.; LLANO-PONTE, R.; LABIDI, J. *Physicochemical properties of PLA lignin blends*. *Polymer Degradation and Stability*, v. 108, p. 330-338, 2014.
- GOSSELINK, R. J. A. *Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry*. 2011. University of Twente, 2011.
- GREGOROVÁ, A.; KOŠÍKOVÁ, B.; MORAVČÍK, R. *Stabilization effect of lignin in natural rubber*. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 2, p. 229-233, 2006.
- GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M.; AKCELRUD, L. *Degradation Profile of Polyethylene After Artificial Accelerated Weathering*. *Polymer Degradation and Stability*, v.79, p. 385-397, 2003.
- GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. *Adsorption of metal ions on lignin*. *Journal of hazardous materials*, v. 151, n. 1, p. 134-142, 2008.
- HARBERTSON, J. F.; PARPINELLO, G. P.; HEYMANN, H.; DOWNEY, M. O. *Impact of exogenous tannin additions on wine chemistry and wine sensory character*. *Food Chemistry*, v. 131, n. 3, p. 999-1008, 2012.
- HODÁSOVÁ, L., JABLONSKÝ M., ŠKULCOVÁ A., HÁZ A. *Lignin, potential products and their market value*. *Wood Research*, v. 60, n. 6, p. 973-986, 2015.
- HUANG, S., XIAO, J., ZHU, Y. A., QU, J. *Synthesis and properties of spray-applied high solid content two component polyurethane coatings based on polycaprolactone polyols*. *Progress in Organic Coatings*, v. 106, p. 60-68, 2017.
- HUSSIN, M. H., M., RAHIM A. A., IBRAHIM M. N. M., YEMLOUL M., PERRIN D., BROSSE N. *Investigation on the structure and antioxidant properties of modified lignin obtained by different combinative processes of oil palm fronds (OPF) biomass*. *Industrial Crops and Products*, v. 52, p. 544-551, 2014.
- JOHN, V. M.; SATO, N. M. N. *Durabilidade de componentes da construção*. *Construção e meio ambiente. Coletânea Habitar*, v. 7, p. 21-57, 2006.
- KAI, D.; CHUA, Y. K.; JIANG, L.; OWH, C.; CHAN, S. Y.; LOH, X. J. *Dual functional anti-oxidant and SPF enhancing lignin-based copolymers as additives for personal and healthcare products*. *RSC Advances*, v. 6, n. 89, p. 86420-86427, 2016.
- KAZMIERCZAK, C. S. *Proteções superficiais de estruturas de concreto*. In: ISAIA, G. C. (Ed.). *Concreto: ciência e tecnologia*. 1. ed. São Paulo: Ibracon, 2011. p. 1211-1231.
- KIRSCHWENG, B.; TATRAALJAI, D.; FÖLDES, E.; PUKÁNSZKY, B. *Natural antioxidants as stabilizers for polymers*. *Polymer Degradation and Stability*, v. 145, p. 25-40, 2017.

KOŠÍKOVÁ, B.; GREGOROVA, A.; OSVALD, A.; KRAJČOVIČOVÁ, J. *Role of lignin filler in stabilization of natural rubber-based composites*. Journal of Applied Polymer Science, v. 103, n. 2, p. 1226-1231, 2007.

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

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

LAMBOURNE, R. *Paint and Surface Coatings - Theory and Practice*, ED. Ellis Horwood Limited, Ney York, 1987.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. *Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers*. Progress in Polymer Science, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.

LEARNER, T.; CHIANTORE, O.; SCALARONE, D. *ICOM Committee for Conservation 13th Triennial Meeting*, Rio de Janeiro, Preprints. 2002.

LIU, X., Wang J., Li S., Zhuang X, Xu Y., Wang C., Chu F. *Preparation and properties of UV-absorbent lignin graft copolymer films from lignocellulosic butanol residue*. Industrial Crops and Products, v. 52, p. 633-641, 2014.

LIU, C. W. , SU , M.L., ZHOU, X.W., ZHAO , R . J . , L U, J .X . , WANG , Y.R , 2017a . *Analysis of content and distribution of lignin in cell wall of transgenic poplar with Fourier Infrared Spectrun (FTIR) and Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM)* . Spectrosc. Spect. Anal. 37, 3404 – 3408, 2017.

LOPES, Marina Stygar. *Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina klason e kraft*. Dissertação. 2018.

LORA, Jairo. *Industrial commercial lignins: sources, properties and applications*. In: Monomers, polymers and composites from renewable resources. 2008. p. 225-241.

LU, Q.; ZHU, M.; ZU, Y.; LIU, W.; YANG, L.; ZHANG, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; LI, W. *Comparative antioxidant activity of nanoscale lignin prepared by a supercritical antisolvent (SAS) process with non-nanoscale lignin*. Food Chemistry, v. 135, n. 1, p.63–67, 2012.

LUO, XIAOGANG; MOHANTY, AMAR; MISRA, MANJU. *Lignin as a reactive reinforcing filler for water-blown rigid biofoam composites from soy oil-based polyurethane*. Industrial crops and products, v. 47, p. 13-19, 2013.

LUO, S.; CAO, J.; MCDONALD, A. G. *Esterification of industrial lignin and its effect on the resulting poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) or polypropylene blends*. Industrial crops and products, v. 97, p. 281-291, 2017.

MAIA, D. R. J.; PAOLI, M. A. D. *Embranquecimento do Polipropileno Isotático Injetado Contendo TiO₂ como Pigmento*. Polímeros, v.10, n. 4, p. 209-217, 2000.

MELO, M. J.; BRACCI, S.; CAMAITI, M.; CHIANTORE, O.; PIACENTI, F. *Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone*. Polymer degradation and stability, v. 66, n. 1, p. 23-30, 1999.

MONTEIRO, G. M. M. *Análise de Revestimentos Orgânicos por Espectroscopia de Infravermelho*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. 2007.

MORGANTI, P.; STOLLER, M. *Chitin And Lignin: Natural Ingredients From Waste Materials To Make Innovative And Healthy Products For Humans And Plant*. press in: Chemical Engineering Transactions, 2017.

MOTTA, L. A. C.; SILKUNAS, N.; JÚNIOR, A. R. *Apostila Durabilidade de Polímeros – Princípios da Ciência dos Materiais Aplicados aos Materiais de Construção Civil*. Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia de Construção Civil, 2002.

MUTTURI, S.; PALMQVIST, B.; LIDÉN, G. *Developments in bioethanol fuel-focused biorefineries*. In: Advances in Biorefineries. 2014. p. 259-302.

NATALENSE, J.C.; GRAZIANI, M.; KURIYAMA, R. *Solventes*, IN: Tintas – Ciência e Tecnologia. 4ª Edição, Editora Blucher, São Paulo, 1124 p., 2009.

NGUYEN, T.; MARTIN, J.; BYRD, E. *Relating Laboratory and Outdoor Exposure of Coatings: IV. Mode and Mechanism for Hydrolytic Degradation of Acrylic-Melamine Coatings Exposed to Water Vapor in the Absence of UV Light*. Journal of Coatings Technology, v.75, n. 941, p. 37-50, 2003.

NÚÑEZ-FLORES, R., B. GIMÉNEZ, F. FERNÁNDEZ-MARTÍN, M.E. LÓPEZ-CABALLERO, M.P. MONTERO, M.C. GÓMEZ-GUILLÉN. *Physical and functional characterization of active fish gelatin films incorporated with lignin*. Food Hydrocolloids, v. 30, n. 1, p. 163-172, 2013.

ORLANDI M.E., ZOIA L., BERTINI F., CANETTI M., CACCIAMANI A., ELEGIR G. *Effect of ligno-derivatives on thermal properties and degradation behavior of poly(3-hydroxybutyrate)-based biocomposites*. Polymer Degradation and Stability 97, 1979-1987, 2012.

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

PANDEY, K. K. *A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, v. 71, n. 12, p. 1969-1975, 1999.

PANDEY, K. K. *Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood.* Polymer Degradation and Stability, v. 90, n. 1, p. 9-20, 2005.

PINTUS, V.; SCHREINER, M. *Characterization and identification of acrylic binding media: influence of UV light on the ageing process.* Analytical and bioanalytical chemistry, v. 399, n. 9, p. 2961-2976, 2011.

PINTUS, V.; WEI, S.; SCHREINER, M. *UV ageing studies: evaluation of lightfastness declarations of commercial acrylic paints.* Analytical and bioanalytical chemistry, v. 402, n. 4, p. 1567-1584, 2012.

PINTUS, V.; WEI, S.; SCHREINER, M. *Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments.* Microchemical Journal, v. 124, p. 949-961, 2016.

POSPÍŠIL, J.; NEŠPUREK, S. *Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance.* Progress in Polymer Science, v. 25, n. 9, p. 1261-1335, 2000.

PUCCIARIELLO, R.; D'AURIA, M.; VILLANI, V.; GIAMMARINO, G.; GORRASI, G.; SHULGA, G. *Lignin/Poly (ϵ -caprolactone) blends with tuneable mechanical properties prepared by high Energy ball-milling.* Journal of Polymers and the Environment, v. 18, n. 3, p. 326-334, 2010.

PUCCIARIELLO, R.; VILLANI, V.; BONINI, C.; D'AURIA, M.; VETERE, T. *Physical properties of straw lignin-based polymer blends.* Polymer, v. 45, n. 12, p. 4159-4169, 2004.

QIAN, Y.; ZHONG, X.; LI, Y.; QIU, X. *Fabrication of uniform lignin colloidal spheres for developing natural broad-spectrum sunscreens with high sun protection factor.* Industrial crops and products, v. 101, p. 54-60, 2017.

QUINTELA, M. B. O. A. *Durabilidade de revestimentos exteriores de parede em reboco monocamada.* Dissertação (Mestre em Construção de Edifícios) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2006.

RIBEIRO, M. C. S.; FERREIRA, A. J. M.; MARQUES, A. T. *Effect of natural and artificial weathering on the long-term flexural performance of polymer mortars.* Mechanics of Composite Materials, v. 45, n. 5, p. 515-526, 2009.

ROCHA, A.N., KAIRALLA, R.B., FERRACIOLI, A.C., ALFINITO FILHO, C. *Aditivos.* In: Tintas – Ciência e Tecnologia. 4ª Edição, Editora Blucher, São Paulo, 1124 p., 2009.

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

- ROSSI, STEFANO; SCRINZI, ERICA. *Evaluation of the abrasion resistance of enamel coatings*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 68, p. 74-80, 2013.
- SADEGHIFAR, H.; ARGYROPOULOS, D. S. *Correlations of the antioxidant properties of softwood kraft lignin fractions with the thermal stability of its blends with polyethylene*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 3, n. 2, p. 349-356, 2015.
- SAHA, S.; KOCAEFE, D.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. *Enhancing exterior durability of jack pine by photo-stabilization of acrylic polyurethane coating using bark extract*. Part 1: Effect of UV on color change and ATR-FT-IR analysis. Progress in Organic Coatings, v. 70, n. 4, p. 376-382, 2011.
- SALLA, J.; PANDEY, K. K.; SRINIVAS, K. *Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles*. Polymer Degradation and Stability, v. 97, n. 4, p. 592-596, 2012.
- SARKANEN, K.V.; LUDWING, C.A. *Lignins Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. Wiley Interscience, Nex York, 1971.
- SHANKAR, S.; REDDY, J. P.; RHIM, J. *Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films*. International journal of biological macromolecules, v. 81, p. 267-273, 2015.
- SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JR, N. *Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura*. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1, p. 100-114, 2015.
- STEWART, D. *Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics*. Industrial crops and products, v. 27, n. 2, p. 202-207, 2008.
- STRASSBERGER, Z.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. *The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery*. RSC Advances, v. 4, n. 48, p. 25310-25318, 2014.
- UPTON, B M.; KASKO, A. M. *Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: review and perspective*. Chemical reviews, v. 116, n. 4, p. 2275-2306, 2015.
- VALET, A. *Light Stabilizers of Paint*, Ed. Vincentz, Hannover, 1997.
- VANHOLME, R.; DEMEDTS, B.; MORREEL, K.; RALPH, J.; BOERJAN, W. *Lignin biosynthesis and structure*. Plant physiology, v. 153, n. 3, p. 895-905, 2010.
- VINU, R.; MADRAS, G. *Photocatalytic degradation of methyl methacrylate copolymers*. Polymer degradation and stability, v. 93, n. 8, p. 1440-1449, 2008.
- VILLANO D., FERNÁNDEZ-PACHÓN M.S, MOYÁ M.L., TRONCOSO A.M., GARCÍAPARRILLA M.C. *Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical*. Talanta 2007; 71: 230-235.

WENG, J.; MO, H.; CHAPPLE, C. *Over-expression of F5H in COMT-deficient Arabidopsis leads to enrichment of an unusual lignin and disruption of pollen wall formation*. *The Plant Journal*, v. 64, n. 6, p. 898-911, 2010.

WHITMORE, P. M.; COLALUCA, V. G. *The natural and accelerated aging of an acrylic artists' medium*. *Studies in Conservation*, v. 40, n. 1, p. 51-64, 1995.

WICKS, Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. *Educational Series - Exterior Durability*. *Journal of Coatings Technology*, v.71, n. 891, p. 31-36, 1999.

WICKS, Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P.; WICKS, D. A. (2007). *Organic Coatings: Science and Technology* 3^a Edição. John Wiley and Sons.

XIAO, B.; SUN, X.; SUN, R. *Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw*. *Polymer degradation and stability*, v. 74, n. 2, p. 307-319, 2001.

YACHIGO, S. *Studie on Polymer Stabilizers Part IV- Prevention of Oxidative Discoloration*. *Polymer Degradation and Stability*, v.37, p.107-113, 1992.

YAN, R., Yan D., Zhang N., Zhao Q. , Liu B. , Xiang W., Sunc Z., Xua R. , Zhang M., Hu W. *Performance of UV curable lignin based epoxy acrylate coatings*. *Progress in Organic Coatings*, v. 116, p. 83-89, 2018.

YANG, X. F.; LI, J.; CROLL, S. G.; TALLMAN, D. E.; BIERWAGEN, G. P. *Degradation of Low Gloss Polyurethane Aircraft Coatings Under UV and Prohesion Alternating Exposures*. *Polymer Degradation and Stability*, v.80, p. 51-58, 2003.

ZHOU, Z., XU, W., FAN, J., REN, F., XU, C. *Synthesis and characterization of carboxyl group-containing acrylic resin for powder coatings*. *Progress in Organi Coatings* 62, 179–182, 2008.