

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO BIÓTICA E ABIÓTICA DA
MISTURA POLIMÉRICA DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE COM O POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)**

Rosmary Nichele Brandalise

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais PPGEM

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO BIÓTICA E ABIÓTICA DA
MISTURA POLIMÉRICA DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE COM O POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)**

Rosmary Nichele Brandalise
Engenheira Química

Tese realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, e na Universidade de Caxias do Sul, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.
Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2008

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, PPGEM/UFRGS

Co-orientadora: Profa. Dra. Mara Zeni Andrade, PGMAT/UCS

Banca Examinadora:

Prof. Dr Derval dos Santos Rosa – Universidade de São Francisco-Itatiba/SP

Prof. Dr Telmo Francisco Manfron Ojeda –PPGCS/FAC, Agronomia/UFRGS

Prof. Dr Ademir José Zattera – PGMAT/UCS

Prof. Dr. Carlos Peres Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico esta Tese a minha família, que sempre acredita em tudo o que eu faço e de forma incondicional.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Maria Madalena de Camargo Forte pela orientação, pela dedicação e pelo profissionalismo constantes durante a realização desta Tese.

À Prof^a. Mara Zeni pela orientação, pela amizade e pelo incentivo do início ao fim da realização desta Tese.

Ao bolsista da Universidade de Caxias do Sul que acreditou e participou da proposta de pesquisa e dos resultados alcançados nesta Tese – Johnny De Nardi Martins.

À Venina dos Santos, amiga e colega pelo apoio desde o início do doutorado.

Aos colegas Ademir J. Zattera, Gláucio A. Carvalho, Regina C. R. Nunes, Claudia T. Panarotto, Ana Grisa Coulon, Otávio Bianchi e Neide Pessin pela amizade e pelo auxílio nas discussões e análises realizadas.

Aos colegas de trabalho Estevão Freire, Rudinei Fiorio, Janaína S. Crespo, Maira Finkler, Luiz A Puton, Heitor Ornaghi, Vinicius Pistor e Jorge F. Gomes pelo apoio.

À Universidade de Caxias do Sul, no nome de Alexandre Ribeiro, Roberto Mandelli e Suzana M. De Conto por propiciarem condições para a realização deste trabalho.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente nesta Tese, o meu agradecimento.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Materiais poliméricos e o meio ambiente	20
2.2 Degradação de polímeros	22
2.2.1 Degradação abiótica de polímeros – conceitos	23
2.2.2 Degradação biótica de polímeros – conceitos	29
2.2.2.1 Degradação biótica do HDPE e do PVA	35
2.3 Método para avaliação da biodegradação em composteira	39
2.4 Método para avaliação da degradação fotoquímica	44
2.4.1 O HDPEr e o PVA	44
2.5 Misturas poliméricas de HDPEr e PVA – aspectos termodinâmicos das misturas	50
3 OBJETIVOS	57
3.1 Objetivo geral	57
3.2 Objetivos específicos	57
4 MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1 Materiais	58
4.2 Métodos de preparação e degradação das amostras	58
4.2.1 Modificação química do HDPEr com anidrido maléico (AM) – HDPE-AM	59
4.2.2 Preparação das misturas poliméricas HDPEr/HDPE-AM/PVA	60
4.2.3 Degradação abiótica dos polímeros e das misturas por fotodegradação (radiação UVB e condensação)	60
4.2.4 Degradação biótica dos polímeros e das misturas – biodegradação	62
4.3 Métodos de caracterização dos polímeros e das misturas	64
4.3.1 Espectroscopia do infravermelho (FTIR)	65
4.3.2 Análise térmica – calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA)	65
4.3.3 Determinação do teor de gel	67
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
4.3.5 Determinação da massa molar	68
4.3.6 Percentagem de massa residual	69
4.3.7 Microscopia ótica	69
4.3.8 Determinação do teor de umidade	69
4.3.9 Análise termo-dinâmica mecânica (DMTA)	70
4.3.10 Ensaios mecânicos	70
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1 Características dos polímeros e misturas de HDPEr com PVA	71
5.1.1 Comportamento térmico e cristalinidade das misturas HDPEr com PVA	73
5.1.2 Estabilidade térmica das misturas de HDPEr com PVA	82
5.1.3 Morfologia das misturas de HDPEr com PVA	86
5.2 Avaliação da degradação abiótica dos polímeros e das misturas promovida pela radiação UVB	91
5.2.1 Avaliação do comportamento mecânico do HDPEr e das misturas com PVA não irradiadas	92
5.2.2 Avaliação do comportamento termo – dinâmico mecânico do HDPEr e suas misturas com PVA não irradiadas	97
5.2.3 Efeito da fotodegradação nas propriedades mecânicas das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA	101
5.2.4 Efeito da fotodegradação na estrutura física dos polímeros	105

5.2.5	Efeito da fotodegradação na estrutura física dos polímeros por TGA	106
5.2.6	Integridade das amostras <i>versus</i> processo de fotodegradação	109
5.3	Avaliação da degradação biótica dos polietilenos e de suas misturas com PVA em compostagem	110
5.3.1	Características da matéria orgânica usada como meio no processo de degradação por compostagem	110
5.3.2	Variação da massa dos filmes poliméricos durante processo de degradação por compostagem	113
5.3.3	Avaliação da modificação física dos filmes dos polímeros durante o período de exposição à compostagem	116
5.4	Avaliação comparativa da degradação abiótica (480 horas de irradiação UV) e biótica (após 120 dias de compostagem) para a mistura do HDPEr com PVA	129
5.4.1	Variação da perda de massa por TGA das misturas em função da degradação	129
5.4.2	Variação do índice de carbonila das misturas em função da degradação	133
5.4.3	Variação da massa molar dos polímeros e das misturas em função da degradação	136
5.4.4	Variação na cristalinidade dos polímeros e das misturas em função da degradação	139
6	CONCLUSÕES	142
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	144
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
	ANEXOS	157
ANEXO 1	– Métodos para avaliação da biodegradação em diferentes meios	158
ANEXO 2	– Tabela de correlação entre o tempo real de intemperismo e a ação do sistema com base na ASTM–G53 (Manual do Equipamento Câmara de UV)	159
ANEXO 3	– Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (a)35/5/60 e (b)30/10/60	160
ANEXO 4	– Micrografia de MEV da mistura PP/PVA com AM e glicerina	161

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Polímeros presentes no resíduo sólido urbano (%) das maiores cidades do Brasil em 2005	21
Figura 2 – Etapas do processo de termooxidação (PH – polímero olefínico)	24
Figura 3 – Mecanismo de reticulação na cadeia principal de poliolefinas como consequência de formação de radicais livres em processo de degradação ...	25
Figura 4 – Faixas da distribuição relativa de energias do espectro eletromagnético (UV/visível)	26
Figura 5 – Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo Norrish I	27
Figura 6 – Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo Norrish II	27
Figura 7 – Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo Norrish III	28
Figura 8 – Absorção de oxigênio pelo HDPE com irradiação e sem irradiação UV	28
Figura 9 – Curva do crescimento contínuo de microorganismos	30
Figura 10 – Tipos de degradação abiótica e biodegradação	32
Figura 11 – Etapas do processo de degradação biológica de polímeros	35
Figura 12 – Mecanismos da degradação enzimática do PVA	38
Figura 13 – Processo de geração de resíduos e ambientes de compostagem como alternativa sustentável para assimilação dos resíduos gerados	40
Figura 14 – Tipos de microrganismos encontrados no solo em proporções relativas	42
Figura 15 – Evolução genérica da temperatura <i>versus</i> tempo de compostagem	44
Figura 16 – Espectro no infravermelho do HDPE após diferentes períodos de exposição a radiação UV, destacando a banda de absorção do grupamento carbonila	48
Figura 17 – Espectro no infravermelho do HDPE após diferentes períodos de exposição, destacando a banda do grupamento vinil terminal	48
Figura 18 – Relação generalizada de propriedades de misturas poliméricas <i>versus</i> composição	52
Figura 19 – Corpos-de-prova para ensaio de fotodegradação por radiação UV	61
Figura 20 – Disposição aleatória dos corpos-de-prova no interior de equipamento de fotodegradação por radiação UV	61
Figura 21 – Processo de compostagem por pilhas	63
Figura 22 – Disposição dos filmes na composteira	63
Figura 23 – Coleta dos filmes na composteira após 70 dias de exposição	64
Figura 24 – Espectro de FTIR do PVA	72
Figura 25 – Espectros de FTIR do (a)HDPEr e do (b)agente de compatibilização 5% HDPE-AM.	72

Figura 26 – Curvas endotérmicas de DSC do HDPEr e do PVA e suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60	74
Figura 27 – Escala de temperaturas e transições térmicas (T _g , T _c e T _f) do HDPEr e PVA	75
Figura 28 – Representação esquemática da interação da carboxila do anidrido maléico grafitizado no HDPEr e as hidroxilas do PVA	76
Figura 29 – Curvas exotérmicas do termograma de DSC do (a)HDPEr e de suas misturas com PVA HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60; 30/10/60 e do (b)PVA puro	76
Figura 30 – Curva exotérmica do termograma de DSC do PVA	77
Figura 31 – Índice de cristalinidade (X _c) do HDPEr nas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA para 5 e 10% de HDPE-AM	79
Figura 32 – Índice de cristalinidade (X _c) dos polímeros e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (X _c misturas) em relação ao aumento dos teores de PVA com 5 e 10% de HDPE-AM	80
Figura 33 – Termograma de TGA, em atmosfera de nitrogênio, dos polímeros (a)HDPEr e (b)PVA.....	83
Figura 34 – Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (a)55/5/40 e (b)50/10/40	85
Figura 35 – Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio do polietileno e do agente de compatibilização HDPEr/HDPE-AM – 90/10/0.....	86
Figura 36 – Micrografias de MEV das misturas de HDPEr/PVA sem HDPE-AM (a)40/60 e (b)60/40,(1000x)	87
Figura 37 – Micrografia de MEV da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/5/40,(3500x)	87
Figura 38 – Micrografia de MEV (a)HDPEr, (b)PVA e das mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição (c)55/5/40 e (d)50/10/40, (1000x)	88
Figura 39 – Micrografias de MEV das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (a)35/5/60, (b)30/10/60, (c)15/5/80 e (d)10/10/80, (1000x)	89
Figura 40 – Micrografias de MEV das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (a)55/5/40, (b)50/10/40, (c)35/5/60 e (d)30/10/60, (1000x)	90
Figura 41 – Variação no teor de umidade das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 5 e 10% de HDPE-AM	92
Figura 42 – Curva tensão <i>versus</i> deformação das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 20, 40, 60 e 80% de PVA e 5%HDPE-AM	93
Figura 43 – Curva tensão <i>versus</i> deformação das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 20, 40, 60 e 80% de PVA e 10%HDPE-AM	94
Figura 44 – Resistência à tensão sob tração do HDPEr e suas misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM	95
Figura 45 – Resistência ao impacto do HDPEr e suas misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM	96
Figura 46 – Valores de dureza do HDPEr e suas misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM	97

Figura 47 – Curvas de módulo de perda <i>versus</i> temperatura do HDPEr e das misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM com composição 55/5/40 ; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60	98
Figura 48 – Curvas de $\tan \delta$ <i>versus</i> temperatura do HDPEr e misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM com composição 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60.....	99
Figura 49 – Curvas de módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura do HDPEr e misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM com composição 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60	100
Figura 50 – Resistência à tensão das misturas de HDPEr, PVA e 5% de HDPE-AM antes e após irradiação UV por 240 e 480 horas	102
Figura 51 – Mecanismo de fotodegradação do PVA	103
Figura 52 – Resistência à tensão das misturas de HDPEr, PVA e 10% de HDPE-AM antes e após irradiação UV por 240 e 480 horas	104
Figura 53 – Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio do HDPEr e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição (35/5/60) antes e após degradação fotoquímica por um período de 480 horas	107
Figura 54 – Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio do HDPEr e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 50/10/40 antes e após degradação fotoquímica por um período de 480 horas	108
Figura 55 – Valores da temperatura média diária do meio ambiente no período de experimentação na composteira, de 6/6/2006 a 6/9/2006	112
Figura 56 – Massa residual dos filmes poliméricos do HDPEr e suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA nas composições 55/5/40, 50/10/40, 35/5/60 e 30/10/60 em função do tempo de exposição na composteira	114
Figura 57 – Fotografia da composteira ilustrando a redução na altura da matéria orgânica (a) início do processo e (b) após 120 dias de compostagem.....	115
Figura 58 – Micrografias de MEV da superfície de um dos lados dos filmes do (a)HDPEr e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (b)55/5/40 (c)50/10/40, (d)35/5/60 e (e)30/10/60 após 120 dias de compostagem (140x)	117
Figura 59 – Fotografias dos filmes do HDPEr após 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 120 dias de compostagem	119
Figura 60 – Fotografias dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição (55/5/40) após 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 120 dias de compostagem	120
Figura 61 – Fotografias dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição (50/10/40) após 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 120 dias de compostagem	121
Figura 62 – Etapas da biodegradação de polímeros sintéticos	122
Figura 63 – Micrografia no MO do filme de HDPEr, após 10, 50 e 120 dias de compostagem (200x)	123
Figura 64 – Microscopia ótica dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/5/40, após 10, 50 e 120 dias de compostagem (200x)	124
Figura 65 – Micrografia no MO dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 50/10/40, após 10, 50 e 120 dias de compostagem (200x)	125

Figura 66 – Microscopia ótica dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 35/5/60, após 10, 50 e 120 dias de compostagem (200x)	126
Figura 67 – Microscopia ótica dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 30/10/60, após 10, 50 e 120 dias de compostagem (200x)	127
Figura 68 – Microscopia ótica dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 50/10/40, após 10 dias de compostagem (200x)	128
Figura 69 – Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio do HDPEr e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA (a)antes após (b) fotodegradação por 480 horas e (c)biodegradação por 120 dias em compostagem.	130
Figura 70 – Termograma de TGA da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 35/5/60 antes e após biodegradação por 120 dias em compostagem.	131
Figura 71 – Curva de perda de massa da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 50/10/40, antes e após processos de degradação por irradiação (480 horas UV) e biodegradação (120 dias)	132
Figura 72 – Espectro de FTIR da banda de carbonila (1715cm^{-1}) da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 55/5/40 (a)antes, biodegradada após um período de (b)50 dias, (c)120 dias e (d)fotodegradada por 480 horas	134
Figura 73 – Curva de DPM do HDPEr antes e após processos de fotodegradação (480h UV) e biodegradacão (120 dias) e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 50/10/40 após 120 dias de biodegradação	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Polímeros presentes no resíduo sólido urbano caracterizado por classe social no Município de Caxias do Sul (RS/Brasil) no ano de 2002	21
Tabela 2	– Definições de degradação e biodegradação para polímeros segundo várias normatizações	33
Tabela 3	– Número aproximado de microrganismos comumente encontrados no solo	41
Tabela 4	– Condições do meio, ideais para o crescimento de microrganismos	43
Tabela 5	– Normas ASTM para o processo de compostagem simulada	44
Tabela 6	– Relaxações características em polietilenos	45
Tabela 7	– Composições e custo das misturas poliméricas HDPEr/HDPE-AM/PVA.....	59
Tabela 8	– Parâmetros do processo de injeção de corpos-de-prova dos polímeros e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA.....	60
Tabela 9	– Temperatura e entalpia de fusão dos polímeros e suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA	73
Tabela 10	– Índice de cristalinidade por DSC dos polímeros e de suas misturas	78
Tabela 11	– Temperatura e tempo de cristalização do HDPEr e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA	81
Tabela 12	– Temperaturas de degradação das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA	82
Tabela 13	– Teor de gel do HDPEr e suas misturas com PVA após 240 e 480 horas de fotodegradação	105
Tabela 14	– Massa dos corpos-de-prova das amostras, após o ensaio de fotodegradação de 240 e 480 horas	109
Tabela 15	– Características do composto orgânico coletado em diferentes dias de compostagem em relação a data de disposição dos filmes poliméricos.....	111
Tabela 16	– Índice de carbonila das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60 após degradação fotoquímica por 480 horas, e biodegradação por 50 e 120 dias	135
Tabela 17	– Massas molares médias e polidispersão do HDPEr, antes e após processo de fotodegradação e biodegradação e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição (50/10/40) após biodegradação .	136
Tabela 18	– Temperatura de fusão da primeira corrida no DSC do HDPEr e suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/4/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60, antes e após processos de degradação por fotodegradação (480 horas) e biodegradação (120 dias)	139
Tabela 19	– Índice de cristalinidade do HDPEr e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/4/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60, antes e após processos de degradação por fotodegradação (480 horas) e biodegradação (120 dias)	140

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AM	– Anidrido maléico
ASTM	– <i>American Society for Testing Materials</i>
Atm	– Atmosfera
BOPP	– Polipropileno biorientado
CEN	– European Standardization Committee
C/N	– Relação carbono/nitrogênio
CO ₂	– Dióxido de Carbono
CO	– Monóxido de carbono
DBO	– Demanda Biológica de Oxigênio
DMTA	– Análise termo-dinâmica-mecânica
DSC	– Calorimetria exploratória diferencial
EPDM	– Terpolímero de etileno propileno e dieno
EVA	– Poli(etileno-co-vinil acetato)
Fc	– Fator de compressão da extrusora
FTIR	– Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
H ₂ O	– Água
H ₂ O ₂	– Peróxido de hidrogênio
HDPE	– Polietileno de alta densidade
HDPE-AM	– Agente de compatibilização
IC	– Índice de carbonila
L/D	– Relação comprimento/diâmetro da extrusora
LDPE	– Polietileno de baixa densidade
MEV	– Microscopia eletrônica varredura
Mn	– Massa molar numérica média
Mw	– Massa molar ponderal média
N ₂	– Nitrogênio
O ₂	– Oxigênio
PS	– Poliestireno
PADs	– Plásticos ambientalmente degradáveis
PE	– Polietileno
PEO	– Poli(óxido de etileno)
PET	– Poli(tereftalato de etileno)

pH	– Potencial hidrogeniônico
PHB	– Poli(hidroxibutirato)
PLA	– Poli(ácido láctico)
PQQ	– Pirroloquinoline quinone
SAO	– Oxidase em álcool secundário
BDH	– Dehidrogenase de β -cetona
PP	– Polipropileno
PVA	– Poli(álcool vinílico)
PVC	– Poli(cloreto de vinila)
RSU	– Resíduos sólidos urbanos
T _g	– Transição vítrea
T _m	– Temperatura de fusão
T	– Temperatura
T _c	– Temperatura de cristalização
t _c	– Tempo de cristalização
T _{c_i}	– Temperatura do início do processo de cristalização
T _{c_f}	– Temperatura do término do processo de cristalização
TCB	– Triclorobenzeno
T _f	– Temperatura de fusão
TGA	– Análises termogravimétricas
UV	– Luz ultravioleta
X _c	– Percentual de cristalinidade
Φ	– Taxa de aquecimento do ensaio de DSC
ΔG	– Energia livre de Gibbs
ΔH	– Entalpia
ΔS	– Entropia
ΔT_c	– Variação da temperatura de cristalização
CDM	– Curva de distribuição de massa molar
α	– Alfa
β	– Beta
γ	– Gama

SIMPLAS – Sindicato das Indústrias do Material Plástico do Nordeste Gaúcho

RESUMO

A ampla aplicação dos polímeros termoplásticos, em função dos avanços tecnológicos em várias áreas, aliada a motivos econômicos, tem elevado o percentual destes em lixões, aterros domésticos e industriais. Polímeros termoplásticos degradam de forma gradual ou rápida, dependendo da sua natureza química e condições ambientais. Polímeros biodegradáveis têm sido uma alternativa ambientalmente correta para aplicações nas quais possam substituir os não biodegradáveis. No entanto, propriedades mecânicas insatisfatórias, dificuldade de processamento e alto custo, restringem o uso dos polímeros biodegradáveis. Neste trabalho, misturas de polietileno (PE) de alta densidade pós-consumo (HDPEr) com o poli(álcool vinílico) (PVA), um polímero biodegradável, foram estudadas visando acelerar a degradação do PE após o seu descarte. Foi utilizado como agente compatibilizante, HDPEr modificado com anidrido maléico e peróxido de dicumila (HDPE-AM). As misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA foram avaliadas em duas condições de degradação distintas, uma em composteira, e outra em câmara de radiação UV controlada. As misturas de HDPEr com 40 e 60% de PVA apresentaram valores de resistência a tração superiores e morfologia adequada devido a interação entre fases poliméricas, observando o efeito sinérgico do agente compatibilizante. A mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com melhor desempenho de resistência à tensão, impacto e menor custo foi a com composição 70/10/20. O PVA teve influência na cristalização do PE causando um aumento da cristalinidade de 56% do PE puro, a 90% nas misturas. Após 480 horas de exposição à irradiação UV o PVA apresentou cisão de cadeias, e o HDPEr apresentou reticulação seguida de cisão de cadeias. A maior assimilação do PVA das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, pela ação microbiana, define o valor do Índice de carbonila para as misturas após compostagem; na fotodegradação, a degradação do PVA e do HDPEr contribuem para valores superiores de Índice de carbonila quando comparados a biodegradação. A mistura polimérica com composição 35/5/60 foi a que mais degradou em 50 dias de compostagem, com perda de massa de 15% sendo a amostra que apresentou a menor cristalinidade do estudo. A mistura polimérica com composição 35/5/60, com 5% de HDPE-AM, não fotodegradada, apresentou resistência à tração de 27 MPa, a qual decresceu em aproximadamente 45% após irradiação. A mistura polimérica com composição 50/10/40, com 10% HDPE-AM, não fotodegradada apresentou igual resistência a tração, 28 MPa, cujo valor teve decréscimo em torno de 48 e 39%, respectivamente, após 240 e 480 horas de irradiação UV. Neste estudo se verificou que a mistura de polietileno pós-consumo com PVA, em determinadas composições, amplia a vida útil do mesmo sem perda de propriedades, ao mesmo tempo em que favorece a sua decomposição ou degradação após descarte, quer seja em composteiras ou por processo fotoquímico. A adição de PVA em misturas com polietileno pode ser uma alternativa viável, para reutilização de polietilenos em aplicações nas quais a sua reciclagem seja inviável, como em filmes para agricultura e acondicionamento de dejetos orgânicos, favorecendo a degradação deste em tempo inferior ao convencional, tanto por degradação fotoquímica quanto por biodegradação.

ABSTRACT

The wide application of thermoplastic polymers due to the technological advances in several areas and also for economic reasons has increased the percentage of their disposal in dumps, domestic and industrial landfills. It is known that thermoplastic polymers are resistant to degradation and this degradation can occur gradually or rapidly, depending on their chemical nature and the conditions to which they are subjected. Biodegradable polymers have been studied as an environmentally correct alternative, aiming to replace polymers which are non-biodegradable or with slow degradation. However, biodegradable polymers have unsatisfactory mechanical properties, which restrict their use or increase their cost for use in certain applications. In this study blends with post-consumer high density polyethylene (HDPEr) and a biodegradable polymer, poly(vinyl alcohol) (PVA), were evaluated, aiming to favor the degradation of polyethylene in a shorter time after disposal. In order to improve the compatibilization in the blends, HDPEr chemically modified with maleic anhydride and dicumyl peroxide (HDPE-AM) was used as a compatibilizing agent. The HDPEr/HDPE-AM/PVA polymeric blends were submitted to two degradation conditions, one being the real situation of degradation in a composting process and the other degradation by controlled exposure to ultraviolet irradiation, a photochemical process. The HDPEr when blended with 40 and 60% of PVA, mutually compatible with HDPE-AM can be reused with improvement in mechanical property of tensile strength, thermal, and morphological presented by the synergism between the polymers. The best effect obtained relating to the resistance to tensile strength and the impact resistance of the blends was with the composition HDPEr/HDPE-AM/PVA 70/10/20. The PVA influence in promoting the crystallization of polyethylene increasing its crystallinity from 56% for pure polyethylene, to 90% in the blend. The PVA after photochemical degradation presents chain cleavage, after 480 hours of UV radiation, the HDPEr after 480 hours of UV radiation presented crosslinking followed by chain cleavage. Most of PVA assimilation of blends HDPEr/HDPE-AM/PVA, by microbial action, defines the value of the carbonyl Index for them after composting; photodegradation in the degradation of the PVA and the HDPEr contribute to higher values of carbonyl Index when compared to biodegradation. The blend with composition 35/5/60 was the most degraded in 50 days of composting, with a mass loss of 15%, possibly by its lower crystallinity. The best result for tensile strength of the blend with 5% of HDPE-AM, not photo degraded, was 27 MPa obtained with the composition 35/5/60; after irradiation, there was a loss of approximately 45%. The best result for tensile strength on the blend with 10% HDPE-AM, not photo degraded, was 28 MPa obtained with 50/10/40 and with a decrease from 48 to 39%, after 240 and 480 hours of UV radiation, respectively. The development of polymeric blends of HDPEr with PVA allowed to expand the life of the material, and the addition of PVA in the polyethylene, promoted changes in its chemical structure, in order to facilitate its degradation in times lower than conventional, both by photochemical degradation, or degradation.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a sociedade moderna testemunhou avanços científicos e tecnológicos nas mais diversas áreas, na busca de melhorias na qualidade, e o aumento da expectativa de vida. Os avanços significativos na medicina, mas, acima de tudo, os avanços na engenharia têm proporcionado soluções para muitos problemas atuais, por meio do desenvolvimento de novos materiais ou do uso desses combinados.

O homem conseguiu fazer e vivenciar experiências antes não vividas, por meio da utilização de novos materiais ao longo de sua existência.

Em muitas dessas experiências, até nas mais corriqueiras do dia-a-dia, tem-se o uso de diferentes materiais, sendo os poliméricos um dos mais versáteis. Na busca do equilíbrio entre o viver bem em harmonia com o meio ambiente, opta-se cada vez mais por materiais e processos ecologicamente corretos [1-4].

Uma abordagem atual no desenvolvimento de novos materiais está relacionada ao seu ciclo de vida, e considera o impacto ambiental deste, desde sua transformação até quando este passa a ser inservível [5,6].

Segundo Chiellini e Solaro [7], os materiais poliméricos, em função do seu uso extensivo e em função de propriedades características, tal como leveza, e por serem de baixo custo, ao serem descartados, sem controle ou inadequadamente, ameaçam ambientes naturais e a qualidade de vida no planeta.

Embora poucos produtos sejam concebidos considerando-se seu destino final (descarte ou reciclagem), os plásticos de fácil descarte têm sido muito criticados, devido à poluição visual que causam e pela dificuldade de reinserção destes no meio ambiente, em função da sua elevada resistência à degradação. Essa é de fato uma questão de grande relevância, pois avaliar quanto tempo um material deve resistir, antes de degradar ou biodegradar, para que seu descarte final ocorra em condições ecologicamente aceitáveis, é um dos desafios deste século.

Os polímeros tais como o polietileno de alta densidade (HDPE); o polietileno de baixa densidade (LDPE); o polipropileno (PP); o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poliestireno (PS), conhecidos como *commodities*, são produzidos em grande volume, têm um consumo médio de 80 kg/hab/ano na Europa, cerca de 27 kg/hab/ano no

Brasil, enquanto cada habitante norte-americano descarta 70 kg/hab/ano de resíduo plástico [8,9].

No Município de Caxias do Sul, cidade-alvo, com relação à motivação deste trabalho e viabilidade do uso destes resultados, tem aproximadamente 412 mil habitantes, com uma geração média diária de resíduos sólidos urbanos (RSU) de 350 toneladas, considerando 0,8 a 1kg de resíduo por habitante/dia a considerar a coleta seletiva. A quantidade de material polimérico depositado no aterro sanitário municipal é da ordem de 50 toneladas/dia, correspondendo a 14,6% do RSU. O polietileno é dos componentes poliméricos no resíduo sólido doméstico de maior volume, constituindo aproximadamente 50% deste, é o polímero encontrado em maior quantidade em aterros sanitários [10]. Considerando a grande resistência à degradação, principalmente a biodegradação do polietileno, a quantidade gerada deste nos aterros passa a ser acumulativa [11].

Estudos indicam que termoplásticos, após o descarte, podem sofrer degradação por vários mecanismos, a qual pode ocorrer de forma gradual ou rápida, dependendo das condições em que estes são submetidos e pela sua natureza química. Cadeias poliméricas saturadas não favorecem a degradação por microrganismos, ao contrário dos polímeros biodegradáveis, que podem apresentar heteroátomo na cadeia molecular; quando submetidos a condições favoráveis se degradam e rapidamente [12].

Polímeros biodegradáveis têm sido estudados como alternativa ambientalmente correta em relação a polímeros não biodegradáveis, ou com degradação gradual. Sabe-se, contudo, que os polímeros biodegradáveis hoje conhecidos apresentam propriedades mecânicas insatisfatórias para determinadas aplicações, e alguns têm custo elevado e, em geral, são de difíceis condições de processamento, o que restringe seu uso em determinadas aplicações [7].

É de grande interesse socioeconômico o estudo de métodos e processos que permitam avaliar o tempo de vida útil de um material, acelerar sua degradação ou biodegradação, para chegarem a um sistema de descarte ecologicamente aceitáveis. Determinar as condições, as composições da mistura dos polímeros, HDPE com PVA que permita a obtenção de propriedades mecânicas satisfatórias enquanto em uso destes, e que após descarte possam degradar em tempo menor que o convencional para o HDPE. Assim, este trabalho visa contribuir na discussão sobre o melhor aproveitamento dos polímeros, quer estendendo sua vida útil, quer

propondo alternativas para torná-los biodegradáveis e, dessa forma, facilitar sua re inserção em ciclos de transformações de materiais de forma natural.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais poliméricos e o meio ambiente

No Brasil, há uma geração aproximada de dois milhões e quinhentos mil t.dia⁻¹ de resíduo sólido, sendo 76% deste depositado a céu aberto, 13% depositado em aterros controlados, 10% em aterros sanitários, 0,9% são compostados em usinas e 0,1% incinerados [13].

O consumo de plásticos em 2005, no Brasil totalizou quatro milhões e duzentas mil toneladas. Também o consumo *per capita* de plástico passou para 22,7kg, valor este inferior ao de alguns países da Europa (Alemanha, Itália, Bélgica) e ao dos Estados Unidos, que é de 70kg [14].

A ampla aplicação dos polímeros tem como consequência uma elevada geração de resíduo sólido não biodegradável, e pode levar muitos anos para se decompor. Estudos mostraram que após a vida útil, termoplásticos tais como o polietileno de alta densidade (HDPE) e o poli(tereftalato de etileno) (PET) de garrafas, sem pré-tratamento para degradar e descartados no solo, podem levar anos para se decompor [7]. Já Grisa [15], em estudos mais recentes sobre degradação de HDPE em aterro sanitário, ou seja, em processo aeróbio, observou na superfície de embalagens de HDPE aterradas, escamas e fissuras, indícios estes decorrentes dos processos de degradação ocorridos. Essas evidências foram constatadas para um tempo de aterramento do resíduo entre 10 e 14 anos.

Segundo Orhan e Buyukgungor [11], o polietileno constitui aproximadamente 50% do resíduo polimérico encontrado no resíduo sólido urbano, seguido do PET e do polipropileno (PP) [16 -18].

O Município de Caxias do Sul, cidade localizada no Nordeste do Rio Grande do Sul (Brasil), é conhecido por ser o segundo maior pólo metal-mecânico e o quarto maior pólo transformador de plásticos do Brasil. Sua forte indústria de transformação e seus processos geram resíduos industriais de diferentes naturezas. Do ponto de vista do resíduo sólido doméstico polimérico, o polietileno de alta densidade é o polímero encontrado em maior quantidade (43% em massa) no aterro sanitário da cidade – o São Giácomo. A Tabela 1 apresenta a percentagem de polímeros presente no resíduo sólido urbano, proveniente da coleta regular no Município de Caxias do Sul, caracterizado por diferentes classes sociais no ano de 2002 [10, 16].

Tabela 1 – Polímeros presentes no resíduo sólido urbano caracterizado por classe social no Município de Caxias do Sul (RS/Brasil) no ano de 2002 [10]

Tipo de resíduo Polimérico	Percentagem de polímeros no RSU (% em massa)			
	Classe alta	Classe média	Classe baixa	Média geral
HDPE	40,04	47,35	41,36	43,00
LDPE	30,91	18,93	21,08	23,64
PS	9,10	6,67	3,00	6,29
PET	9,96	14,96	15,64	13,52
PP	2,74	5,23	4,83	4,27
PVC	0,00	0,00	2,97	0,99
Multicamadas	4,53	1,25	2,52	2,77
Outros	2,72	5,51	8,60	5,61

A reciclagem, a reutilização ou a recuperação dos polímeros gerados nos processos produtivos e pós-consumo é importante sob vários pontos de vista, mas, principalmente, pela possibilidade de que esses polímeros permaneçam grande período no meio ambiente, causando poluição do solo e dos rios, o que não se justifica se for considerado que sua aplicação inicial era de um curto tempo de vida comercial [19].

A Figura 1 apresenta a percentagem média dos polímeros encontrados no resíduo sólido doméstico das maiores cidades do Brasil, levantamento realizado em estudos feitos por Paoli [20] no ano de 2005.

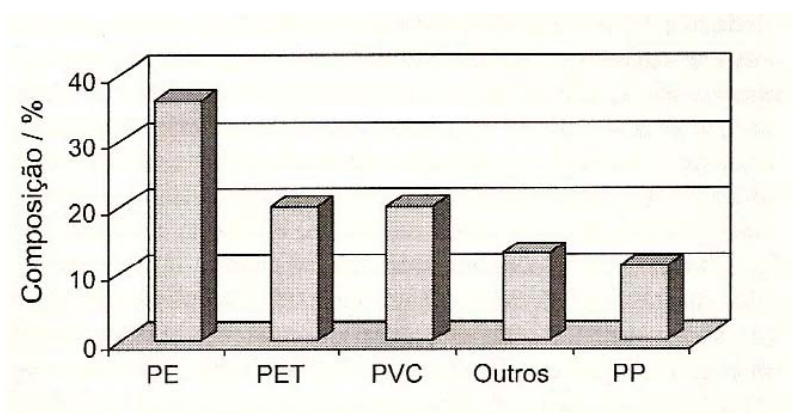


Figura 1 – Polímeros presentes no resíduo sólido urbano (%) das maiores cidades do Brasil em 2005 [20].

Com o objetivo de minimizar a possibilidade de permanência dos materiais poliméricos no meio ambiente, Chandra e Rustgi [21] indicaram que reações

controladas de degradação podem ser utilizadas de forma vantajosa, pois permitem modificar características de interesse em sistemas poliméricos, tais como a mistura de polímeros não degradáveis com biodegradáveis, como, por exemplo, a mistura de polietileno, ou poli (cloreto de vinila), ou poliestireno com o amido [21 – 23]. Outros exemplos de que reações controladas de degradação podem ser utilizadas de forma eficiente são vistos no processo de mastigação da borracha, que permite a introdução dos demais componentes da formulação pela diminuição da massa molar (Pachekoski) [24], na utilização de materiais bioabsorvíveis pelo corpo humano em suturas, evitando nova intervenção cirúrgica (Hench) [4], ou na utilização de materiais que permitem a liberação de drogas de forma controlada pela degradação do polímero, com posterior assimilação gradual pelo corpo humano (Griffith) [25].

O desenvolvimento de misturas de polímeros não biodegradáveis com degradáveis seria sem dúvida uma forma de reintroduzir os materiais poliméricos em ciclos de transformações de materiais de forma natural; no entanto, as propriedades em geral dos polímeros biodegradáveis não atendem a inúmeras aplicações. Assim, planejar ou projetar produtos ou novos materiais, considerando a disposição final deste, se reciclagem ou descartado em aterro sanitário, ou em qualquer outra forma de disposição e/ou tratamento, é fundamental para o gerenciamento futuro de resíduos sólidos domésticos e industriais, que contenham polímeros.

2.2 Degradação de polímeros

A degradação é uma reação química que leva à cisão das cadeias poliméricas, podendo ser causada por diferentes tipos de agentes físicos e químicos, e pode modificar irreversivelmente as propriedades dos materiais poliméricos [26]. Porém, processos degradativos nem sempre devem ser considerados prejudiciais às propriedades dos materiais, como já citado pelos autores Hench, Chandra e Rustgi, Pachekoski, Griffith [4, 21, 24 e 25] e podem representar uma alternativa ambiental e tecnológica viável para o gerenciamento dos resíduos em geral.

A degradação de um material polimérico pode ter sua origem em diferentes aspectos combinados, implicando em uma análise mais complexa dos resultados e produtos gerados nesta, e pela diversidade de variáveis envolvidas no processo de degradação em si. A degradação de um polímero depende da natureza do mesmo e

das condições a que é submetido, podendo variar desde fatores abióticos (sol, calor, umidade) até a assimilação por microrganismos (bactérias e fungos) [27].

As reações de degradação dos polímeros podem ser classificadas como degradação térmica, mecânica e química (fotodegradação, termooxidação, fotooxidação), também chamadas de degradação abiótica e a degradação biológica, conhecida como biótica [28-33].

Os diferentes tipos de degradação dos polímeros podem ser analisados segundo Kelen [29] pelos seguintes aspectos:

- em relação à severidade da degradação, esta poderá ser superficial ou estrutural;
- em relação aos mecanismos gerais das reações de degradação, esta poderá ocorrer com e sem a cisão da cadeia principal dos polímeros;
- de acordo com a atuação dos agentes de degradação, esta poderá ter como causa o processamento do polímero, condições de uso do polímero/produto ou após o uso do material polimérico;
- por fim, em relação aos agentes ou fatores causadores da degradação polimérica, esta poderá ocorrer pela ação de agentes físicos (radiação solar, temperaturas, atrito mecânico); agentes químicos (água, ácidos, bases, oxigênio, solventes, ozônio e outros poluentes atmosféricos) e biológicos (microrganismos, tais como fungos e bactérias).

2.2.1 Degradação abiótica de polímeros – conceitos

A degradação térmica refere-se à reação de degradação em temperaturas superiores as suportadas pelas estruturas poliméricas, podendo induzir mudanças químicas nos polímeros. A maioria dos polímeros orgânicos é sensível à temperatura, alterando a sua estabilidade pela ação do calor e estas características variam com o tipo de estrutura química do polímero. O PVC puro, por exemplo, tem baixa estabilidade térmica, enquanto que poliimidas aromáticas têm excelente resistência à temperatura [31-33].

A termooxidação é a degradação de polímeros pela ação da luz, do calor, do ataque químico ou cisalhamento, provocando a perda de propriedades, pela reação com o oxigênio, e a formação de produtos da oxidação e dióxido de carbono (CO₂).

Esta pode ocorrer segundo um mecanismo que compreende quatro etapas: iniciação, propagação, ramificação e terminação [30,34].

Segundo as reações mostradas na Figura 2, a iniciação ocorre por cisão homolítica das ligações covalentes do polímero, podendo ocorrer na cadeia principal ou não, promovendo a formação de macrorradicais (P^{\cdot}), altamente reativos. Essa etapa pode ocorrer por ação de temperatura, mas fotólise também pode desencadear o processo. Os macrorradicais, na presença de oxigênio, formam radicais peróxi (POO^{\cdot}), que reagem novamente com o polímero, gerando hidroperóxidos ($POOH$) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos instáveis e se decompõem facilmente, dando continuidade às reações de oxidação. Os radicais (OH^{\cdot}) gerados na decomposição dos hidroperóxidos são eficientes abstratores de hidrogênio e conseguem atacar a cadeia do polímero, dando origem a novos radicais no sistema. A etapa de terminação das reações de oxidação ocorre pelo acoplamento de dois radicais livres, podendo formar produtos estáveis, como os compostos POH e $P-P$, ou não estáveis, tais como os peróxidos, o que evidencia a natureza autocatalítica do processo (Figura 2) [35,36].

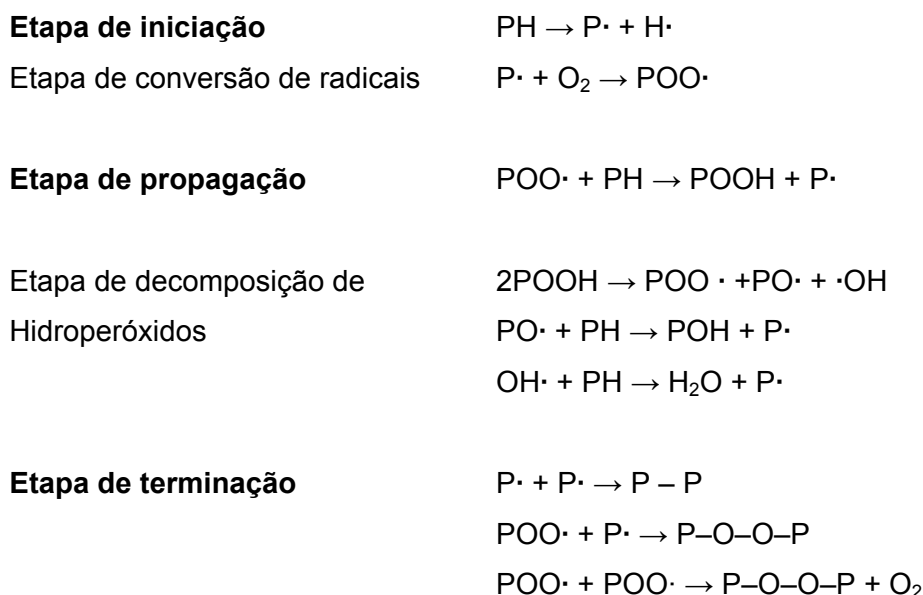


Figura 2 – Etapas do processo de termooxidação (PH – polímero olefínico) [35].

Segundo Ranby e Rabek [37], normalmente processos de degradação ocorrem mediante reações em cadeia, via radical livre, quando há nesses processos a deteriorização gradativa das propriedades dos polímeros, com cisões de cadeias, ramificações de cadeias poliméricas e reações de formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, e a iniciação do processo de oxidação, com geração de radicais livres; na presença de oxigênio, pode ser promovida ou acelerada pela ação de luz ultravioleta (UV), denominada de fotooxidação.

A Figura 3 apresenta a degradação de poliolefinas, por cisão aleatória na cadeia principal e formação de reticulações.

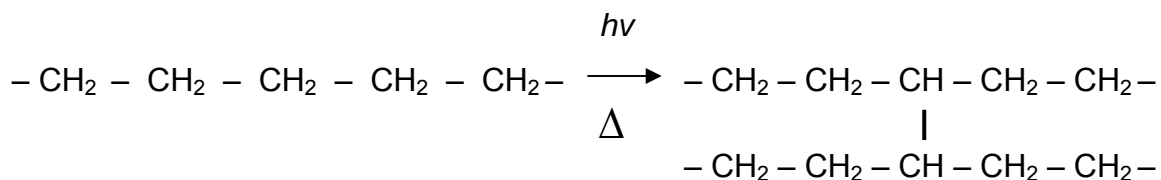


Figura 3 – Reticulação na cadeia principal de poliolefinas como consequência de formação de radicais livres em processo de degradação [37].

Os polímeros têm diferente comportamento fotodegradativos à luz UV. Essas variações no comportamento são resultantes das diferentes estruturas moleculares e químicas presentes nos polímeros, e energias de dissociação variadas. Quando aditivado ou com grupos remanescentes do processo de polimerização, por exemplo, as poliolefinas absorvem radiação em comprimento entre 290 a 400nm [38-40].

A região do UV pode ser subdividida em três faixas de comprimento de onda: UV-A de 315 – 400nm, UV- B de 290 a 315nm e UV – C abaixo de 290nm, como pode ser visto na Figura 4 [41], sendo a faixa UV- B a mais agressiva para polímeros.

O amarelecimento do material, modificação no aspecto da superfície, tal como: descoloração, superfícies quebradiças, enrijecimento superficial, diminuição dos valores das propriedades mecânicas e outras, são as alterações mais relevantes dos materiais degradados pela radiação solar [42, 43].

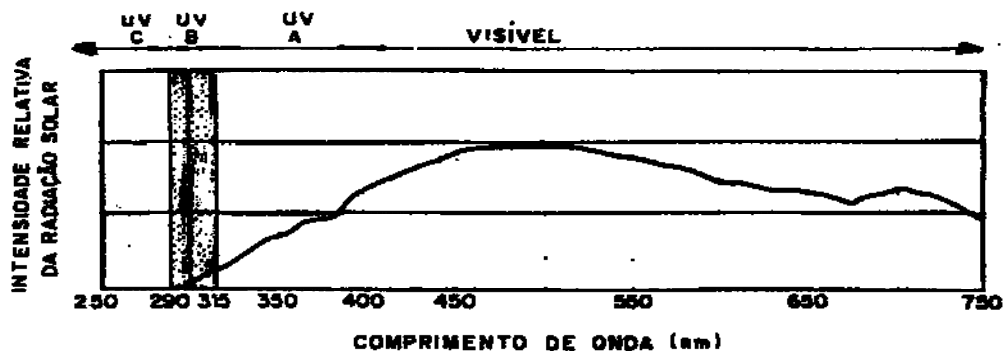


Figura 4 – Faixas da distribuição relativa de energias do espectro eletromagnético (UV/visível) [41].

Os produtos gerados na degradação de poliolefinas por energia térmica e radiação UV são semelhantes, havendo diferença na quantidade de ácidos gerados que é maior no processo de fotooxidação [44], na peroxidação iniciada por calor, permite a obtenção de produtos cetona mais estáveis, quando comparado ao processo por radiação UV [45].

Ao contrário da oxidação térmica que ocorre na superfície e em regiões abaixo dela, a fotooxidação é um processo limitado à superfície [46].

Os polímeros de cadeia saturada e sem grupos funcionais, como poliolefinas, não deveriam absorver radiação UV presente na luz solar; porém, é de conhecimento que, durante a síntese, processamento e uso final de polímeros, tais como polietileno e polipropileno, podem ter suas estruturas alteradas, principalmente pela introdução de grupos, tais como: vinil ($>C=CH_2$), carbonilas ($>C=O$) e hidroperóxidos ($\cdot OOH$), como resultados da fotoiniciação ou restos de catálise [47,48]. Esses grupos, denominados cromóforos, funcionam como sensibilizadores fotoquímicos e absorvem a radiação UV, causando a fotodegradação. Outros cromóforos importantes nos processos de fotodegradação são as insaturações ($-C=C-$) e os anéis aromáticos presentes em polímeros, como no poliestireno e nos poliésteres insaturados [49-52]. Esses grupos excitados se decompõem via reações fotoquímicas classificadas de Reações do tipo Norrish I, II e III [21,53].

Pela capacidade dos cromóforos incorporados nos polímeros absorverem mais luz UV que o polímero original, o processo de fotooxidação tem característica auto-acelerativa mais acentuada.

De acordo com Jabarim e Lofgrem [53], o mecanismo de reação do tipo Norrish I tem como resultado a quebra de cadeia com cisão α , homolítica, entre o

grupo carbonila e o átomo adjacente do carbono, (Figura 5). Caracteriza-se usualmente pela formação de monóxido de carbono (CO) [21].

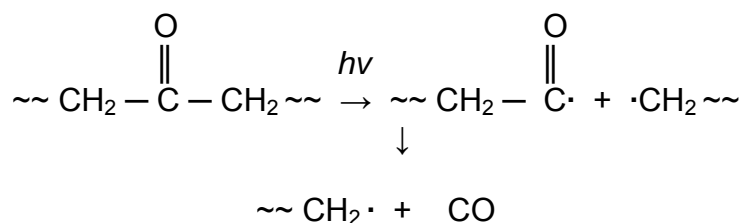


Figura 5 – Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo Norrish I [21].

Segundo Albertsson, Andersson e Karlsson [54], outra possibilidade é a ocorrência de reação Norrish tipo II (Figura 6), com cisão intramolecular, não radicalar, que ocorre pela formação de um estado de transição de seis membros; a abstração de um átomo de hidrogênio do carbono γ resulta em decomposição por cisão α , formando uma olefina e um álcool ou cetona; para polietilenos resulta em uma insaturação terminal e na formação de um grupo enol/cetona [55].

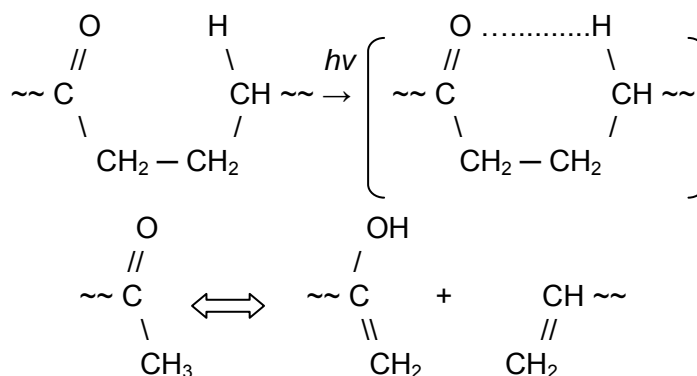


Figura 6 – Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo Norrish II [21].

Nas reações de fotodegradação tipo Norrish III, ocorre à cisão intramolecular não radicalar da ligação C – C adjacente à carbonila, envolvendo a transferência de um átomo de hidrogênio do carbono β , e conduzindo à formação de uma olefina e de um grupo aldeídico. Na Figura 7, tem-se o mecanismo de reação tipo Norrish III.

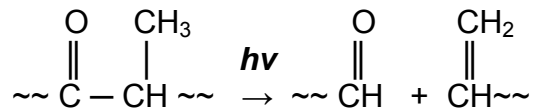


Figura 7 – Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo Norrish III [21].

Na Figura 8, Ranby e colaboradores ilustram a absorção de oxigênio pelo polietileno de alta densidade (HDPE), a 100°C sem irradiação (termooxidação) e a 30°C com irradiação de UV (fotooxidação), em relação ao tempo de exposição [39].

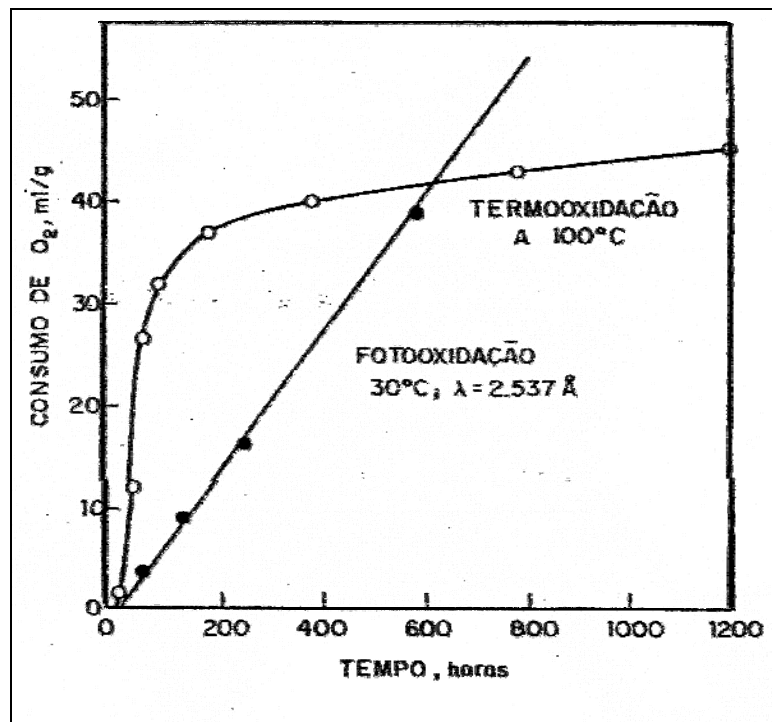


Figura 8 – Absorção de oxigênio pelo HDPE com irradiação e sem irradiação UV [39].

De acordo com Agnelli e colab. [56], a formação de radicais livres no processo termooxidativo é dependente exclusivamente da absorção de oxigênio e da reação direta entre o oxigênio molecular e o polímero com grande influência da temperatura.

2.2.2 Degradação biótica de polímeros – conceitos

É a degradação que ocorre pela ação de enzimas produzidas por microrganismos que ocorrem no meio ambiente ou em órgãos de animais. A biodegradação converte compostos orgânicos em compostos orgânicos mais simples, mineralizados e redistribuídos em ciclos elementares, como o do carbono, do nitrogênio e do enxofre. Como produto desse processo, tem-se o dióxido de carbono, o metano e os componentes celulares microbianos, entre outros [21, 57].

O ambiente biológico, no qual os polímeros estão presentes, inclui a presença de microrganismos responsáveis pela degradação das substâncias poliméricas. Esses microrganismos necessitam de alimento para obter energia e sintetizar novas células. Os elementos indispensáveis aos microrganismos são: hidrogênio, oxigênio, carbono, sódio, magnésio, manganês, cálcio, nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, cobalto, ferro, entre outros [58-60].

Dois tipos de microrganismos, bactérias e fungos, têm particular interesse na biodegradação de polímeros naturais e sintéticos. Como os microrganismos têm dimensões reduzidas, são estudados como população e não individualmente. O crescimento celular gera um aumento de massa e de tamanho da população, seguido de divisão celular. O crescimento e a reprodução de microrganismos, à medida que utilizam alimento (substrato) disponível, podem ser representados graficamente por meio da curva do crescimento, conforme apresentado na Figura 9. Nesta a concentração do substrato (s) e o logaritmo de número de células (x) encontram-se no eixo das ordenadas, e o tempo no eixo das abscissas [61].

De acordo com a fonte de carbono utilizada em seu metabolismo, produção de energia e síntese de matéria orgânica, os microrganismos podem ser classificados em autótrofos (utilizam o dióxido de carbono como fonte de carbono) ou heterótrofos (utilizam a matéria orgânica como fonte de carbono)[61].

De acordo com a necessidade de oxigênio, os microrganismos podem ser divididos em aeróbios (utilizam oxigênio dissolvido para seu metabolismo) e anaeróbios (desenvolvem-se em ambientes com ausência de oxigênio) [61].

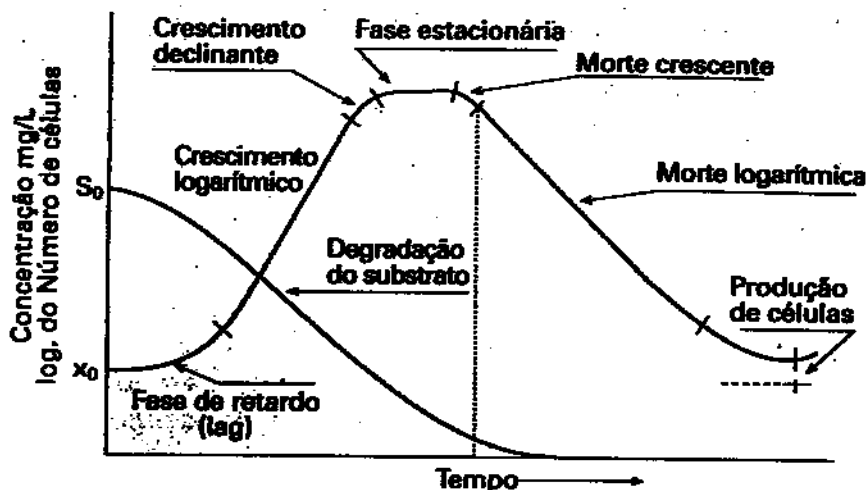


Figura 9 – Curva do crescimento contínuo de microrganismos [61].

As bactérias são organismos unicelulares, relativamente simples e muito pequenos, cujo material genético não está envolto por uma membrana nuclear especial; por essa razão são denominadas procariotos. Os fungos são eucariotos, organismos cujas células possuem um núcleo definido, circundado por um envelope especial chamado membrana nuclear [62].

Os fungos são microrganismos de particular importância na degradação dos materiais. Apresentam um conjunto de características próprias que permitem sua diferenciação das plantas: não sintetizam clorofila, não têm celulose em sua parede celular, exceto alguns fungos aquáticos, e não armazenam amido como substância de reserva [63].

Os fungos produzem enzimas como lípases, invertases, lactases, proteinases, amilases, etc., que hidrolisam substratos para suprirem-se de materiais nutrientes. Suas ações resultam de processos aeróbios. O pH mais favorável para seu desenvolvimento está entre 5 e 7. Seu crescimento é mais lento que o das bactérias, e suas culturas precisam, em média, de 7 a 15 dias ou mais de incubação [21, 64].

Segundo Kiehl [65], o crescimento dos microrganismos ocorre em três fases distintas: na primeira fase tem-se a aclimação, não ocorre um crescimento significativo de microrganismos, (lag); nesse estágio, as bactérias elaboram o arsenal enzimático. Numa segunda fase, ocorre o crescimento exponencial, o substrato é abundante, e o número de microrganismos cresce. Numa terceira fase, ocorre uma estabilização no crescimento, não há mais fonte de alimento/energia

para os processos de crescimento, e a toxicidade do meio é elevada pelo acúmulo de excretas, promovendo a morte dos microrganismos.

Os microrganismos secretam enzimas quando em contato com polímeros biodegradáveis, e estas são capazes de promover a cisão do material em segmentos menores que os originais, com diminuição da massa molar numérica média [59,60]. Esses processos de cisão da cadeia podem ocorrer em ambientes aeróbios e anaeróbios, ao contrário dos fungos [21].

Para Bragança [66], enzimas são essencialmente catálise biológica. A maior quantidade de enzimas são proteínas, tendo cadeias peptídicas com complexas estruturas tridimensionais. Frequentemente, enzimas estão relacionadas com seu modo de ação. Hidrolases, por exemplo, são enzimas que catalisam a hidrólise de ligações ésteres, éter e amidas. A celulase, geralmente encontrada em bactérias e fungos, é a enzima responsável por hidrolisar a celulose.

As enzimas podem se ajustar a ambientes específicos, nos quais suas atividades e estruturas tridimensionais são otimizadas. Para enzimas humanas ou enzimas isoladas de células humanas, o ambiente é uma solução aquosa, com pH 6 a 8, na faixa de temperatura de 35 a 40°C. Solventes orgânicos são prejudiciais para muitas enzimas, mas sua atividade pode permanecer mesmo em ambientes de água quente e salinos [21]. Diferentes enzimas têm diferentes atividades, algumas enzimas alteram o substrato por meio de mecanismos de radicais livres, a oxidação biológica e hidrólise biológica.

A hidrólise não enzimática de polímeros é facilitada pela hidrofiliidade, enquanto a enzimática e microbial dependem do balanço hidrófobo/hidrofílico na estrutura polimérica.

Polioléfinas ou cadeias contendo ligações covalentes do tipo C – C degradam-se por mecanismos de oxidação, e polímeros contendo heteroátomos nitrogênio e oxigênio, tais como: poliésteres, amido e celulose, sofrem hidrodgradação (Figura 10).

A Figura 10 ilustra os tipos de degradação abiótica e biótica que podem ocorrer nos polímeros, de acordo com a estrutura química dos mesmos [28].

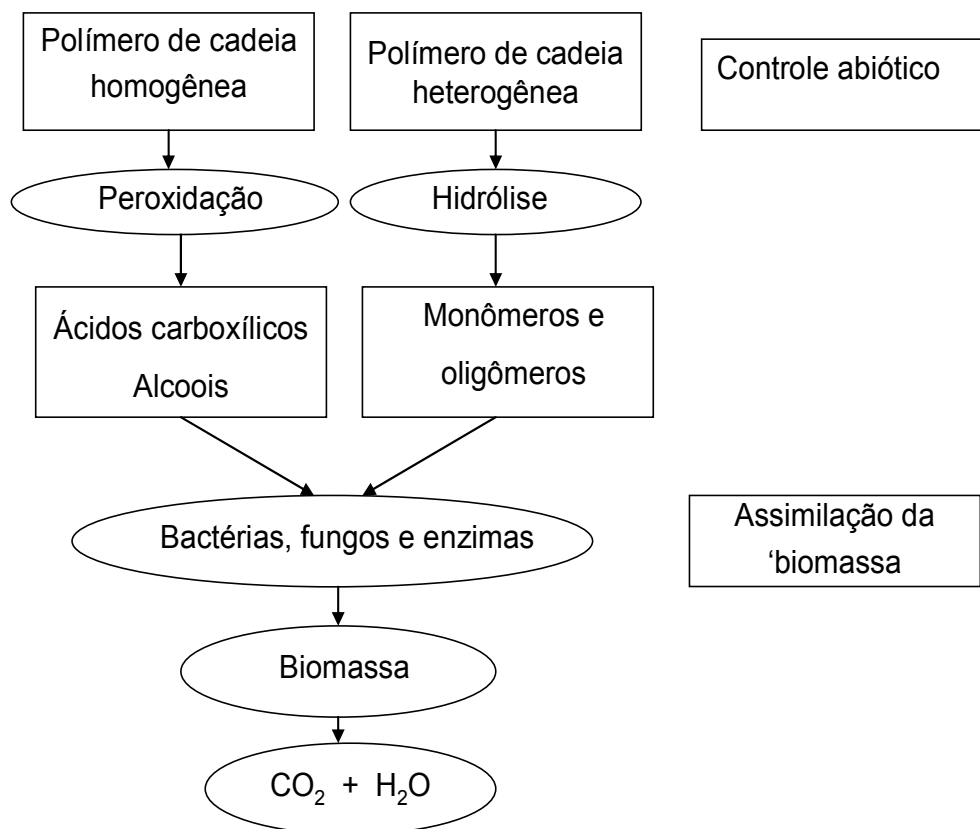


Figura 10 – Tipos de degradação abiótica e biodegradação [28].

A biodegradação, de todos os processos de degradação dos polímeros é a que gera certa discordância entre autores com relação ao seu conceito. Frequentemente, materiais são referidos como biodegradáveis, porém, na prática, essa denominação é usada indiscriminadamente por diversos autores. A *American Society for Testing Materials* (ASTM) reuniu na terminologia D883-99 [67] definições pertinentes ao assunto biodegradação. Segundo a norma citada, plásticos biodegradáveis (*biodegradable plastics*) reportam-se a duas designações: plásticos degradáveis (*degradable plastic*), que têm como definição “plástico capaz de sofrer mudanças significativas na estrutura química em condições específicas de ambiente, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos apropriados para plásticos, e em um período de tempo especificado no método”. A outra designação descreve *biodegradable plastics* como plástico cuja degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas.

Segundo Innocentini-Mei e Mariani [68], o conceito de plásticos ambientalmente degradáveis (PADs) compõe um vasto grupo de materiais

poliméricos, naturais e sintéticos (feitos pelo homem), que sofrem alterações químicas, sob a influência de fatores ambientais. As alterações químicas devem ser acompanhadas por uma completa assimilação microbiana dos produtos da degradação, resultando em dióxido de carbono e água.

Segundo a *Federal Toxic Substances Control Act* [69], a ação microbiana deve promover a cisão de compostos orgânicos para produzir CO₂, H₂O, óxidos ou sais minerais de outros elementos. Os outros produtos formados devem estar associados aos processos metabólicos normais dos microrganismos.

Outras definições para degradação e biodegradação são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Definições de degradação e biodegradação para polímeros segundo várias normatizações

NORMAS	Definição de degradação / biodegradação
ISO 472 1988	Plásticos biodegradáveis são os que sofrem uma mudança significativa nas suas estruturas químicas, sob condições ambientais determinadas, resultando na perda de algumas propriedades a serem medidas por normas apropriadas para plásticos, e aplicadas em um período de tempo determinado para sua classificação. As mudanças nas estruturas químicas resultam da ação natural de microrganismos [70].
DIN 103.2 1993	Biodegradação é um processo que resulta em metabólicos naturais e produtos. Processo em que bactérias, fungos e suas enzimas consomem as substâncias como fonte de alimento. É um processo relativamente rápido, dependendo do tipo de mistura polimérica, temperatura e quantidade de oxigênio [71].
ASTM D20 1996	Plásticos degradáveis são materiais plásticos que são transformados em compostos de massa molar menor, na presença de organismos de ocorrência natural [72].
<i>Japanese Society of Biodegradable Plastics</i> – 1996	A sociedade japonesa de plásticos biodegradáveis propôs um padrão para a degradabilidade que foi aceito naquele país e tem sido considerado pela Organização de Padrões Internacional [73].
ASTM D6400 1999	No plástico biodegradável, a degradação é resultante da ação de microrganismos tais como bactérias e fungos [74].

Na ASTM D6400-99 [74], no item 6.2, lê-se: um produto plástico tem considerável desintegração se, após teste em escala laboratorial, em processo de

compostagem controlada, apresentar não mais que 10% de massa remanescente em relação à massa inicial, anterior ao processo, com dimensões de partícula remanescente de 2 mm. Essa mesma norma faz referência ao item 7.2.1 da norma ASTM D6002-96 [75], que cita, como método aceito para simulação de compostagem, a ASTM D5338-98 [76], conhecido como Teste de *Sturm*, em que a amostra submetida à biodegradação está na forma de partículas e não filme, podendo, no final do estágio de biodegradação, ter dimensões de 2 mm. Segundo a *European Standardization Committee* (CEN), é considerado biodegradável o material que se biodegradar 90% em 6 meses de exposição.

Segundo Gu [77] a maior parte dos polímeros, cuja estrutura da cadeia principal é constituída de segmentos de carbonos, é inerte ao ataque de microrganismos. Isso se deve ao fato de que tais polímeros, para serem biologicamente metabolizados por um microrganismo, necessitam ser transformados em fragmentos de baixa massa molar, por intermédio de inúmeras reações químicas. Enzimas oxidativas secretadas por bactérias podem induzir a reação de degradação dos polímeros, pois são seguidas de uma colonização superficial, promovendo a erosão superficial por decorrência da formação de um biofilme.

Gu [78] definiu biofilme como complexo ecossistema microbiológico, embebido em uma matriz polimérica, aderido a uma superfície de materiais e constituído essencialmente de partículas de proteínas de lipídios, de fosfolipídios carboidratos, de sais minerais, de vitaminas, de microrganismos, entre outros. Os requisitos para a formação de biofilme são: superfície, umidade, nutriente e microrganismos.

De acordo com Gu [78] e Nortermans [79], a formação de biofilme se processa por vários caminhos: 1)fixação da bactéria (cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente); 2) consolidação da bactéria na superfície (aumentando a dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbial), 3) ataque da enzima ou radicais de origem biológica de polímeros e aditivos com fragilidade e perda de estabilidade mecânica, 4) por acúmulo de água penetrando na matriz polimérica causando intumescimento, 5) alteração da coloração dos polímeros podendo também ser causada pela excreção microbiana.

A Figura 11 ilustra, de forma resumida, a seqüência de eventos do processo de degradação biológica de um polímero [80].

A biodegradação pode, contudo, não ser enzimaticamente induzida e, na maioria dos casos não o é, sendo comum à iniciação de vários processos governada por mecanismos, sem a presença de seres vivos; trata-se de processos abióticos, de origem orgânica e físico-química. Essa simples distinção conduz a conceitos polêmicos do que é biodegradação [24].

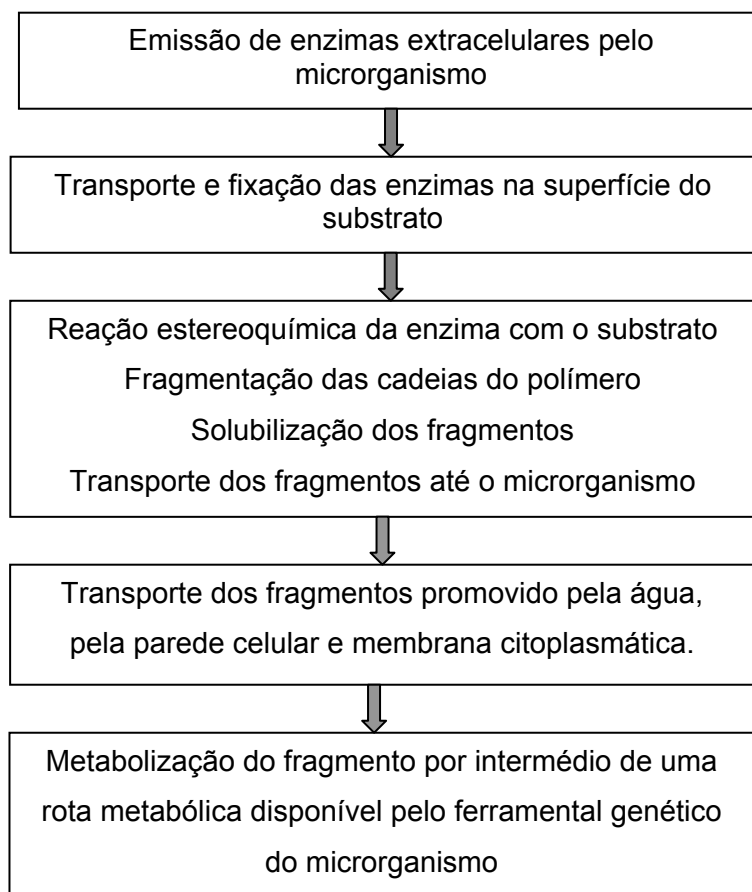


Figura 11 – Etapas do processo de degradação biológica de polímeros [80].

2.2.2.1 Degradação biótica do HDPE e do PVA

Observando a ação de microrganismos em misturas, Lima e colab. [81] submeteram a mistura de polietileno de baixa densidade (LDPE) e amido a colônias de microrganismos da espécie *Phanerochaete chrysosporium* e linhagem selvagem *Talaromyces wortmannii*, em ensaio monitorado de 165 dias a 28°C. As amostras ensaiadas apresentaram aumento de massa após o término do estudo.

El-Shafei e colab. [82] justificaram que o aumento da massa das misturas poliméricas biodegradadas devia estar relacionado à presença dos microrganismos dentro da matriz polimérica, os quais buscam nutrientes para dar continuidade ao seu metabolismo.

Na década de 90, um dos polímeros mais utilizados para induzir a biodegradação do polietileno (PE) foi o amido. Esse polímero aumentava a suscetibilidade à fotooxidação, à termooxidação da mistura e, conseqüentemente, favorecia as reações de biodegradação [83,84]. Esse tipo de mistura permitia acelerar o processo de degradação/biodegradação, quando comparado a degradação do polietileno puro [85].

Feuilioley e colab. [86] estudaram a degradação do polietileno, na forma de filmes, em diferentes meios e métodos. A primeira conclusão do estudo foi a observação de uma pequena biodegradação dos filmes de PE comerciais, bem como a formação de ligações cruzadas; microfragmentos foram encontrados no solo depois de dois anos do teste.

Muitos polímeros inertes têm mostrado maior suscetibilidade a biodegradação depois da fotooxidação, depois que alterações são feitas em suas cadeias. Componentes presentes, com baixa massa molecular, são mais suscetíveis à biodegradação por serem mais acessíveis a reações químicas [87].

Amostras de LDPE, previamente submetidas a um tratamento térmico (105 e 150°C) por Manzur e colab. [88] apresentaram formação de radicais livres capazes de oxidação e ruptura da cadeia. Após tratamento térmico, as amostras foram submetidas à biodegradação em um tratamento biológico, por nove meses, a 29°C em um meio de cultura com colônias de quatro fungos diferentes (*Aspergillus niger*, *Gliocladium virens*, *Penicillium pinophilum* e *Phanerochaete chrysosporium*). Observaram, pela técnica de Raios X e microscopia eletrônica de varredura, que os microrganismos atacaram a região amorfa do LDPE, alterando a cristalinidade do polímero.

A biodegradabilidade do PE termooxidado foi estudada em três condições: agar-agar na presença de quatro fungos (*Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Paecilomyces variotti* e *Gliocladium virens*); três compostagens em diferentes temperaturas; e, em um meio líquido, por respirômetro, na presença de três *Streptomyces*. Constataram qualitativa evidência de bioassimilação (conversão em

biomassa via fenômeno biológico) dos filmes de PE oxidado nos fungos, com um aumento da massa do PE [89].

O PVA é o único polímero com segmentos de carbono – carbono na cadeia que é biodegradável em condições aeróbias e anaeróbias. Sua degradação foi demonstrada por Matsumura [90]. A proposta de mecanismo de degradação do PVA em colônias de *Pseudomonas* foi corroborada por Shima e colab. [91], que sugeriam a cooperação de *pirroloquinoline quinone* (PQQ) na biodegradação. Em solução, o maior mecanismo de biodegradação do PVA é representado por uma endoclivagem randômica da cadeia do polímero.

O estágio inicial é a oxidação específica dos grupos 1,3 hidróxi mediado por enzimas do tipo: oxidase em álcool secundário (SAO), hidrogênios dos grupos hidróxi são abstraídos por oxidase para a forma β -hidróxi cetona, β -dicetona e dehidrogenase (BDH), para resultar em β -hidroxi cetona, bem como 1,3-dicetona. Os grupos posteriores estão suscetíveis à cisão das ligações C – C promovida por hidrolase β -cetona dando origem à formação de carboxil e metilcetona como grupos finais [91,92].

A distribuição e o tipo de microrganismos capazes de degradar o PVA são limitados, quando comparados com os que degradam poliésteres alifáticos, como poli(hidróxi alcanoato) e poli(ϵ -caproactona) [93].

Scott referiu-se em seus estudos a duas propostas para o mecanismo de biodegradação para o PVA, um proposto por Watanabe [94] e outro, proposto por Susuki [95], este considerado mais adequado com formação de cetonas vizinhas, a partir do isolamento da bactéria *Pseudomonas O-3*, capaz de degradar o PVA.

A proposta de mecanismo de degradação de PVA, usando *Pseudomonas O-3* proposto por Susuzi e colab. encontra-se ilustrada na Figura 12.

Em estudos posteriores, apenas um grupo restrito de microrganismos tais como *Pseudomonas spp*, *Alcaligenes faecalis* [96] e *Bacillus megaterium* [97] foram consideradas capazes de degradar o PVA.

O PVA e o PVA modificado com ácido oxálico foram submetidos a ensaios de biodegradação com o fungo *Aspergillus niger* e com a bactéria *Pseudomonas aeroginosas*, segundo normas ASTM G21-70 [98] e ASTM G22-76 [99]. Os filmes de PVA e PVA-oxálico apresentaram redução de massa de 15 e 6%, respectivamente, quando em contato com a cultura de *Pseudomonas aeroginosas*, fato não observado após contato com o fungo *Aspergillus niger*. Os filmes submetidos ao contato de

ambas as colônias apresentaram alterações morfológicas, o que confirma o início da biodegradação [100].

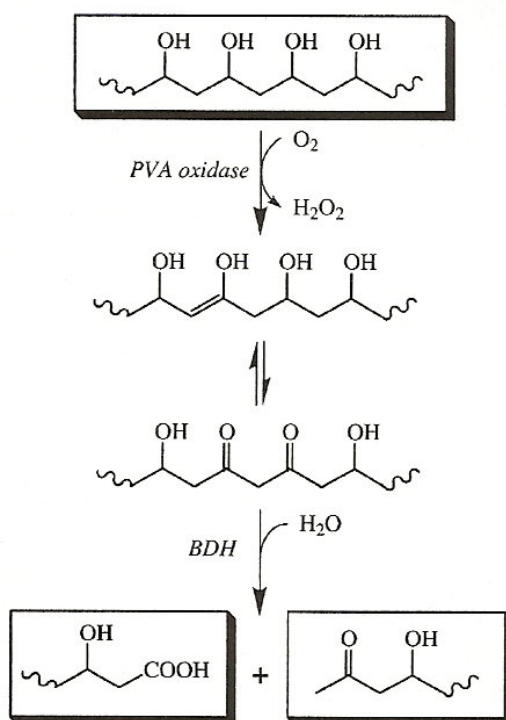


Figura 12 – Mecanismo da degradação enzimática do PVA [95].

Estudos com filmes produzidos com PVA e amido foram realizados buscando elucidar o mecanismo de degradação dos mesmos, após terem sido submetidos a bactérias (*Bacillus subtilis*, *Pseudomonas vesicularis*, pH=7 a 30°C, origem esgoto) e/ou enzimas (α -amilase). A perda de massa constatada no tratamento biológico foi de 70% e constataram o rompimento dos filmes nas condições: pH= 9, a 30°C. Na degradação enzimática, constataram a perda de massa não somente do PVA como também do amido nas misturas contendo 40% de PVA, 50% de perda de massa depois do primeiro dia de incubação em α -amilase e 48% após cinco dias em contato com as bactérias [101].

Um método desenvolvido para isolar microrganismos capazes de degradar PVA consistiu da confecção de placas de agar com catalase e peroxidase acrescida de (PQQ) no meio de cultura [77]. A reação de PVA-oxidase é acompanhada da geração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), que foi considerado um inibidor da formação da colônia de bactérias segundo Tokiva e colab. [102].

Bactérias que degradam PVA foram isoladas de fontes, como esgoto de fábrica de tingimento de tecido, cultivadas em solo, conforme Lee e colab. [103]. *Cardiobacterium sp* e uma bactéria não identificada (SB69) degradaram PVA por simbiose. Em contraste, *Achromobacter cholinophagum* degradou PVA sem nenhuma interação. Foi realizado o Teste de *Sturm* (ASTM D5338-98) [76] usando a simbiose de *Cardiobacterium s* (SB69), *Achromobacter cholinophagum* para medir a taxa de mineralização de PVA em CO₂. A taxa de mineralização mostrou-se independente do grau de polimerização de PVA. A degradação foi de 75% de PVA em 46 dias a 28 °C de temperatura no teste.

Microrganismos isolados foram inoculados em 300mL de meio, com *Bacillus C* e *Serratia* (bactérias), sem outra fonte de carbono a não ser filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno contendo amido (6 a 10%), a uma temperatura de 25°C, por 20 dias. Após 20 dias de incubação, obtiveram-se populações da ordem de 10⁴ para *Bacillus C* e 10⁶ para os outros. No caso do LDPE, todas as bactérias inoculadas cresceram, apesar da dificuldade de utilização da fonte de carbono do polímero. Apenas com *Serratia* foi verificada a queda das propriedades mecânicas em relação aos filmes originais. Com o *Bacillus C* e LDPE/amido, foi observada a maior taxa de degradação [104].

2.3 Método para avaliação da biodegradação em composteira

Polímeros em geral, apesar da alta estabilidade química, degradam com o tempo. A taxa de degradação (degradação/tempo que o polímero leva para se degradar) é o que permite distinguir polímeros “não degradáveis” (polietileno, polipropileno, *nylon*, etc.) de polímeros biodegradáveis. A classificação de material polimérico biodegradável depende da taxa de degradação (tempo) em determinadas condições. Ciclos estabelecidos para processos de compostagem (processo bio-oxidativo controlado, aeróbio, que em condições adequadas de umidade e de pH, propicia a degradação de resíduos heterogêneos por ação de uma flora bacteriana variada) são atualmente indicados como padrões para as taxas de degradação [68].

Narayan e colab. [105] realizaram ensaios de biodegradação de poli(ácido láctico) (PLA) confrontando os resultados obtidos com simulações laboratoriais, de acordo com a norma ASTM e ISO, com os resultados de ensaios de biodegradação em reais condições de compostagem. Concluíram que as normas limitam os testes a

determinadas condições e características, e limitações podem diferir dos sistemas em situação real.

O grande desafio é testar com precisão, confiabilidade e reprodutibilidade a biodegradabilidade de um material em real ambiente de compostagem, porque os ambientes, nos quais a biodegradação acontece, diferem amplamente em termos de composição microbiana, potencial hidrogeniônico (pH), temperatura, umidade dos reproduzidos nos laboratórios. A criação de mais ambientes de compostagem, relacionados à disposição de resíduos passíveis de biodegradação, é necessária para garantir um gerenciamento de resíduos sólidos, eficiente [106].

Numa adaptação a Narayan e Pettigrew na *ASTM Standardization News* a Figura 13 ilustra as relações existentes entre o processo de geração de resíduos e a necessidade de criação de ambientes de compostagem, como alternativa sustentável para a assimilação dos resíduos gerados [106].

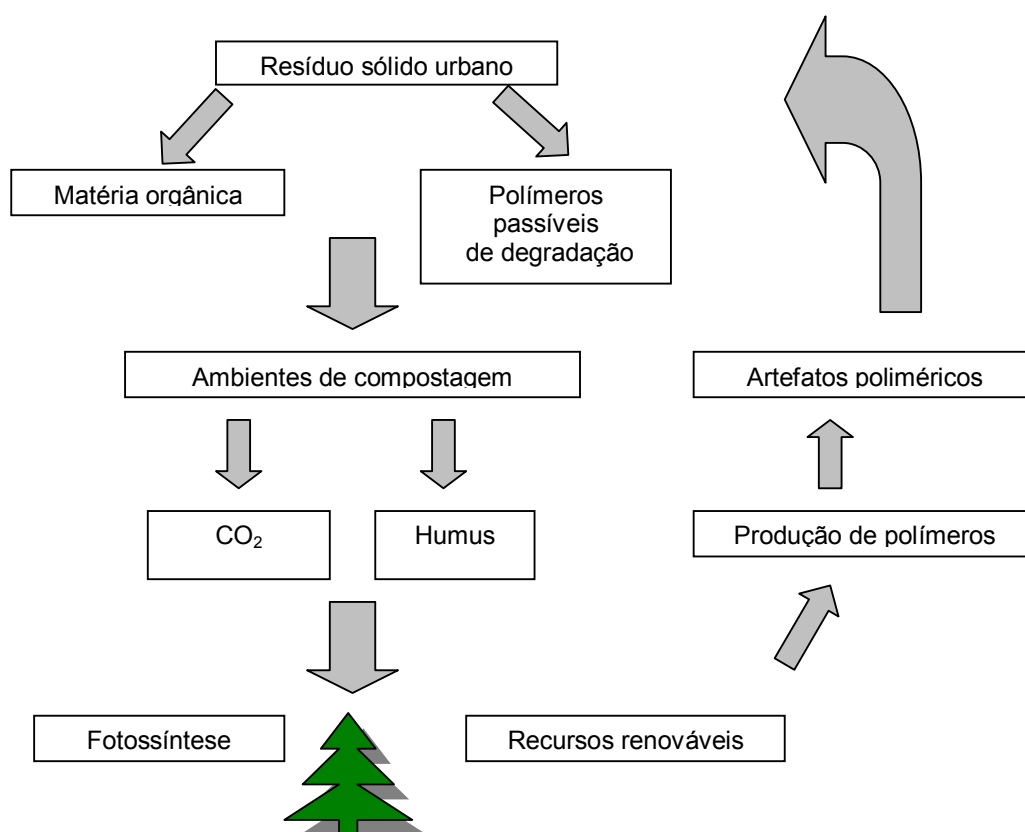


Figura 13 – Processo de geração de resíduos e ambientes de compostagem como alternativa sustentável para a assimilação dos resíduos gerados [106 adaptada].

Os fatores mais importantes que influenciam na degradação da matéria orgânica por compostagem são: aeração, nutrientes, umidade, pH e composição do

meio a ser degradado. A temperatura também é um fator importante, porque está associada ao tempo do processo de biodegradação. Os nutrientes, tais como: carbono, nitrogênio, oxigênio fósforo e enxofre, são fundamentais para o crescimento das bactérias [58]. O carbono é a principal fonte de energia, e o nitrogênio é necessário para a síntese celular.

Áreas marinhas, solo, esgoto, lodos, aterros sanitários, solo compostado e outros representam um complexo ambiente biológico. Um grande número de microrganismos de diferentes espécies e gêneros está presente nesses ambientes.

Segundo Pelczar e colab. [107], o solo é constituído por um grande número de seres microscópicos, tais como: bactérias, fungos, algas, protozoários e vírus. Duas palavras caracterizam a flora microbiana do solo – abundância e diversidade. Uma estimativa do peso da microflora que vive em uma camada de solo de 15 cm de profundidade, em um hectare, está entre 0,5 e aproximadamente 4 toneladas.

A Tabela 3 apresenta o número aproximado de microrganismos comumente encontrados no solo [107].

Tabela 3 – Número aproximado de microrganismos comumente encontrados no solo [107]

Organismos*	Número estimado		/ grama
Bactérias (exceto actinomicetos)	3.000.000	a	500.000.000
Actinomicetos	1.000.000	a	20.000.000
Fungos (exceto leveduras)	5.000	a	900.000
Leveduras	1.000	a	100.000
Algas	1.000	a	500.000
Protozoários	1.000	a	100.000
Nematódeos	50	a	200

Os valores para bactérias, actinomicetos, fungos e leveduras são baseados nas contagens em placas.

*Além desses organismos, há um grande número de fungos filamentosos, vírus, plantas, insetos e minhocas terrestres.

Segundo Pelczar [107] e Moreira [108], no solo encontram-se bactérias do gênero *Alcaligenes* e *Pseudomonas*, que são de vital importância para a degradação do PVA, além de uma infinidade de outras bactérias, tais como: *Clostridium*, *Arthrobacter*, *Rhizobium*, *Azotobacter* e *Nitrobacter*. Bactérias actinomicetos,

incluindo espécies de *Nocardia*, *Streptomyces* e *Micromonospora*, em milhões por grama, estão presentes nos solos secos e quentes.

A Figura 14 ilustra a proporção relativa dos vários tipos de microrganismos encontrados no solo, sendo que outros microrganismos incluem algas, protistas e vírus.

Algumas das espécies de fungos mais comuns no solo são: *Penicillium*, *mucor*, *Rhizopus*, *Fusarium*, *Cladosporium*, *Aspergillus* e *Trichoderma* [109].

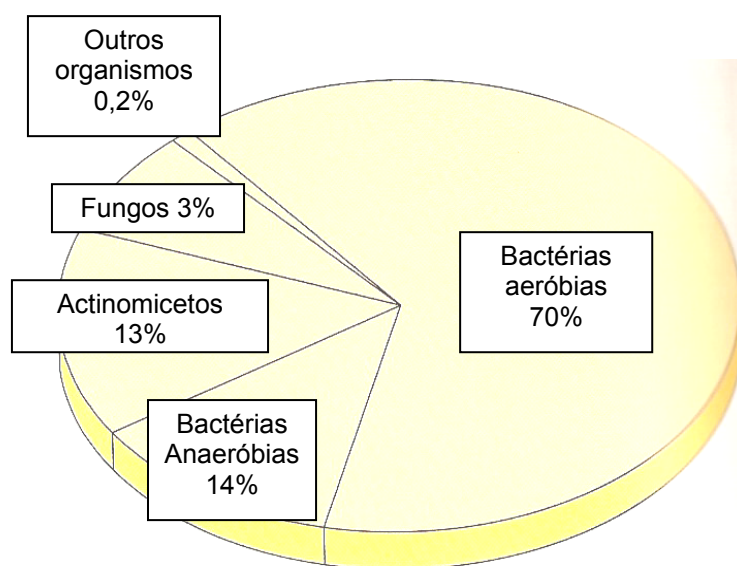


Figura 14 – Tipos de microrganismos encontrados no solo em proporções relativas [109].

Os microrganismos demonstram uma ampla habilidade na degradação de polímeros. Conseqüentemente, para um polímero biodegradável ser usado em certa aplicação, deve ser necessariamente degradável no ambiente de uso final, de descarte final, e não necessariamente degradável em outro ambiente. Portanto, o melhor método para a avaliação da biodegradabilidade deve considerar o uso final e o destino para um polímero, e o ambiente que este estará em seu uso final.

A Tabela 4 apresenta as condições ideais para o crescimento dos microrganismos do tipo bactérias e fungos segundo Moreira [108].

A degradação de um material polimérico pode ocorrer em diferentes meios, e a biodegradação destes, em ambiente simulado de compostagem, pode ser

avaliada segundo métodos propostos pela *American Society for Testing Materials* (ASTM), apresentados na Tabela 5.

Tabela 4 – Condições do meio, ideais para o crescimento de microrganismos [108]

Microrganismos	Parâmetros		
	Oxigênio	pH	Temperatura
Fungos	presença	4,5 e 5,0	30°C < T < 37 °C
Actinomicetos	presença	5 a 8,5	ampla faixa
Bactérias	presença	5 a 8,5	ampla faixa

Tabela 5 – Normas ASTM para o processo de compostagem simulada

Normas ASTM	COMPOSTAGEM
ASTM D5338 – 98	Determinação da biodegradação aeróbia de materiais plásticos, sob condições controladas de compostagem [90]
ASTM D5509 – 96	Teste padrão para exposição de plásticos em um ambiente de compostagem simulado [110]
ASTM D 5512 – 96	Método padrão para exposição de plásticos a um ambiente de compostagem simulada, usando um reator de aquecimento externo [111]
ASTM D 5988 – 96	Método padrão para determinar a biodegradação aeróbia em solo de materiais plásticos, ou plásticos residuais, após processo de compostagem [112]
ASTM D6002 – 96	Guia para acessar a compostabilidade de plásticos ambientalmente degradáveis [100]
ASTM D6003 – 96	Método padrão para determinar a perda de peso de materiais plásticos expostos a um resíduo sólido municipal (RSM), em condições aeróbias de compostagem [113]
ASTM G160 – 03	Método padrão para determinar a biodegradação de materiais não metálicos em solo simulado [114]
ASTM D6400 – 99	Especificação padrão para plásticos compostáveis [99]

À medida que o processo de compostagem se inicia, há a proliferação de populações complexas de diversos grupos de microrganismos (bactérias, fungos

etc.), que vão se sucedendo de acordo com as características do meio. De acordo com suas temperaturas ótimas, esses microrganismos são classificados em: psicrófilos (0 – 20°C), mesófilos (15 – 40°C) e termófilos (40 – 85°C). No início há um forte crescimento de microrganismos mesófilos. Com a elevação gradativa da temperatura, resultante do processo de biodegradação, a população de mesófilas diminui, os microrganismos termófilos proliferam com mais intensidade [115]. Nessa fase, a maior parte das moléculas facilmente biodegradáveis foi transformada, o composto restante apresenta odor agradável e já teve início o processo de humificação, típico da etapa chamada maturação.

Na Figura 15 é representada a evolução genérica da temperatura por tempo em uma leira (forma de disposição do compostado) em compostagem [116].

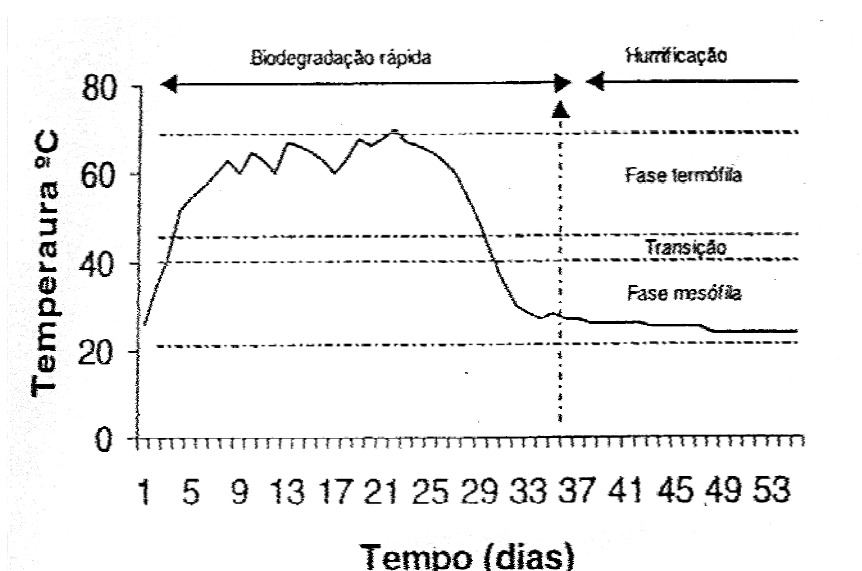


Figura 15 – Evolução genérica da temperatura *versus* tempo na compostagem [116].

No Anexo 1, são apresentados métodos indicados pela ASTM para ensaio de degradação de polímeros em outros meios [117- 128].

2.4 Método para avaliação da degradação fotoquímica

2.4.1 O HDPEr e o PVA

O HDPE é uma poliolefina produzida por diferentes polimerizações. A catálise Ziegler-Natta, que faz uso de catalisadores a base de haletos de titânio e alquil-alumínio, e por processo *Philips*, faz uso de catalisadores a base de óxido de

cromo. Em ambos os casos, a inexistência de ramificações nas cadeias do HDPE favorece o empacotamento regular destas e, por conseqüência, proporciona um elevado índice de cristalinidade (60 a 80%) [129].

O polietileno é utilizado para a produção de embalagens, sendo normalmente processado por moldagem a sopro 36%, e por extrusão de filmes planos, 31%, inclusive com limitações à permeabilidade ao oxigênio, na produção de artefatos por injeção, 18%, por extrusão, 12% e 3% por outros processos [129,130].

O HDPE possui temperatura de transição vítrea (T_g), em torno de -120°C e temperatura de fusão (T_m) de 135°C . Polietilenos lineares e ramificados exibem relaxações identificadas como picos de perda mecânica, convencionalmente designadas como transições, conforme mostrado na Tabela 6 (adaptada) [131].

Tabela 6 – Relaxações características em polietilenos [131]

Polímero	Estrutura química	Fase amorfa			Fase cristalina	
		γ	β	α		
HDPE	$(-\text{CH}_2)_n$ linear	- 130	+60		+120	
LLDPE* ou LDPE	$(-\text{CH}_2)_n$ ramificado	-20	+60		+120	

*LLDPE – polietileno de baixa densidade linear.

Movimentos significativos moleculares, como transição vítrea (T_g) e fusão (T_m), são representados pelas letras γ e α , respectivamente. Relaxações secundárias discretas, identificadas entre a T_m e T_g do polímero, são denominadas transição β . Tais transições são identificadas na análise termo dinâmico-mecânico (DMTA) ou na avaliação do comportamento viscoelástico de polímeros e mistura destes, permitindo avaliar a miscibilidade dos mesmos [131].

Pegoretti e colab. [132] indicaram quatro tipos principais de transições em polietileno. A relaxação γ em torno de -120°C associada à T_g , uma relaxação em temperaturas inferiores a 0°C , atribuída a deslocamentos de segmentos livres, relativamente não estendidos de entrelaçamentos de cadeias, sendo mais acentuada para o polietileno de baixa densidade (LDPE). Uma relaxação na faixa de temperatura de 50 a 120°C , associada aos processos interlamelares, freqüentemente separadas em dois processos (β e α), com diferentes energias de

ativação, provavelmente resultante muito mais do tipo do que da homogeneidade dos cristalitos.

Petermann e colab. [133] e Thomas e colab. [134] descreveram que o HDPE apresenta um tipo de cristalização chamado de cristalização epitaxial, isto é, a cristalização que ocorre sobre um substrato, originada pela interação entre dois polímeros e suas interfaces, em estudos de HDPE com PP. Resultados da cristalização foram obtidos pelas técnicas de calorimetria por DSC, MEV, microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons. Do ponto de vista de propriedades físicas, o efeito de nucleantes pode ser relacionado ao aumento da cristalinidade, porém em tamanhos menores.

O polietileno é o polímero mais utilizado em misturas poliméricas, e sua regularidade estrutural influencia as propriedades das misturas com ele desenvolvidas [135]. Polímeros que apresentam regularidade estrutural e polaridade dos seus substituintes são chamados polímeros cristalizáveis, quando submetidos a condições adequadas. O comportamento da cristalização desses polímeros é influenciado por dois fatores: taxa de resfriamento e taxa de cristalização, controlando a transferência de calor da amostra para o meio e por orientação molecular [136]. Segundo Na e colab. [137], a cristalização inicia com a formação de núcleos em subsequência tem-se o crescimento dos cristais. Esse crescimento acontece com a competição de dois processos de nucleação: volume e interfacial nucleação. Fatores, tais como: composição, massa molar e taxa de resfriamento, influenciam diretamente na cristalização, afetando a competição entre os dois processos de nucleação. A grande dependência do processo de cristalização com a etapa de nucleação reflete também a influência dessa etapa nas propriedades do polímero e nos ciclos de produção industrial. Os agentes de nucleação podem ser classificados como: aditivos inorgânicos (talco, fibra de vidro, sílica, caulim, etc.); compostos orgânicos (sais de ácido mono e poli carboxílicos, certos pigmentos) e polímeros [138].

Com respeito à estabilidade do polietileno, este é termicamente estável até aproximadamente 280°C, e, como seu processamento é realizado na faixa de 150 a 240°C, é pouco provável que ocorra degradação durante a moldagem [139]. A massa molar do polietileno decresce em temperaturas superiores a 280°C sob atmosfera de nitrogênio e ocorre volatilização. Contudo, se houver um aumento não significativo da massa molar do polietileno, segundo Feuilloy [72], esse

comportamento é devido à recombinação de radicais livres, causada pelo ataque das duplas ligações e, conseqüentemente, da reticulação.

Em torno de 370°C, a reação de despolimerização no polietileno é predominante. Na presença de pequenas quantidades de oxigênio, a velocidade de despolimerização aumenta devido ao mecanismo de termooxidação envolvendo radicais livres peróxidos e hidroperóxidos. Substâncias geradas a baixas temperaturas pela degradação, como aldeídos e cetonas, são decompostas a monóxido de carbono (CO) e a pequenos fragmentos de hidrocarbonetos, quando esta se encontra acima de 350°C [140]. Em temperaturas superiores a 400°C, a massa molar decresce rapidamente com geração de hidrocarbonetos voláteis [141].

As diferenças na degradação do polietileno de baixa densidade e do polietileno de alta densidade estão relacionadas com a freqüência de átomos de carbonos terciários ao longo da cadeia macromolecular no LDPE, especialmente em presença de oxigênio [142].

A degradação termooxidativa de filmes de polietileno foi estudada por Jakubowicz [143], em condições de compostagem, nas temperaturas de 50, 60 e 70°C. Foram variadas também as concentrações de oxigênio no processo (5 e 10%). A temperatura foi considerada o fator mais importante que influenciou a taxa de termooxidação dos materiais. Entretanto, o oxigênio foi considerado de pouca influência no estudo.

A exposição do polímero à radiação UV submete os grupos carbonílicos à degradação por mecanismos de reação tipo Norrish I e/ou II. Em Norrish I ou II (ou ambos), picos adicionais podem ser observados por espectroscopia no infravermelho do polietileno. Ligações duplas internas podem ser observadas em 1640cm^{-1} . A clivagem por mecanismos de reação tipo Norrish I conduz à formação de radicais carbonílicos, os quais podem reagir com radicais alcoxi, presentes na cadeia do polímero, formando um grupo éster. Carbonilas de éster e carbonilas de cetonas, por sua vez, têm bandas em, aproximadamente, 1.740 e 1.715cm^{-1} , respectivamente [37].

A Figura 16 representa o aparecimento de bandas relativas aos grupamentos carbonila, como resposta a diferentes períodos de exposição do material [37, 53].

O aumento dos grupos vinil terminal com o aumento do tempo de exposição em meses se dá provavelmente devido a reações do tipo Norrish II, que podem ser observadas na faixa de $905 - 915\text{cm}^{-1}$ (Figura 17) [53].

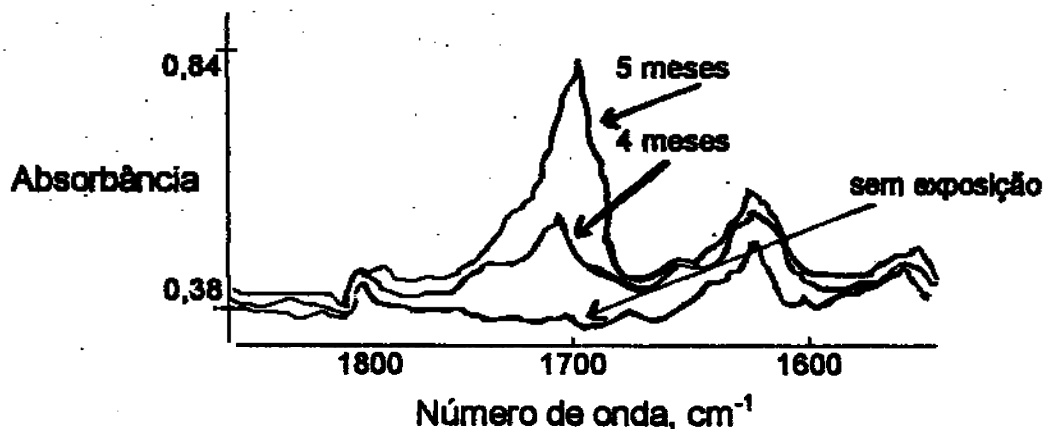


Figura 16 – Espectro no infravermelho do HDPEr após diferentes períodos de exposição a radiação UV, destacando a banda de absorção do grupamento carbonila [53].

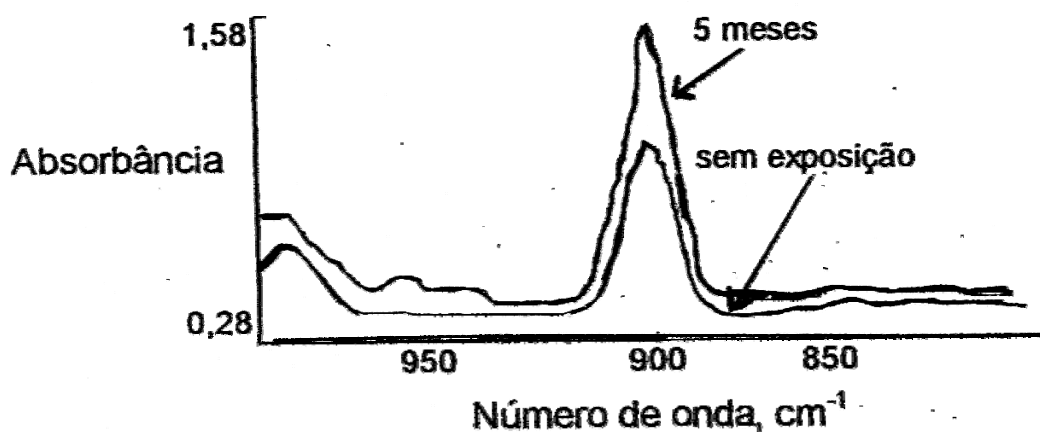


Figura 17 – Espectro no infravermelho do HDPE após diferentes períodos de exposição, destacando a banda do grupamento vinil terminal [53].

Em estudos mais recentes, Jakubowics e colab. [144] prepararam filmes de polietileno contendo um agente pró-degradante a base de manganês. Os filmes foram submetidos a diferentes ambientes, tais como: água deionizada, solução de amônia, solução de peróxido de hidrogênio e um meio (inóculo), descrito na ISO14852. Além do meio, o estudo da degradação abiótica ocorreu em temperaturas

de 60 a 70°C. A degradação foi monitorada pela perda de massa e da deformação na ruptura dos filmes em ar seco e úmido. O uso do pró-degradante mostrou que tem efeito significativo no processo de aceleração da termooxidação dos filmes; porém, esse fato não mostrou ser significativo para as diferentes umidades do experimento. O monitoramento do índice de carbonila (medida do grau de oxidação) mostrou-se maior com o aumento da quantidade de umidade em poucos dias de exposição. As soluções de amônia e peróxido de hidrogênio, normalmente gerados por microrganismos, apresentaram efeito negativo no processo de degradação por alterar o pH do meio. A degradação que ocorre com o uso de catalisadores para acelerar a oxidação do polímero por efeito de luz ou calor, de modo o a formar fragmentos oxidados que sejam passíveis de sofrer biodegradação é chamada de oxo-biodegradação.

O poli(álcool vinílico) é representado pela sigla PVA_{OH}, segundo a norma ASTM D1600-99 [145]; contudo, a maior parte dos artigos tem adotado a sigla PVA para esse polímero, a qual é utilizada neste trabalho.

O PVA é um polímero sintético, solúvel em água e produzido em larga escala. Foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli(acetato de vinila) (PVAc), processo utilizado até nos dias atuais [146]. O grau de hidrólise do PVA pode variar de 70 a 99% [7], e a solubilidade do PVA em água depende do grau de hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução. O PVA altamente hidrolisado torna-se insolúvel em água a temperatura ambiente justificado pelo aumento do número de hidroxilas o que leva à formação de ligações fortes do tipo ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas intra e intermoleculares. O PVA 100% hidrolisado requer altas temperaturas para dissolução, devido à energia associada à fase cristalina. Já para o PVA 88% hidrolisado, a solubilidade é independente do grau de polimerização. O PVA parcialmente hidrolisado é solúvel em solventes altamente polares, hidrofílicos, tais como: dimetil sulfóxido, dimetil formamida, n-metil pirrolidona, sendo a água o melhor solvente. É insolúvel na maior parte dos solventes comuns, tais como: acetato de etila, acetona, benzeno, clorofórmio, heptano e metanol. Os grupos acetatos residuais no PVA são essencialmente hidrofóbicos, enfraquecendo as ligações intra e intermoleculares dos grupos hidroxilas vizinhos [147].

Na literatura [148] a temperatura de transição vítrea do PVA ocorre na faixa de 70 a 85°C, e sua fusão ocorre em uma ampla faixa de temperatura que varia de 218 a 258°C.

A propriedade reológica do PVA de produzir filmes altamente resistentes, aliadas ao caráter hidrofílico, podem promover melhorias nas propriedades mecânicas e no desempenho de polímeros naturais com propriedades biodegradáveis [7].

Segundo Pritchard [149], o PVA é facilmente oxidado pelo ar, pelo ozônio, pela radiação UV ou pelo peróxido de hidrogênio, resultando na formação de carbonilas ao longo da cadeia na faixa de temperatura entre 60 a 100°C. O peróxido de hidrogênio, na presença de álcalis, promove a cisão das cadeias. A oxidação dos grupos hidroxilas a carbonilas no PVA ocorre com irradiação de raios gama, na temperatura ambiente e na presença de ar. A elevada temperatura ocorre à cisão das cadeias do PVA, produzindo grupos terminais carbonilados e carboxílicos, e ligações cruzadas podem ser verificadas.

A degradação lenta dos filmes de PVA em ar, a 175°C tem como consequência o desenvolvimento de coloração amarelada. Essa pigmentação é decorrente da formação de ligações duplas conjugadas [150].

A degradação do polímero e o aparecimento de ligações cruzadas se evidenciam próximo de 230°C [7].

Em geral, o PVA sofre desidratação e despolimerização quando aquecido. A elevadas temperaturas, entre 500 a 800°C, são produzidos hidrocarbonetos e monóxido de carbono [7,147].

2.5 Misturas poliméricas de HDPEr e PVA – aspectos termodinâmicos das misturas

Um dos conceitos mais utilizados para mistura polimérica define esta como o sistema originário da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles [151-154].

Do ponto de vista termodinâmico, misturas poliméricas podem ser classificadas como miscíveis e imiscíveis [153,154]. O termo miscibilidade poderia ter como sinônimo a expressão solubilidade, e pode ser representado por estados pelos quais as misturas ocorrem em nível molecular, ou seja, os componentes

formam uma única fase, não ocorrendo segregações entre as moléculas. Em misturas poliméricas imiscíveis, por outro lado, há separação de fases.

Segundo Utracki [153], quando se selecionam polímeros para o desenvolvimento de uma mistura polimérica, duas características importantes devem ser consideradas: que os polímeros sejam termodinamicamente miscíveis ou mecanicamente compatíveis. Polímeros termodinamicamente miscíveis são homogêneos em nível molecular, porém poucas combinações de polímeros permitem a obtenção desse tipo de característica e, na grande maioria, os polímeros produzem misturas heterogêneas [155]. Do ponto de vista prático, miscibilidade pode ser definida como o nível de dispersão de uma fase na outra, isso pode significar que o sistema pode ser ou não homogêneo, de acordo com o tipo de técnica utilizada para avaliar. Diferentes métodos permitem medir parâmetros em diferentes escalas [156].

A mistura polimérica miscível está associada ao valor negativo de energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), enquanto a mistura polimérica é considerada imiscível se o valor da energia livre de Gibbs for positivo (processo termodinâmico desfavorável) [157]. A energia livre de Gibbs é, portanto, um critério termodinâmico para avaliação da miscibilidade em polímeros e pode ser determinada pela equação de Gibbs (Equação I) [158].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Equação I}$$

Onde:

ΔG_m = energia livre da mistura; ΔH_m = entalpia da mistura; ΔS_m = entropia da mistura e T = temperatura.

A total miscibilidade ou imiscibilidade não é facilmente encontrada em misturas poliméricas, ocorrendo sim uma miscibilidade parcial, em que os limites de miscibilidade/imiscibilidade não são facilmente observados. A termodinâmica de misturas poliméricas é afetada principalmente pela alta massa molar de seus componentes. Elevadas massas molares podem promover uma pequena entropia de mistura (ΔS_m) e, por esse motivo, poucos pares de polímeros são capazes de formar misturas termodinamicamente miscíveis. Dessa forma, a formação de misturas termodinamicamente miscíveis é regida pela entalpia da mistura (ΔH_m),

geralmente positiva, principalmente quando se trata de sistemas poliméricos com diferentes polaridades [157-160].

A expressão compatibilidade para misturas tem um caráter mais tecnológico e deve ser distinguida do termo miscibilidade. A compatibilidade representa estados de misturas miscíveis ou imiscíveis, nos quais as propriedades finais da mistura estão de acordo com os valores finais desejados [157].

A morfologia de fases em misturas poliméricas imiscíveis define suas propriedades físicas finais. O tamanho e o formato da fase minoritária desempenham um papel importante sobre as propriedades mecânicas em misturas poliméricas imiscíveis, principalmente na resistência ao impacto [158].

A relação generalizada de propriedades de misturas poliméricas *versus* composição pode ser observada na Figura 18 [160].

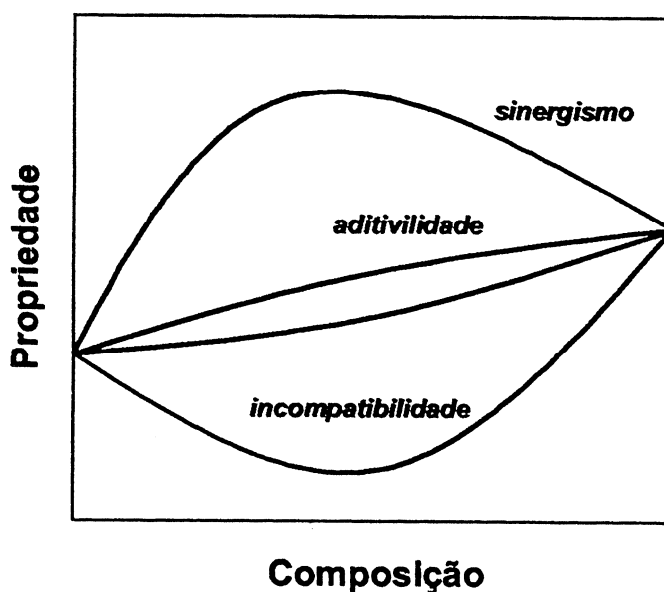


Figura 18 – Relação generalizada de propriedades de misturas poliméricas *versus* composição [160].

Misturas poliméricas imiscíveis normalmente requerem o uso de agentes de compatibilização como, por exemplo, as misturas de poliolefinas com outros polímeros [161-163]. Nestas o agente de compatibilização pode promover alterações na interface dos componentes, a fim de se obter a sinergia máxima entre eles [164,165].

O agente de compatibilização para poliolefinas pode ser obtido por reações de grafitação de monômeros polares, em geral derivados de ácidos carboxílicos insaturados, tais como anidrido maléico (AM) ou itacônico [166-168].

A modificação química do HDPE foi obtida em um misturador do tipo Haake, com anidrido maléico, tendo como iniciador o peróxido de dicumila, em atmosfera de nitrogênio, conforme descrito por Brandalise e colab. [165,169]. O teor de anidrido maléico incorporado ao HDPE foi de 0,48% (m/m), sendo observados na literatura teores entre 0,1 até 1% (m/m) [170-172].

O polietileno é um dos principais polímeros sintéticos com elevado nível de hidrofobia e elevada massa molar. Na forma natural não é biodegradável. Uma possibilidade de transformar o PE em um polímero biodegradável é modificando seu grau de cristalinidade e diminuindo sua massa molar que são responsáveis pela sua resistência à degradação. A adição de certos polímeros biodegradáveis, tal como o amido no PE, possibilita a reação de oxidação, assimilação por microrganismos do polímero biodegradável, aumentando a exposição da superfície do PE, com a criação de poros, permitindo uma maior interação com o oxigênio [173].

A mistura polimérica do HDPE com polietileno de baixa densidade (LDPE) foi estudada por Fu e colab. [174] por extrusão, tendo como resultado das propriedades, deformação em duas etapas, observada nos ensaios mecânicos, em que cada passo corresponde ao comportamento de cada componente.

Em misturas de HDPE com PP compatibilizadas com terpolímero de etileno propileno e dieno (EPDM), ou poli(etileno-co-vinil acetato) (EVA), foram realizadas por extrusão, e os resultados mostraram a morfologia de separação de fases para ambos os compatibilizantes utilizados [175].

Misturas do poli(cloreto de vinila) (PVC), de diferentes massas molares com o HDPE na proporção (30/70) em massa, apresentaram, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), domínios de PVC dispersos na matriz de HDPE. As misturas foram realizadas em *Banbury* [176].

Misturas de HDPE com poliestireno (PS), foram realizadas utilizando diferentes métodos de alimentação na extrusora dupla rosca. Os procedimentos adotados de mistura não alteraram a morfologia das misturas, foi constatada a presença de domínios de PS na matriz de HDPE, avaliado por MEV [177].

A adição de HDPE na matriz de PET, ambos os polímeros pós-consumo, reduziu a rigidez efetiva da mistura, e, por conseqüência, aumentou a tenacidade [178].

Há contradições na literatura quanto à grandeza da massa molar que possibilite a assimilação ou não por microrganismos; estudos de Lemaire e colab. [179] demonstraram a biodegradação do PE fotodegradado com massa molar de $40.000 \text{ g.mol}^{-1}$, já Poots e colab. [180] indicaram que a biodegradação do PE ocorre com massa molar da ordem de 500 g.mol^{-1} .

Brandalise e colab. [181-183] prepararam a mistura polimérica de HDPE e PVA via extrusão, utilizando como agente compatibilizante anidrido maléico grafitizado ao HDPE. A resistência à tração para percentagens de 30 a 50% de PVA, respectivamente, apresentou valores de 42,2 a 53,6 MPa, e a resistência ao impacto de 9,8 até $18,65 \text{ J.m}^{-1}$. Os sistemas poliméricos de HDPE/PVA, propostos por Brandalise e colab. mostraram imiscibilidade na morfologia.

Nischio e colab. [184] prepararam misturas poliméricas de PVA com celulose em solução, as misturas não apresentaram separação de fases. Testes termo dinâmico-mecânicos confirmam o elevado grau de miscibilidade entre dois componentes nas regiões amorfas, praticamente com a celulose excedendo 60% em massa.

Chiellini e colab. [7] desenvolveram compósitos com lignino-celulose, fibras e PVA, com e sem a adição de plastificantes e agentes de reticulação. Ambos, PVA, fibras e plastificantes influenciaram as propriedades mecânicas dos filmes resultantes.

As misturas de amido com PVA, em solução, com aplicação de quitosana na superfície, apresentaram as propriedades superiores as dos polímeros de partida, principalmente com a adição de plastificantes, como glicerina e etileno glicol. A quitosana aumentou a hidrofília dos filmes [185].

As misturas poliméricas de quitosana e PVA foram desenvolvidas por Srinivasa e colab. [186] que constataram que a umidade da mistura aumentava com o aumento dos teores de PVA na composição. A resistência à tração das misturas diminuiu com o aumento dos teores de PVA do valor máximo de 55,56 MPa (100% quitosana) a valores de 25,64 MPa para 100% PVA.

Misturas poliméricas de PVA com β -quitina foram preparadas pela técnica em solução em ácido fórmico concentrado, sendo que os filmes dos polímeros puros

apresentaram transparência, e, na proporção de 50/50 apresentaram-se opacos, a resistência à tração das misturas aumentaram de 0,7 a 5,1 MPa com o aumento dos teores de β -quitina [187].

Da mistura polimérica de PVA e colágeno, preparada em solução aquosa, foram produzidos filmes. A mistura mostrou imiscibilidade pela presença de duas temperaturas de transição vítrea por calorimetria exploratória diferencial [188].

Sionkowska e colab. [189] estudaram a possibilidade de utilizar a mistura de PVA/colágeno fotodegradadas (8 horas de UV), como filmes para aplicações médicas. A mistura obtida mostrou maior estabilidade térmica e fotoquímica, quando comparada às propriedades dos polímeros puros, porém menores resultados de propriedades mecânicas que o colágeno puro. A propriedade mecânica de tensão na ruptura da mistura mostrou aumento com o tempo de radiação UV.

Ikejima e colab. [190] constataram que elevadas quantidades de poli(hidroxibutirato) (PHB) (90 e 75%), em mistura polimérica com PVA na forma de filme, apresentou elevada taxa de degradação quando comparadas à degradação do PHB puro, pela análise da Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) em percentagem. O grau de cristalinidade dos polímeros da mistura influencia na taxa de degradação.

O índice de cristalinidade do PHB diminuiu de 56,2 a 51% quando em mistura com PVA, com baixa massa molar e configuração atática, sendo o PVA o componente em maior quantidade. Com PVA isotático e sindiotático e PHB exibiu na mistura, baixa taxa de degradabilidade. O PHB com baixa massa molar e PVA atático apresentaram rápida degradação [191].

Mistura de PVA com poli(óxido de etileno) (PEO) foi preparada em dissolução em água deionizada, destilada e n-propanol, obtendo-se destas filmes. Observou-se imiscibilidade nas misturas, e também o aumento do índice cristalinidade do PEO que, conseqüentemente, induziu, por análise térmica, uma significativa ordenação das regiões próximas do PVA [192].

O polipropileno biorientado (BOPP) não apresenta a propriedade de barreira a gases necessária para a aplicação em embalagens. Em seus estudos, Lee e colab. [193] indicaram que a composição 70/30% (m/m) de PP/PVA, preparada em extrusora dupla rosca, apresentou excelente propriedade de barreira a oxigênio.

Compósitos de HDPE com PVA foram preparados por Wu e colab. [194], como uma forma de possibilitar o acesso de microrganismos na estrutura do PE. Eles realizaram ensaio de irradiação ultravioleta no HDPE a 70°C em ar, por diferentes tempos de exposição. A irradiação permitiu a introdução de grupos contendo oxigênio nas cadeias do HDPE (carbonilas, carboxilas e ésteres). O HDPE irradiado foi utilizado como compatibilizante dos compósitos de HDPE com PVA (fibras de 4mm). Concluíram no estudo que, quanto maior o tempo de exposição à irradiação, maior é a quantidade desses grupos, e, depois da irradiação, a massa molecular e a temperatura de fusão (T_m) do HDPE diminuíram; o índice de cristalinidade e o caráter hidrofílico aumentaram. Quando foi adicionado 10% em massa de compatibilizante no compósito de HDPE/PVA (75/15%), houve um aumento da resistência à tração de 32,6 MPa para 40,5 MPa, comparada com a amostra sem compatibilizante, HDPE/PVA 85/15%. A resistência ao impacto dos compósitos aumentou de 480 J.m⁻¹ para 532 J.m⁻¹.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo desta tese foi avaliar a degradação do polietileno de alta densidade pós-consumo (HDPEr) e suas misturas com o poli(álcool vinílico), (HDPEr/HDPE-AM/PVA), através da análise das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e químicas, após serem submetidas a dois tipos de processos de degradação.

3.2 Objetivos específicos

Foram objetivos específicos deste trabalho:

- demonstrar que o HDPEr quando em mistura com PVA pode ser reutilizado sem perda de propriedades;
- determinar o efeito do processo fotoquímico na degradabilidade do HDPEr e de suas misturas com PVA;
- analisar a degradabilidade do HDPEr e de suas misturas com PVA, em situação real de compostagem;
- demonstrar que o HDPEr, quando em mistura com PVA, pode ter seu processo de degradação, por meio fotoquímico ou biológico, acelerado, ou em tempos inferiores ao convencional.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Polietileno de alta densidade (HDPEr) é proveniente de engradados pós-consumo da empresa Pisani SA. Moído em moinho de facas (Marconi, modelo 580), com tamanho de grão de 1,2 mm (-14 + 20 Tyler mesh), massa molar numérica média (M_n) de $4,5 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ e a ponderal (M_w) de $1,5 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$, polidispersão de 3.3 e índice de fluidez $6,4 \text{ g.10 min}^{-1}$.

Poli (álcool vinílico) da marca Vetec Química Fina Ltda, na forma de pó, com grau de hidrólise de 88,3%, massa molar numérica média (M_n) de 4.060 g.mol^{-1} e a ponderal (M_w) de $85.300 \text{ g.mol}^{-1}$, seco em estufa por 48 horas a 60°C .

Anidrido maléico (AM) marca Vetec Química Fina Ltda, com massa molar $98,06 \text{ g.mol}^{-1}$; densidade $1,48 \text{ g.cm}^{-3}$ e ponto de fusão $50,53^\circ\text{C}$.

Peróxido de dicumila marca *Aldrich Cheminal Company JNC*, com massa molar igual a $270,34 \text{ g.mol}^{-1}$; 98% de pureza.

Xileno utilizado marca Cinética com grau de pureza P.A de 95,0%.

Etanol marca *Merck* com grau de pureza de 99.9%.

4.2 Métodos de preparação e degradação das amostras

4.2.1 Modificação química do HDPEr com anidrido maléico(AM) (HDPE-AM)

Foram preparadas previamente misturas físicas dos componentes com adição subsequente em um extrusora monorosca da marca SEIBT Ltda, com a relação L/D de 32, diâmetro da rosca de 35 mm e fator de compressão de 2,5. A velocidade da monorosca foi de 47,4 rpm. O perfil de temperatura utilizado nas zonas 1, 2 e 3 e matriz foi igual a 150, 160, 170 e 190°C , respectivamente. A meia-vida do peróxido de dicumila utilizado é de 12 minutos a 150°C [195], porém nos experimentos realizados, o processamento foi feito a 190°C , com um tempo de mistura de 4 a 6 minutos, contado a partir da saída do material na matriz. A reação de grafitação de anidrido maléico, no HDPEr, com peróxido de dicumila, no estado fundido, foi realizada em atmosfera de nitrogênio, de acordo com dados da literatura [169], com as seguintes composições (% em massa) de HDPEr/AM/peróxido de dicumila: 98,35/ 1,5/ 0,15.

Para obter-se a quantidade necessária de material para o desenvolvimento das misturas poliméricas produzidas com HDPEr, HDPE-AM e PVA, foram realizadas quatro bateladas de 500 gramas. Os 2 kg de HDPE-AM foram picotados manualmente.

4.2.2 Preparação das misturas poliméricas (HDPEr/HDPE-AM/PVA)

Foi realizada previamente uma mistura física do polietileno com poli(álcool vinílico) e compatibilizante HDPE-AM, sendo que o HDPEr e o HDPE-AM encontravam-se na forma de grânulos, e o PVA como pó. O PVA foi seco em estufa a 90°C por 3 horas. Na Tabela 7 são apresentadas as composições ensaiadas em percentual em massa das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, o tempo de extrusão das mesmas apartir do momento que a amostra passa pela matriz até o termino do material e o custo/Kg dos polímeros, consideradas as proporções utilizadas.

Tabela 7 – Composições e custo das misturas poliméricas HDPEr/HDPE-AM/PVA

Ensaio	HDPEr % (g)	HDPE- AM % (g)	PVA % (g)	Tempo de extrusão (min)	Custo*** (R\$/kg)
HDPEr	100 (500)	0,0	0,0	5,3	3,8
A₁* HDPEr/HDPE-AM/PVA	95(475)	5(25)	0,0	5,3	3,8
A₂** HDPEr/HDPE-AM /PVA	90(450)	10(50)	0,0	5,1	3,8
B₁ HDPEr/HDPE-AM /PVA	75 (375)	5(25)	20(100)	6,1	5,2
B₂ HDPEr/HDPE-AM/PVA	70 (350)	10(50)	20(100)	6,2	5,2
C₁ HDPEr/HDPE-AM /PVA	55 (275)	5(25)	40(200)	5,1	6,7
C₂ HDPEr/HDPE-AM /PVA	50(250)	10(50)	40(200)	5,2	6,7
D₁ HDPEr/HDPE-AM /PVA	35(175)	5(25)	60(300)	5,2	8,1
D₂ HDPEr/HDPE-AM /PVA	30(150)	10(50)	60(300)	5,0	8,1
E₁ HDPEr/HDPE-AM /PVA	15(75)	5(25)	80(400)	5,2	9,6
E₂ HDPEr/HDPE-AM /PVA	10(50)	10(50)	80(400)	4,4	9,6

₁ – 5% de HDPE-AM; ₂ –10% de HDPE-AM,

***custo polímeros /kg x proporção na mistura – dados SIMPLAS, ago/2008.

Na seqüência, a mistura física foi processada em uma extrusora monorosca, em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), com perfil de temperatura nas zonas 1, 2 e 3

e matriz igual a 180, 210, 220 e 210°C, respectivamente, usando-se tempo de mistura de 6 minutos, contado a partir da saída do material na matriz.

Na confecção dos corpos-de-prova, foi necessária a moagem do material extrusado em moinho de facas. Os corpos-de-prova do HDPEr e das composições A₁ e A₂ (sem a presença de PVA) foram obtidos em injetora da marca HIMACO, modelo LH 150-80. Os parâmetros do processo de injeção de corpos-de-prova são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros do processo de injeção de corpos-de-prova dos polímeros e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA

Ensaio Parâmetros	HDPEr 95/5/0 e 90/10/0	HDPEr/HDPE-AM/PVA 75/5/20, 70/10/20, 55/5/40 50/10/40, 35/5/60, 30/10/60 15/5/80, 10/10/80
Pressão injeção (kg.cm ⁻²)	668,5	859,5
Pressão recalque (kg.cm ⁻²)	573	1337
Velocidade (cm ³ .s ⁻¹)	47	65,8
Dosagem (RPM)	90	90
Tempo Injeção (s)	6	6,5
Tempo Resfriamento (s)	18	22
Temperatura (°C)	170,190 e 220	190, 220 e 240

A extrusão e injeção do PVA puro não foram realizadas devido à temperatura de processamento ser da mesma ordem daquela de degradação térmica do polímero [147].

4.2.3 Degradação abiótica dos polímeros e das misturas por fotodegradação (radiação UVB e condensação)

Corpos-de-prova moldados por injeção foram submetidos à degradação fotoquímica, segundo norma ASTM G154-00a, adaptada [196] em sessões intercaladas de exposição à atmosfera de condensação a 40°C e radiação UV a 60°C. O equipamento utilizado foi uma câmara de UV da marca Comexim Matérias Primas Ind. Com. Ltda, contendo oito lâmpadas UVB (UVBTL40W/12RS- PHILIPS).

Segundo dados do manual do equipamento de UV da Comexim Matérias Primas Ind. Com. Ltda (Anexo 2), 480 horas de exposição à radiação UV/condensação correspondem à aproximadamente nove meses de degradação para os polímeros, em condições normais de exposição ao intemperismo.

As Figuras 19 e 20 apresentam a preparação dos corpos-de-prova e a disposição dos mesmos na câmara de UV, buscando melhorar a área de contato dos polímeros com as condições de atmosfera do ensaio. Os corpos-de-prova sofreram irradiação durante 240 e 480 horas.



Figura 19 – Corpos-de-prova para ensaio de fotodegradação por radiação UV.



Figura 20 – Disposição aleatória dos corpos-de-prova no interior de equipamento de fotodegradação por radiação UV.

Os polímeros e as misturas desenvolvidas foram submetidos ao ensaio de fotodegradação, e os resultados da degradação fotoquímica foram avaliados na propriedade de resistência à tração dos corpos-de-prova, antes e após a exposição.

4.2.4 Degradação biótica dos polímeros e das misturas – biodegradação

Para avaliar a biodegradação dos polímeros e de suas misturas, foram confeccionados filmes por prensagem a quente, 10 minutos e oito toneladas de força. Os filmes de HDPEr e das composições A₁ e A₂ (sem a presença de PVA) foram prensados a 190°C, por 10 minutos; as misturas contendo PVA foram prensadas a 230°C pelo mesmo tempo. As dimensões dos filmes foram padronizadas em 5 x 5 cm, sendo a espessura média de $0,4 \pm 0,1$ mm. Filmes de PVA puro foram produzidos em solução aquosa 4% m/m a 80°C, com posterior secagem em capela por evaporação, em 24 horas.

O sistema de compostagem (Figura 21) foi produzido com a coleta diária de resíduos sólidos orgânicos, gerados em cozinha e jardins. Os mesmos foram dispostos em camadas intercaladas, com 200L de material de jardinagem, aproximadamente 15L de resíduo orgânico e solo. O sistema de compostagem utilizado no estudo foi na forma de pilhas, podendo também ser realizado em leiras. As dimensões da composteira (pilha) do estudo são: 1m x 1m x 1m. A composteira-teste está localizada no Hotel Vila Verde da cidade de Canela/RS – Núcleo Universitário da Universidade de Caxias do Sul. Canela está localizada na Serra gaúcha a uma altitude de 837 metros e tem um clima subtropical.

Os filmes foram dispostos na composteira no dia 6/6/2006, coletados com 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 120 dias após terem sido dispostos, com término em 6/9/2006, no período de inverno.

Os filmes, após processo de biodegradação, foram lavados com etanol, cuidadosamente escovados e secos a 40°C por 24 horas em estufa a vácuo. A literatura indica a utilização de água destilada ou deionizada para a limpeza de filmes, depois de retirados do meio orgânico [197,198]; contudo, pela hidrofília do PVA utilizou-se o etanol.

Filmes, em triplicata, foram enterrados a uma altura de 23 cm do topo, onde foi feita a última disposição do material para compostar e, portanto, o início do processo de proliferação de populações de diversos grupos de microrganismos

(Figura 22), totalizando 126 filmes dispostos. A altura da composteira experimental, no dia da disposição dos filmes, era de 83 cm do solo. Na coleta final, após 120 dias, a altura do composto orgânico biodegradado era de 43 cm do solo.

Os filmes foram retirados para análise da biodegradação após 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 120 dias (Figura 23).



Figura 21 – Processo de compostagem por pilhas.



Figura 22 – Disposição dos filmes na composteira.

A escolha dos tempos para a coleta tem como base a Evolução genérica da temperatura por tempo na compostagem (veja-se seção 2.2.3) [116], e a profundidade para disposição dos filmes foi escolhida tomando como base estudos de Pessin e colab. [199, 200].

Para controlar os parâmetros do meio (composto orgânico), 1kg de composto orgânico foi coletado, em três diferentes ocasiões, durante o intervalo de 1 a 120 dias de experimento. Os parâmetros monitorados do meio foram: umidade (%), pH, sólidos voláteis (%), nitrogênio total (g/kg), fósforo total (g/kg), carbono orgânico (%). A temperatura do meio foi monitorada a cada coleta para acompanhamento do processo de evolução da temperatura, parâmetro fundamental para o monitoramento do processo de compostagem x biodegradação dos filmes.



Figura 23 – Coleta dos filmes na composteira.

4.3 Métodos de caracterização dos polímeros e das misturas

O HDPE-AM foi caracterizado segundo metodologia descrita por Brandalise [169], e os resultados de incorporação de anidrido maléico em HDPE foram utilizados neste estudo para as composições das misturas poliméricas.

4.3.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os polímeros utilizados no estudo foram analisados por Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), na forma de filmes. O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro Nicolet, modelo Impact 400.

Os filmes, após processo de biodegradação e fotodegradação, foram obtidos por meio de moldagem por compressão (prensa SCHULZ) em lâminas de teflon a 190°C por 5 minutos, com força de fechamento de 10 toneladas para o HDPEr, e para as demais misturas com PVA, a temperatura de produção de filmes foi de 230°C, com 10 toneladas de força por 5 minutos. A espessura dos filmes prensados foi de $0,06 \pm 0,01$ mm. Os filmes foram submetidos, após prensagem à estufa a vácuo, por 48 horas a 40°C.

As bandas características para o HDPE são a 1475 cm^{-1} e 731 cm^{-1} [55]; para o anidrido maléico são 1792 cm^{-1} e 1722 cm^{-1} [54] e do PVA a 3370 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} e em 1595 cm^{-1} [201].

Os filmes retirados da composteira, após 120 dias de exposição ao processo de compostagem e filmes produzidos com os corpos-de-prova, após o processo de fotodegradação, foram analisados por FTIR pelo índice de carbonila (IC). O IC foi calculado pela razão entre a área das bandas ($1740, 1715 \text{ cm}^{-1}$), referentes aos picos dos grupos carbonílicos e 731 cm^{-1} , considerada uma das bandas características do polietileno [37, 53].

4.3.2 Análise térmica – calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA)

Medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram utilizadas para a determinação dos parâmetros de cristalinidade, dos eventos entálpicos e das temperaturas que caracterizam os polímeros puros, bem como de suas misturas, e após processos de degradação. O equipamento DSC utilizado é da marca Shimadzu, modelo DSC-50, utilizando-se taxas de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e circulação pelo forno de fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Os polímeros (~10mg) foram aquecidos de 23 até 270°C (primeira corrida), mantidos por 1 minuto nessa temperatura, resfriados a -30°C (isoterma de 1 minuto) e reaquecidos de 30°C a 270°C (segunda corrida).

As amostras para o ensaio de DSC foram retiradas, na forma de lâminas, de diferentes porções dos corpos-de-prova de impacto *Izod* (moldados por injeção), após fotodegradação por 240 e 480 horas. Para a análise térmica dos filmes biodegradados 10mg aproximadamente foram removidas de diferentes pontos dos filmes retirados da composteira.

O percentual de cristalinidade dos polímeros puros e das misturas poliméricas foi realizado segundo a Equação II.

$$X_c = (\Delta H_f \text{ polímero} / \Delta H_f \text{ polímero } 100\%) \times 100 \quad \text{Equação II}$$

Onde:

X_c é o percentual de cristalinidade do polímero (%); $\Delta H_f \text{ polímero}$ é a entalpia de fusão do polímero normalizado em relação ao teor do mesmo na mistura em J.g^{-1} ; $\Delta H_f \text{ polímero } 100\%$ é a entalpia de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino 293 J.g^{-1} para o HDPEr [202] e 156 J.g^{-1} para o PVA [203].

O percentual de cristalinidade das misturas foi calculado pela Equação III.

$$X_{c \text{ mistura}} = n (X_{c \text{ HDPEr}}) + m (X_{c \text{ PVA}}) \quad \text{Equação III}$$

Onde:

$X_{c \text{ mistura}}$ é o percentual de cristalinidade da mistura (%), $X_{c \text{ HDPEr}}$ é o percentual de cristalinidade do HDPEr (%); $X_{c \text{ PVA}}$ é o percentual de cristalinidade do PVA (%), n e m são, respectivamente, o percentual mássico de HDPEr e de PVA nas misturas (%).

O tempo de cristalização dos polímeros e das misturas poliméricas foi calculado pela Equação IV [204].

$$t_c = (T_{ci} - T_{cf}) / \Phi \quad \text{Equação IV}$$

Onde:

t_c é o tempo de cristalização (min); T_{ci} é a temperatura do início do processo de cristalização ($^{\circ}\text{C}$); T_{cf} é a temperatura do término do processo de cristalização ($^{\circ}\text{C}$); Φ é a taxa de aquecimento do ensaio ($10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$).

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas buscando avaliar a degradação dos polímeros puros e suas misturas em um equipamento da marca

Shimadzu, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte de N_2 ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). As amostras foram aquecidas de 25 até 700°C .

As amostras para análise termogravimétricas foram retiradas de diferentes pontos dos corpos-de-prova, antes e após terem sido submetidas à irradiação UV após 480 horas (degradação fotoquímica) e dos filmes retirados do meio compostado após 120 dias de exposição.

4.3.3 Determinação do teor de gel

O teor de gel de amostras fotodegradadas (0,3g) foi determinado segundo norma ASTM D2765-95 [205] por extração em xileno a quente (ebulição), durante 12 horas (em triplicata). Para o ensaio, as amostras foram moídas criogenicamente em um moinho marca IKA – Werke, modelo A11básico; foram peneiradas entre peneiras de 30 e 60 “mesh”. O filtro (porta-amostra) foi confeccionado com tela de aço de 120 “mesh”. Após a extração dos solúveis, as amostras foram secas em estufa a 150°C por 24 horas, até peso constante. O teor de gel da amostra foi determinado segundo as Equações V e VI.

% Amostra extraída = (peso perdido durante a extração)

$$\% \text{ Amostra extraída} = \frac{(W_3 - W_4) \times 100}{(W_2 - W_1) - F (W_2 - W_1)} \quad \text{Equação V}$$

Onde:

W_1 é a massa do filtro (porta-amostra), selado em três lados, W_2 é a massa do filtro (porta-amostra), selado em três lados, mais a massa da amostra; W_3 é a massa do filtro (porta-amostra), mais a massa da amostra, selado nos quatro lados; W_4 é a massa do filtro (porta-amostra), mais a massa da amostra, selado nos quatro lados após extração, e F é a percentagem de polímero na mistura que é insolúvel em xileno.

$$\text{Teor de gel} = (100 - \% \text{ amostra extraída}) \quad \text{Equação VI}$$

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das fases dos polímeros puros e suas misturas, antes e após processo de biodegradação, foi analisada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca Jeol, modelo JSM-6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS com 15kv de voltagem. As amostras ensaiadas foram submetidas à fratura em nitrogênio líquido, passaram pelo recobrimento de ouro, e foram preservadas em dessecador.

4.3.5 Determinação da massa molar

A degradação dos polímeros e das misturas foi monitorada também pela avaliação da massa molar numérica média (M_n) e pela massa ponderal numérica média (M_w) antes e após ensaio de fotodegradação, e após 120 dias de degradação biológica.

Antes da avaliação da massa molar, as amostras foram submetidas à extração do PVA em água a 80°C por 24 horas; foram secas e encaminhadas para o Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – CCDM em SP.

O ensaio de avaliação da massa molar dos polímeros e suas misturas foram realizados em equipamento Waters, modelo 150C. Inicialmente, as amostras foram submetidas à solubilização em 1,2,4 triclorobenzeno (TCB), grau HPLC, em diferentes erlenmeyers na temperatura de 140°C por indicação da literatura para o HDPE [206-208]. Após uma hora, as amostras foram filtradas e injetadas nas seguintes condições de análise: volume de injeção de 200 μL , vazão de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura de 140°C. Foram utilizadas três colunas de separação marca Waters, de dimensões 7,8 x 300 mm, lineares, dispostas em série, preenchidas com partículas de copolímero estireno-divinil benzeno. A capacidade efetiva de separação de massas molares dessas colunas é a seguinte: coluna Styragel HT-6E 5.000 -10.000 Daltons. A polidispersão das amostras foi calculada empregando-se a razão entre a massa molar ponderal numérica média (M_w) e a massa numérica média (M_n), M_w/M_n .

4.3.6 Percentagem de massa residual

A biodegradação dos filmes removidos da composteira, nos diferentes dias, foi avaliada pela análise da massa residual em %, registrada antes e depois da biodegradação pela seguinte Equação VII. Os filmes antes e após processo de biodegradação foram lavados com etanol, cuidadosamente escovados e secos a 40°C por 24 horas em estufa a vácuo.

$$Mr = \frac{mf}{mi} \times 100 \quad \text{Equação VII}$$

Onde:

Mr é a massa residual (%); mf é a massa final do filme coletado, limpo e seco (g) e mi é a massa inicial do filme, limpo e seco, antes da biodegradação (g).

4.3.7 Microscopia óptica

Filmes removidos da composteira após 120 dias de exposição, limpos e secos, foram analisados em um microscópio óptico da marca NIKON, modelo EPIPHOT 200. Os filmes foram analisados na temperatura ambiente.

4.3.8 Determinação do teor de umidade

O ensaio de umidade dos polímeros e suas misturas foi realizado com o objetivo de avaliar a influência do parâmetro umidade dos mesmos, antes de submetê-los aos processos de degradação. O ensaio foi realizado em triplicata para filmes com 50mm de diâmetro, obtidos por compressão a quente, imersos em água por 24 horas, após secos em papel-toalha e acondicionados em dessecador para serem posteriormente pesados. Essa metodologia é uma adaptação à norma ASTM D570-98 [209]. O % de umidade foi calculado segundo a Equação VIII.

$$\% \text{ umidade} = \frac{(mf - mi)}{mi} \cdot 100 \quad \text{Equação VIII}$$

Onde: mi é a massa do filme antes do ensaio (g) e mf é a massa do filme após o ensaio, seco (g).

4.3.9 Análise termo-dinâmico mecânica (DMTA)

As análises termo-dinâmico mecânicas (DMTA) foram realizadas em um equipamento da *TA Instruments* (modelo DMA 2980), nas condições: modo de tração controlado por deformação de 0,1% (dentro do limite de deformação linear viscoelástico dos materiais) e frequência de oscilação de 1Hz. Os testes foram realizados na faixa de temperatura de -130 a 110°C, que compreendem as transições térmicas relevantes dos polímeros empregados nas misturas. Para as análises, amostras foram retiradas dos corpos-de-prova de impacto Izod, moldadas por injeção. Essa análise, realizada com as misturas não degradadas, tem como proposta permitir a avaliação da miscibilidade das misturas desenvolvidas.

4.3.10 Ensaios mecânicos

Os ensaios de resistência à tração, segundo norma ASTM D638-98 [210], foram realizados em um equipamento EMIC, modelo DL 3000. A velocidade de travessa de 50 mm.min⁻¹, com célula de carga de 2000 kgf. Os ensaios de resistência ao impacto *IZOD* foram realizados segundo norma ASTM D256-97 [211], em um equipamento CEAST, modelo Resil 25, com pêndulo de 4J, a uma velocidade de 3,46 m.s⁻¹. Foram ensaiados cinco corpos-de-prova. Os ensaios de dureza dos polímeros e das misturas foram realizados em um durômetro Teclock, segundo norma ASTM D2240- 97 [212].

Os corpos-de-prova injetados foram acondicionados em sala climatizada a 23°C e 50% de umidade relativa do ar por 48 horas, anteriormente aos ensaios mecânicos, sendo que, para a tração e o impacto foram ensaiados cinco corpos-de-prova cada e, para o ensaio de dureza, foram realizadas três medidas em cada um dos cinco corpos-de-prova.

A avaliação do efeito da degradação, por irradiação, nos polímeros e nas misturas poliméricas, foi medida no ensaio de resistência à tensão sob tração dos corpos-de-prova, após exposição a 240 e 480 horas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do estudo sobre degradação das misturas de HDPEr com PVA, compatibilizadas com o polietileno modificado quimicamente com anidrido maléico, estão apresentados e discutidos em quatro subitens, levando em consideração as características químicas, térmicas e mecânicas em função da composição (5.1); a degradação abiótica (5.2); a degradação biótica (5.3) e uma análise comparativa dessas (5.4).

A degradação biótica das misturas foi avaliada em amostras na forma de filmes, de forma direta, ou seja, sem a degradação prévia dos mesmos por processos abióticos de oxidação e redução da massa molar. Dessa forma, as misturas foram avaliadas em relação ao real potencial de degradação em processo de compostagem, descarte direto em composteira.

A degradação abiótica das misturas foi avaliada após processo fotoquímico, como uma possibilidade de acelerar a degradação das mesmas, e fornecer parâmetros que permitam avaliar qual dos processos de degradação propostos foi mais eficiente na degradação da mistura de HDPEr com PVA.

5.1 Características dos polímeros e misturas de HDPEr com PVA

As características dos polímeros e das misturas foram avaliadas com respeito às modificações na estrutura química das mesmas, variações na cristalinidade, morfologia, no comportamento mecânico e dinâmico-mecânico.

O PVA apresenta bandas de absorção características a 3370 cm^{-1} referente à ligação O—H, a 2940 cm^{-1} da ligação a C—H, a 1715 cm^{-1} referente à C=O e a 1595 cm^{-1} referente à ligação C=C, conforme ilustradas na Figura 24.

A Figura 25 ilustra os espectros no infravermelho do (a)HDPEr, pós consumo puro, e do (b)HDPEr com o teor de 0,48% (m/m) de anidrido maléico efetivamente incorporado. As bandas características do HDPEr são deformações angulares do CH₂ a 1475 cm^{-1} e 730 cm^{-1} assinaladas no espectro, e aquela característica do anidrido maléico, com absorção em 1792 cm^{-1} , relativa ao estiramento da carbonila C=O.

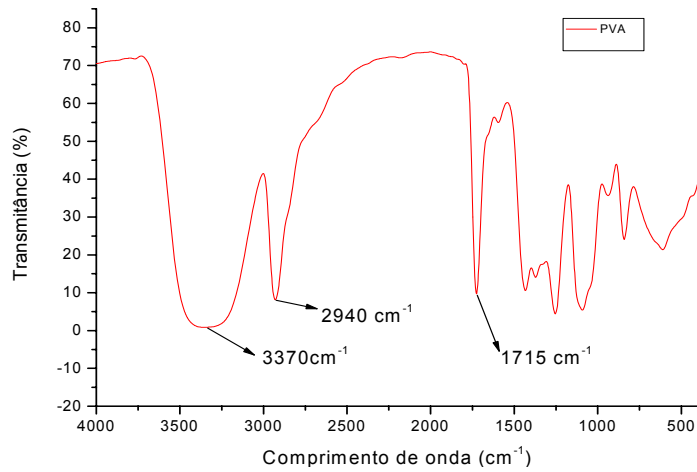


Figura 24 – Espectro de FTIR do PVA.

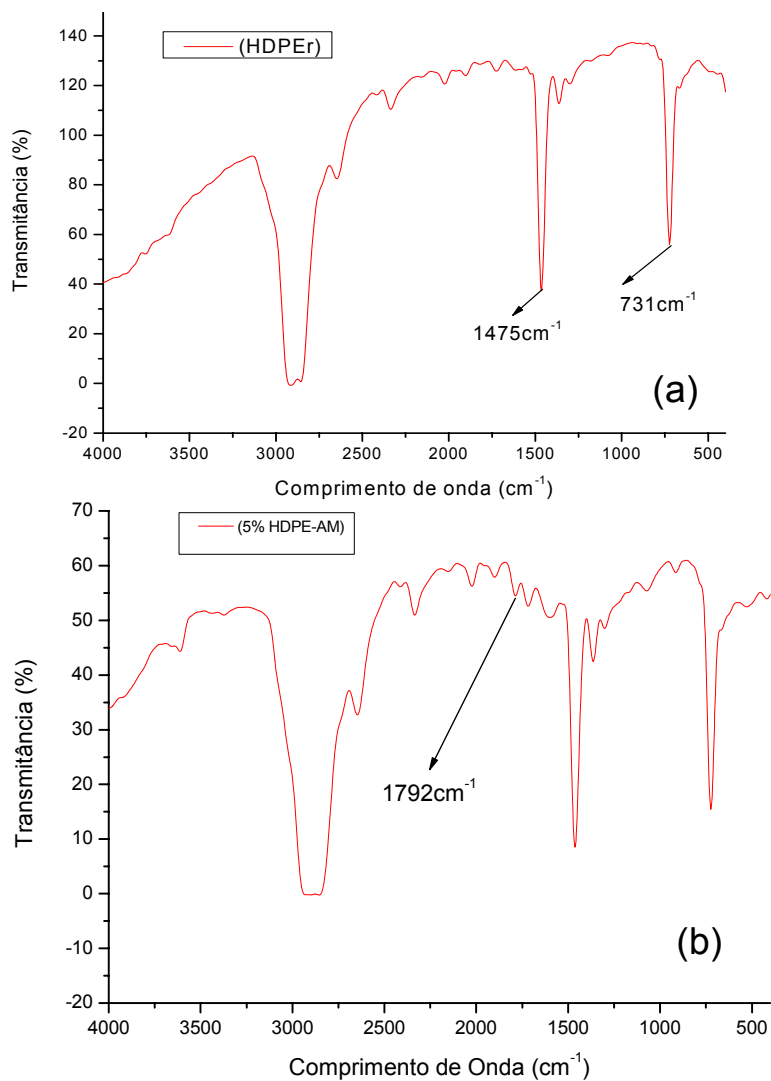


Figura 25 – Espectros de FTIR do (a)HDPEr e do (b)agente de compatibilização 5% de HDPE-AM.

5.1.1 Comportamento térmico e cristalinidade das misturas HDPEr com PVA

A Tabela 8 apresenta parâmetros térmicos relativos ao HDPEr pós-consumo e o PVA utilizados na mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA, ou seja, os valores de temperatura de fusão e entalpia de fusão antes da eliminação do histórico térmico das amostras. A análise das amostras por DSC foi realizada por meio de diferentes procedimentos em relação ao porta-amostra de platina. Os ensaios foram realizados com porta-amostra prensado; vedado sem prensagem e, por último, porta amostra com tampa invertida. Constatou-se, com os diferentes procedimentos do porta-amostra, uma variação nos resultados de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $\pm 0,2 \text{ J/g}$ para a T_f e ΔH_f do HDPEr, respectivamente, e $\pm 5^{\circ}\text{C}$ para a T_f do PVA.

Tabela 9 – Temperatura e entalpia de fusão dos polímeros e suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA

Ensaio HDPEr/HDPE-AM/PVA (% em massa)	T _f HDPEr 1 ^o corr (°C)	T _f HDPEr 2 ^o corr (°C)	ΔH _f HDPEr 1 ^o corr (J)	ΔH _f HDPEr 2 ^o corr (J)	T _f PVA 1 ^o corr (°C)	T _f PVA 2 ^o corr (°C)	ΔH _f PVA 1 ^o corr (J)	ΔH _f PVA 2 ^o corr (J)
	HDPEr	133,5	135	1,60	1,90	–	–	–
PVA	–	–	–	–	194,5	159	0,44	0,19
95/5/ 0	139,3	138,3	1,8	1,8	–	–	–	–
90/10/0	138,0	134,0	2,0	2,0	–	–	–	–
75/5/ 20	136,5	136,5	1,7	1,6	188,4	174,1	0,02	0,03
70/10/20	135,6	135,0	1,5	1,5	189,1	175,0	0,03	0,03
55/5/40	136,7	134,7	1,2	1,1	187,5	164,5	0,03	0,02
50/10/40	135,8	135,8	1,3	1,2	184,5	174,3	0,03	0,01
35/5/60	137,4	135,0	0,9	0,8	189,8	167,0	0,07	0,04
30/10/60	138,1	136,0	1,0	0,9	188,0	165,0	0,06	0,05
15/5/80	139,8	138,0	0,46	0,45	187,2	165,2	0,02	0,02
10/10/80	134,7	134,7	0,5	0,5	189,8	174,6	0,1	0,1

Desvio padrão das leituras de T_f ($\pm 2^{\circ}\text{C}$ para o HDPEr e $\pm 5^{\circ}\text{C}$ para o PVA).

Não há variação significativa nos valores de temperatura de fusão determinados no primeiro e segundo aquecimentos, bem como nos valores de entalpia de fusão. A fusão do HDPEr ocorre no intervalo de temperatura de 124,1 a 140,8°C com T_f máxima de 133,5°C. O PVA, quando puro, apresentou redução significativa entre as temperaturas de fusão do primeiro e segundo aquecimentos,

bem como os valores de entalpia da amostra. Isso pode ser devido a sua degradação térmica, que, segundo Chiellini e Solano [7], o aparecimento de ligações cruzadas se evidencia em temperaturas próximas as do seu processamento. O PVA do estudo funde na faixa 181,9 a 203°C com T_f máxima a 194,5°C no primeiro aquecimento.

O percentual de cristalinidade (X_c) do HDPEr e do PVA foi determinado em relação ao pico de fusão do primeiro aquecimento no DSC, porque esse evento térmico (1ª corrida) está associado à cristalinidade dos polímeros, sem alterações da história térmica dos mesmos.

O intervalo de temperatura onde ocorre os eventos térmicos do polietileno e do PVA dos polímeros, de acordo com a literatura, é, respectivamente, T_g de -120 a -80°C e 70 a 85°C, e T_m (ou T_f) de 105 a 138°C e 218 a 258°C [148].

A Figura 26 apresenta as curvas endotérmicas de DSC do HDPEr, PVA, e suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, contendo 40 e 60% de PVA e 5 e 10% do agente de compatibilização no intervalo de zero a 225°C.

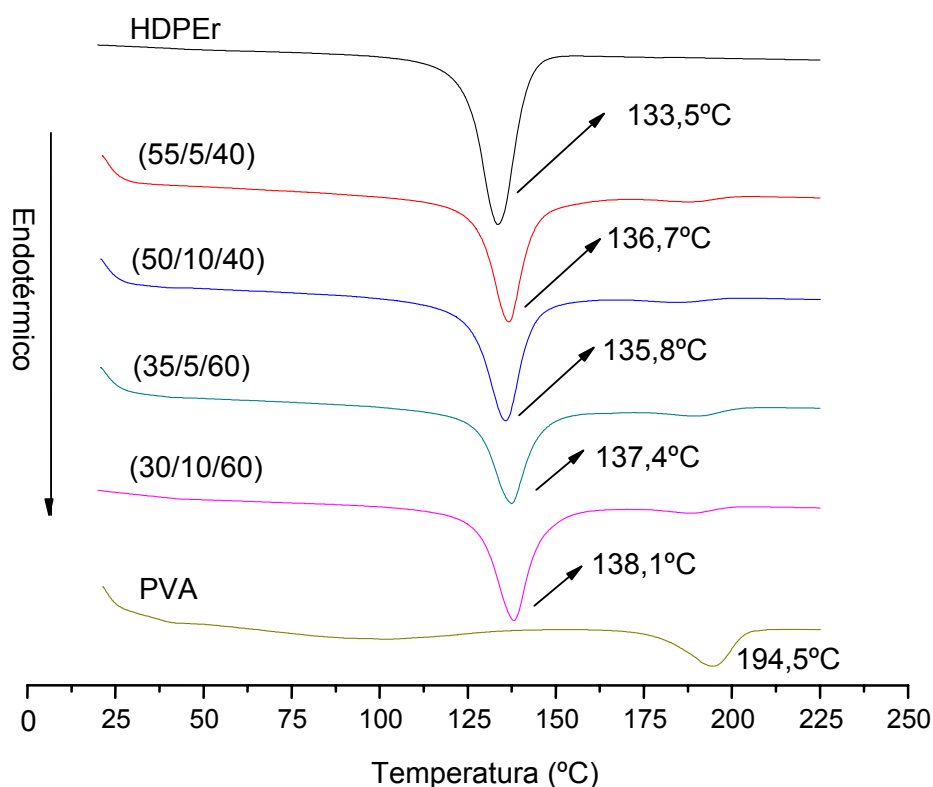


Figura 26 – Curvas endotérmicas de DSC do HDPEr do PVA e suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 55/5/40 ; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60.

Observa-se que há um deslocamento da temperatura do pico de fusão do HDPEr para valores superiores, como aumento no teor de PVA nas misturas poliméricas. Esse aumento possivelmente está associado à formação dos cristalitos de HDPEr com dimensões mais uniformes, favorecido pelo crescimento epitaxial destes, a partir dos de PVA recém-formados, uma vez que as faixas de cristalização de ambos são coincidentes [134,138].

A Figura 27 ilustra os intervalos das temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_f) do HDPEr e do PVA determinadas por DSC.

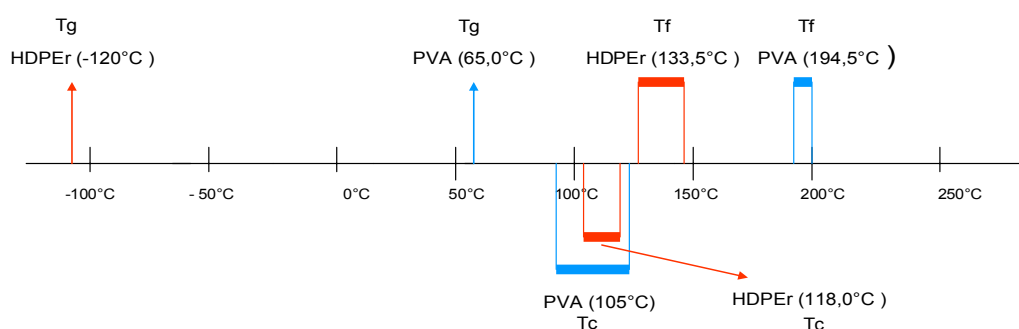


Figura 27 – Escala de temperaturas e transições térmicas (T_g , T_c e T_f) do HDPEr e PVA.

A cristalização do HDPEr ocorre dentro do intervalo de temperatura do PVA, cujo processo de cristalização inicia a 122°C , temperatura superior à da cristalização do HDPEr, que inicia a $120,8^\circ\text{C}$. Assim, devido ao fato de a cadeia do PVA ter menor mobilidade que a do HDPEr, e também cristalizar na mesma faixa de temperatura que este, o PVA pode induzir a cristalização do polietileno, atuando como agente de nucleação, e levar à formação de cristalitos mais homogêneos e menores, justificados pelo deslocamento do pico de fusão de 133°C do HDPEr puro para 138°C , na mistura deste com 60% de PVA [133,134].

O teor de 10% de agente compatibilizante HDPE-AM, contendo anidrido maléico, pode favorecer uma interação das carboxilas do AM com as hidroxilas do PVA, por meio da formação de ligações de hidrogênio, conforme proposto no mecanismo da Figura 28 [189 adaptada], e induzir a cristalização do polietileno, a partir dos cristalitos do PVA.

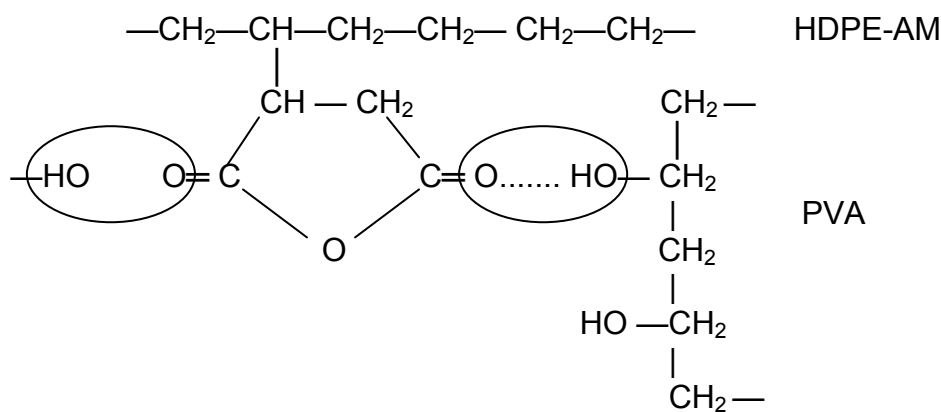


Figura 28 – Representação esquemática da interação da carboxila do anidrido maléico grafitizado no HDPEr e as hidroxilas do PVA [189].

A Figura 29 mostra as curvas exotérmicas de DSC do HDPEr e de suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, contendo 40 e 60% de PVA e 5 e 10% de HDPE-AM. Não há variação na temperatura (118°C) máxima do pico de cristalização do HDPEr nos termogramas das suas misturas com PVA. O início da cristalização do polietileno puro acontece a 121°C , igual ao das misturas com o aumento do teor de PVA.

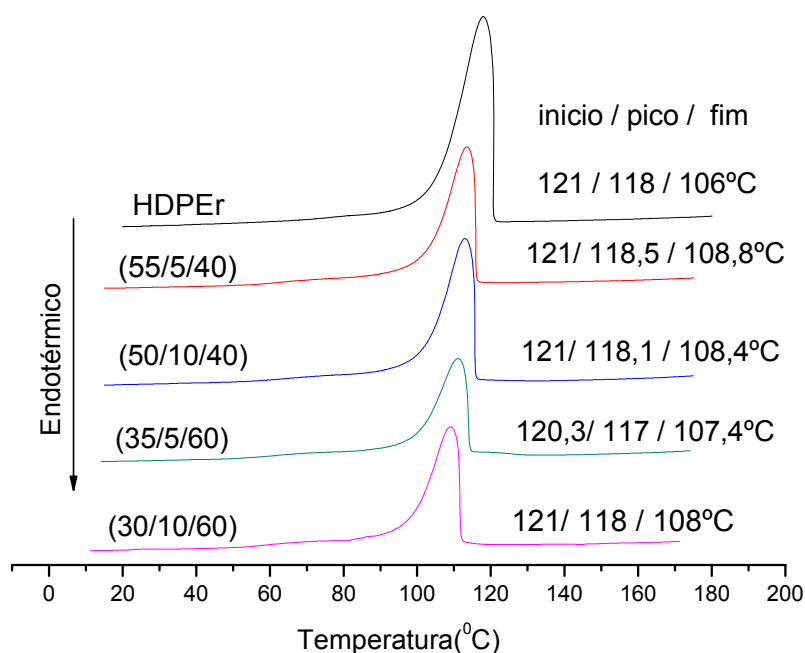


Figura 29 – Curvas exotérmicas do termograma de DSC do HDPEr e de suas misturas com PVA HDPEr/HDPE-AM/PVA com 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60.

A cristalização do PVA inicia em aproximadamente 125°C , com um máximo a 105°C e término em 90°C (Figura 30).

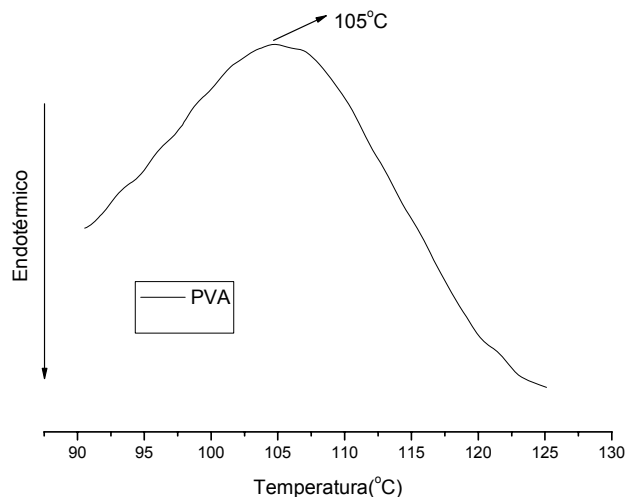


Figura 30 – Curvas exotérmicas do termograma de DSC do PVA.

No termograma de DSC do PVA, evidenciando intervalos da sua transição vítrea e do processo de cristalização, observa-se que a T_g do PVA inicia na temperatura de 71,6°C, o que permite deduzir que, abaixo de 59,0°C, final da transição vítrea, a mobilidade molecular do PVA é mínima, e o HDPEr continua com mobilidade, uma vez que sua T_g tem um máximo em -120°C.

A Tabela 10 apresenta o Índice ou percentual de Cristalinidade (X_c) do HDPEr, do PVA e de suas misturas, determinados no DSC. O X_c das misturas é calculado considerando a cristalinidade dos polímeros separadamente, na primeira corrida do DSC, e as proporções relativas de cada polímero nesta mistura como pode ser visto na seção 4.3.2, Equação III. Os valores obtidos no primeiro aquecimento das amostras estão associados ao processamento das mesmas ou a sua história térmica e, por conseqüência, refletem a cristalinidade dos filmes dispostos na composteira.

O Índice de cristalinidade (X_c) relativo ao polietileno na primeira e segunda corrida do DSC apresentou o valor de 56%, inferior ao do HDPE na literatura, por tratar-se de um polímero pós-consumo. É possível constatar que o Índice de cristalinidade relativo ao polietileno, aumenta com o aumento do teor de PVA nas misturas. Esse aumento pode ser conseqüência do fato já comentado em relação às forças de interação intermoleculares entre as carboxilas do agente compatibilizante HDPE-AM, e as hidroxilas do PVA, o que imobiliza as cadeias ou retarda a

movilidade macromolecular do polietileno graftizado, favorecendo a formação dos núcleos estáveis e, por consequência, induzir a cristalização do HDPEr.

Tabela 10 – Índice de cristalinidade por DSC dos polímeros e de suas misturas

HDPEr/HDPE-AM/PVA (% em massa)	Xc HDPEr (1ºcorr) (%)	Xc PVA (1ºcorr) (%)	Xc PVA (2ºcorr) (%)	Xc mistura (1ºcorr) (%)
100/0/0	56,2	–	–	–
0/0/100	–	27,1	11,6	–
95/5/0	64,0	–	–	–
90/10/0	64,1	–	–	–
75/5/20	70,7	6,4	2,5	58
70/10/20	64,6	9,6	9,6	53,6
55/5/40	69,6	4,7	3,1	43,6
50/10/40	75,4	5,0	1,6	47,2
35/5/60	76,8	7,5	4,3	35,2
30/10/60	87,9	6,8	5,7	39,1
15/5/80	81,8	1,6	1,6	18
10/10/80	88,9	0,8	0,8	18,4

A cristalinidade do HDPEr nas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 60 e 80% de PVA foi próximo ao valor reportado para o HDPE na literatura, que é de 90% [213], sendo maior nas misturas contendo 10% de agente de compatibilização, o que corrobora seu efeito na cristalização do HDPEr induzida pela interação com PVA.

A utilização do agente de compatibilização na mistura, ou seja, 5 e 10% promoveu um aumento da cristalinidade do HDPEr, como pode ser observado para as misturas sem PVA, composições 95/5/0 e 90/10/0. A maior quantidade de agente de compatibilização nas misturas, isto é, 10% promoveu um aumento na cristalinidade do HDPEr, como pode ser observado no aumento do Xc para as misturas com mais de 40% de PVA, principalmente nas com 60% de PVA.

O Índice de cristalinidade do PVA é baixo, 27,1% e diminui nas misturas com o aumento do seu teor, aparentando dificuldade de cristalização pela presença do HDPEr.

Apesar de a cristalinidade do polietileno aumentar com a incorporação do PVA, a cristalinidade da mistura ($X_{c \text{ mistura}}$) diminuiu, uma vez que o PVA apresentou redução significativa na sua cristalinidade com o aumento do seu teor nas misturas. Para favorecer processos de degradação biológica de um polímero, uma baixa cristalinidade é fundamental, pois essa permite uma maior difusão do oxigênio na estrutura do material, bem como o acesso de microrganismos [173, 214].

A Figura 31 ilustra a variação do índice de cristalinidade do HDPEr puro, do HDPEr/HDPE-AM e das misturas com PVA. Como já relatado, há um aumento no índice de cristalinidade do polietileno, com o aumento do teor de PVA nas misturas, e que um maior teor de agente compatibilizante favorece a sua cristalização, quando puro.

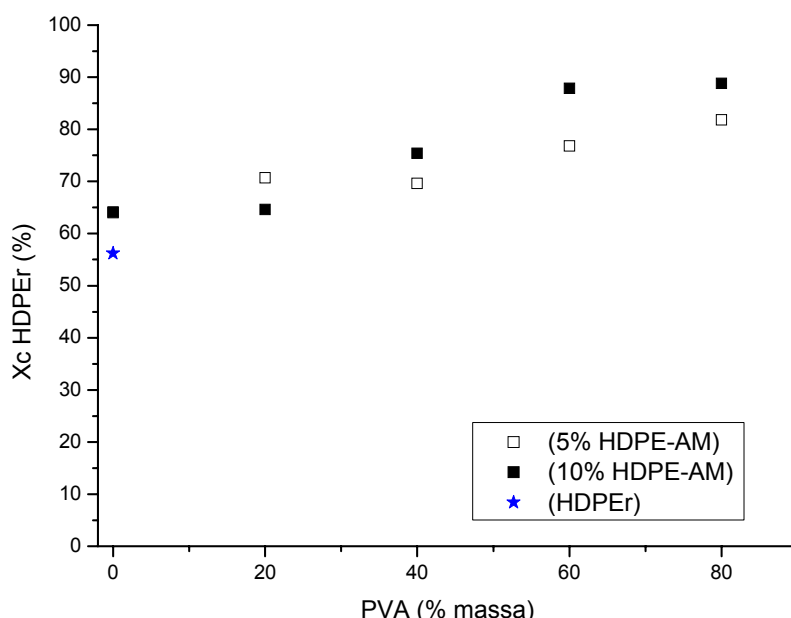


Figura 31 – Índice de cristalinidade (X_c) do HDPEr nas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA para 5 e 10% de HDPE-AM.

A adição de 20% de PVA nas misturas com 5% de HDPE-AM apresentou uma cristalinidade de 70,7%, superando a cristalinidade do HDPEr puro, e a da mistura com 10% de HDPE-AM que é de 64,6%. Constata-se por este último resultado que, para baixo teor de PVA, a cristalinidade da mistura encontra-se próxima da cristalinidade do HDPEr/HDPE-AM (sem PVA). Para as demais misturas, maiores teores de agente compatibilizante (10% de HDPE-AM) apresentaram cristalinidades superiores às com 5% de HDPE-AM, aumento já justificado pelas

interações do agente compatibilizante, por afinidade de polaridade com o PVA, permitindo a mobilidade adequada para o HDPEr cristalizar.

A cristalinidade do HDPEr ($X_c > 80\%$) nas misturas com 80% de PVA, composições 15/5/80; 10/10/80 e nas com 60% de PVA e 10% de HDPE-AM, é uma consequência direta da influência da nucleação induzida pelo PVA.

A Figura 32 ilustra os índices de cristalinidade (X_c) dos polímeros e das misturas (X_c misturas) com relação ao aumento do teor de PVA.

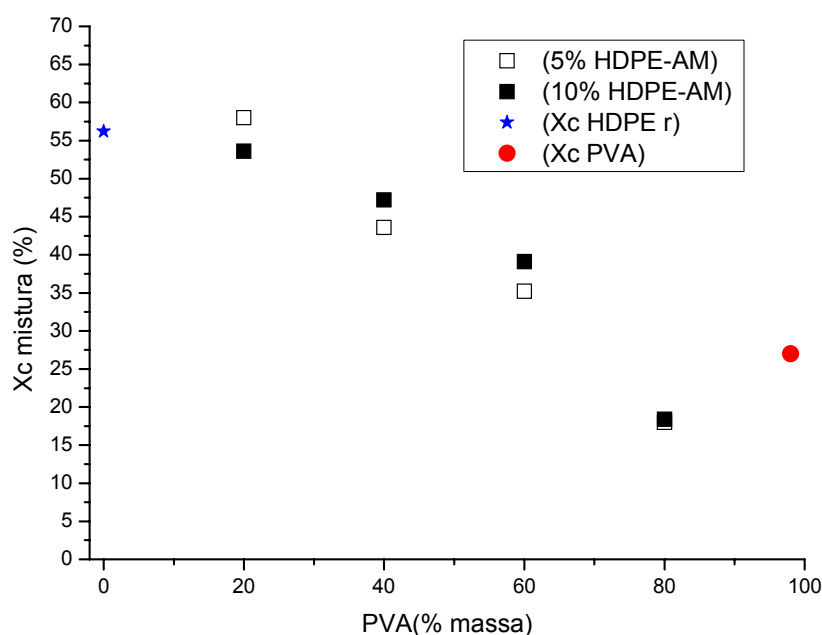


Figura 32 – Índice de cristalinidade (X_c) dos polímeros e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (X_c misturas) em relação ao aumento dos teores de PVA com 5 e 10% de HDPE-AM.

A cristalinidade das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA diminui com o aumento do teor de PVA, por ser o PVA um polímero de baixa cristalinidade e porque o HDPEr diminui na composição, e a cristalinidade das misturas se deve à cristalinidade do HDPEr.

Constata-se, na Figura 32, que para baixos teores de PVA ($< 20\%$) nas misturas, o X_c se assemelha aos valores do HDPEr. Acima de 40% de PVA o X_c da mistura é influenciado pelos baixos valores de cristalinidade do PVA, porém com resultados superiores à cristalinidade do mesmo.

A mistura de HDPEr com 80% de PVA com 5 ou 10% de HDPE-AM apresentou cristalinidade inferior, inclusive à do PVA puro, que é de 27%. Considerando que nessas composições o HDPEr apresenta um elevado X_c , e as

misturas apresentam cristalinidade inferior a 20%, a cristalinidade da mistura se deve somente à cristalinidade do HDPEr.

Na Tabela 11, encontram-se os resultados do tempo de cristalização (t_c) do HDPEr e das misturas.

Tabela 11 – Temperatura e tempo de cristalização do HDPEr e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA

Amostras	T_c (°C)	T_{ci} (°C)	T_{cf} (°C)	t_c (min)
HDPEr	118,0	121,0	106,0	1,47
(95/ 5/ 0)	117,0	120,4	106,0	1,67
(90/10/0)	118,5	121,2	103,7	1,52
(75/5/ 20)	117,1	120,6	104,6	1,60
(70/10/20)	118,0	121,3	105,8	1,55
(55/5/40)	118,5	121,0	108,8	1,22
(50/10/40)	118,1	121,0	108,4	1,26
(35/5/60)	117,0	120,3	107,4	1,30
(30/10/60)	118,0	121,0	108,0	1,30
(15/5/80)	116,3	120,2	107,1	1,31
(10/10/80)	117,0	120,3	106,7	1,36

T_{ci} – temperatura do início do pico de cristalização do HDPEr; T_{cf} – temperatura do término do pico de cristalização do HDPEr; Φ – taxa do resfriamento do experimento; t_c – tempo de cristalização.

Segundo Jain e colab. [204], o efeito nucleante de nano partículas de sílica (0, 0,2 e 1% em massa) na cristalização do PP, sob taxa de resfriamento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, reduziu o tempo de cristalização (t_c) de 3 para próximo de 2 minutos. Para a taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, os valores de t_c com o acréscimo da incorporação da nano-partícula de sílica foram todos próximos há dois minutos. Com o aumento da taxa de resfriamento, 15, 20, 25 e $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, os valores de t_c , com incorporação da nano-partícula, variaram de dois minutos para um minuto no tempo de cristalização do PP.

O tempo de cristalização do polietileno nas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, analisadas neste trabalho, foi menor que o tempo de cristalização deste, quando puro, e nas misturas com teores de PVA acima de 40%, o que é coerente com o fato de que estas apresentam menor X_c , e, portanto, menos cristais para ordenar. Tomando como base o estudo de Jain [204], foi possível considerar que houve uma redução no tempo de cristalização das misturas com o aumento dos teores de PVA,

quando comparado ao t_c do HDPEr, e que a redução da ordem de segundos, no resfriamento dos materiais poliméricos, sem o comprometimento da formação dos cristalitos, é de interesse tecnológico, uma vez que permite variações no tempo de resfriamento dos mesmos, dentro do ciclo de injeção, e abertura de molde para a confecção de peças em menor tempo.

Não foi possível avaliar a influência da quantidade de agente compatibilizante utilizada neste parâmetro t_c .

5.1.2 Estabilidade térmica das misturas de HDPEr com PVA

A Tabela 12 apresenta a faixa de temperatura de degradação, a temperatura na qual esta é máxima e o percentual de perda de massa em cada evento das amostras analisadas de 25°C a 700°C obtidas dos termogramas de TGA, como mostrados nas Figuras 33 e 34.

Tabela 12 – Temperaturas de degradação das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA

Amostras	Temperatura inicial – final (°C)	Temperatura Máximo (°C)	Degradação perda de massa (%)	Resíduo a 654(°C)
HDPEr	463,5 – 499	487,7	98,6	1,48
PVA	307 – 378,6	123,48	6,3	18,4
	425 – 437	352,2	58,3	
	449 – 483	433,7	9,3	
75/5/20	449 – 483	456,6	7,6	1,6
	311 – 369	149	1,2	
	473 – 503	338	15,5	
70/10/20	473 – 503	488	80,5	1,5
	313,7 – 387,8	156	0,8	
	471,2 – 503,8	349	13	
55/5/40	471,2 – 503,8	486	83,5	2,8
	306,3 – 383,3	154	2,3	
	471 – 503,2	339	35,6	
50/10/40	471 – 503,2	491	56,3	2,1
	137,7 – 170,4	153	2,5	
	315,5 – 387,6	353	31,2	
35/5/60	474,8 – 506,1	494	62,3	2,7
	309,5 – 384	150,7	3,1	
	473 – 502	346	42,9	
30/10/60	473 – 502	489,7	48,7	2,5
	144,4 – 159	148	2,4	
	300,4 – 373,6	337	45,2	
15/5/80	469,6 – 503	482,9	47,1	3,6
	308,7 – 376	152	4	
	466,4 – 501,6	342,5	54,1	
10/10/80	466,4 – 501,6	475	34,8	3,4
	311 – 385,8	148	3,9	
	470 – 503,2	348,3	50,3	
		477,7	38,2	

Conforme esperado, o HDPEr apresenta um único evento de perda de massa de 98,59%, e temperatura de degradação máxima em 487,7°C. Por outro lado, o PVA apresentou quatro eventos na sua degradação.

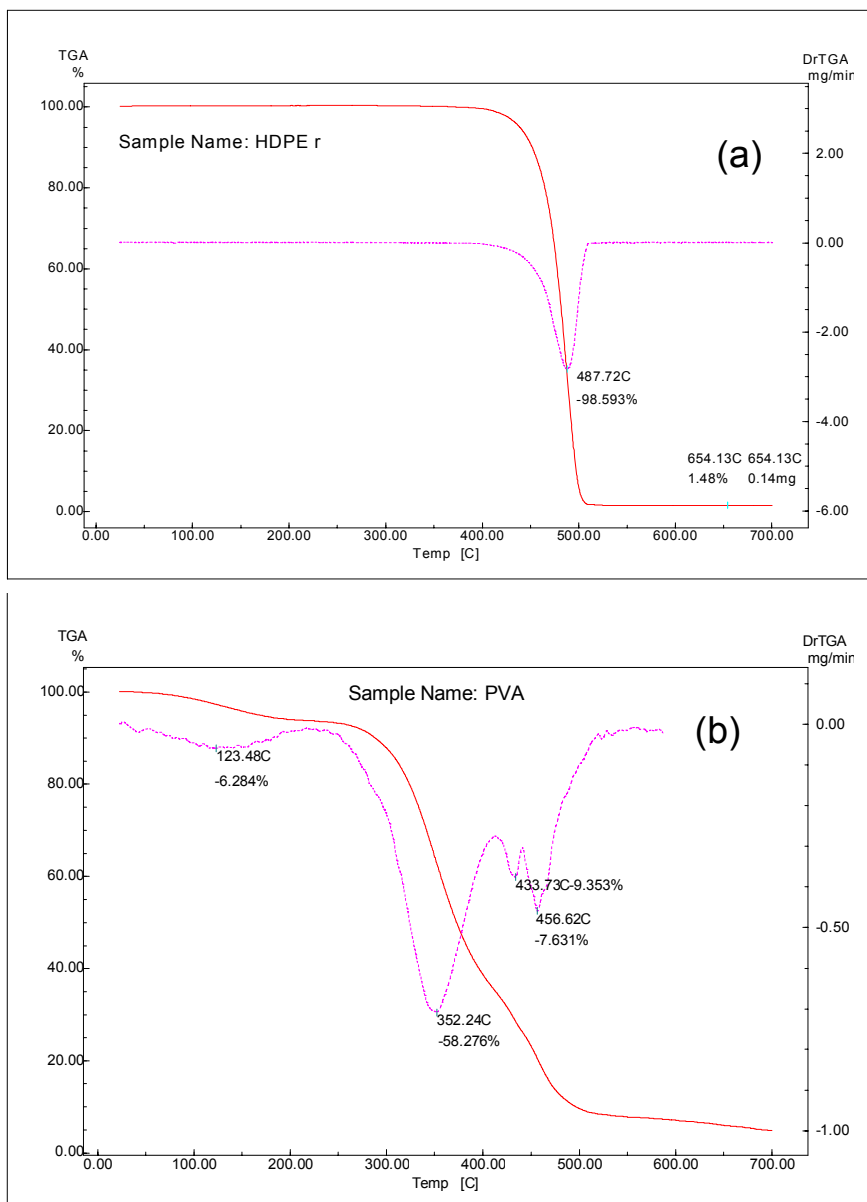


Figura 33 – Termograma de TGA, em atmosfera de nitrogênio, dos polímeros (a)HDPEr e (b)PVA.

Segundo Briscoe e colab. [201], um PVA, com massa molar de $24.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e 99% hidrolisado, apresenta, por TGA, perda de massa de 6% devido à água de umidade a 90°C, seguida de outra de 55,9% a 247°C, devido a produtos da

degradação, envolvendo as hidroxilas e, por fim, 24,5% devido à quebra da cadeia a 396°C. O resíduo a 600°C foi de 13,5%.

O PVA do estudo com M_n de 4.060 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e M_w de 85.300 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ apresentou quatro estágios de perda de massa, sendo o primeiro devido à umidade (H_2O) e dois relativos à degradação do polímero (C – OH, C – C). O primeiro estágio a 123,48°C com 6,28% de perda de água; no segundo estágio, a 352,2°C com 58,27% de perda característica da degradação das ligações do tipo (C – OH), com formação de duplas ligações na cadeia do polímero. Por fim, no terceiro e quarto estágios, observa-se a presença de dois picos, um a 433,7°C com 9,35% de perda, estando esse evento associado ao de 456,62°C, com 7,6%, caracterizando, pela quebra da cadeia polimérica, ligações do tipo (C – C). A diferença entre os dados de termogravimetria (TGA) da literatura e os obtidos (pico a 433,7°C) está associada à diferença no grau de hidrólise entre os PVA, sendo que o utilizado nas misturas é de 88% somente, havendo, portanto produtos de degradação devido aos grupos de acetato remanescentes do PVA.

Na Figura 34, tem-se a termogravimetria das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição igual a 55/5/40 e 50/10/40 e do polietileno com o agente compatibilizante HDPEr/HDPE-AM de composição 90/10/0.

Os termogramas das misturas poliméricas HDPEr/HDPE-AM/PVA 55/5/40; 50/10/40 apresentaram três estágios distintos de perda de massa, não apresentando os dois picos (433,7 e 456,62°C) evidenciados no termograma do PVA. Nas misturas, os dois primeiros estágios são relativos a eventos de perda de massa do PVA e o terceiro é referente à degradação da cadeia do HDPE e do PVA. Verifica-se que o agente compatibilizante HDPE-AM não influenciou nas temperaturas de degradação do HDPEr (Figura 35).

Constata-se que o pico de degradação do HDPEr, nas misturas com composição mássica 55/5/40 e 50/10/40 de 490,8 e 494,3°C, respectivamente, é levemente superior ao pico de degradação do HDPEr que ocorre a 487,7°C.

Os termogramas de TGA das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA 35/5/60 e 30/10/60 encontram-se no Anexo 3, onde verifica-se o mesmo perfil de degradação das misturas apresentadas, com o pico de degradação do HDPEr nas misturas 35/5/60 e 30/10/60 de 490 e 489°C, respectivamente, levemente superior ao do HDPEr.

Na Figura 35, tem-se a termogravimetria do polietileno e do agente de compatibilização HDPEr/HDPE-AM – 90/10/0.

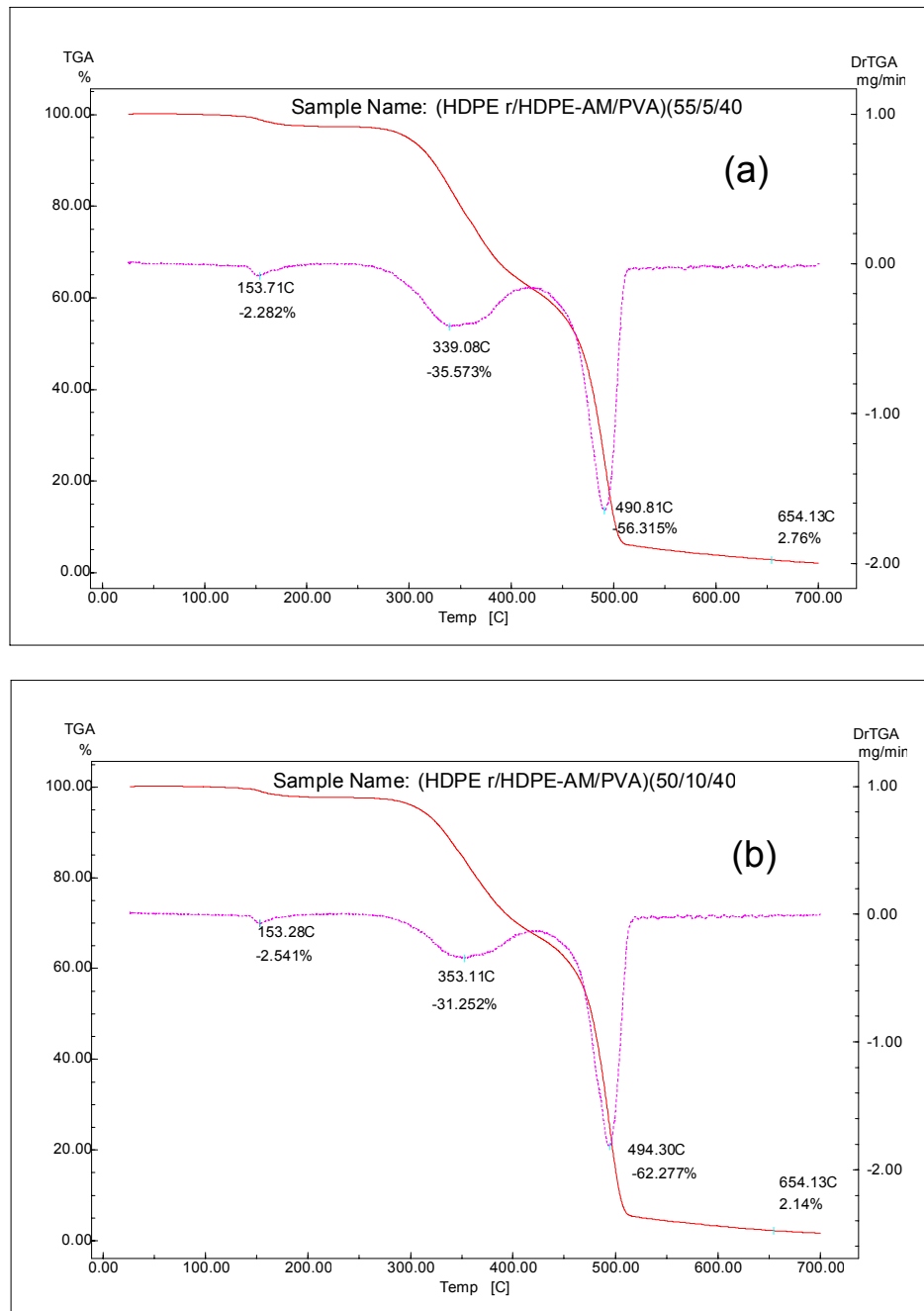


Figura 34 – Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (a)55/5/40 e (b)50/10/40.

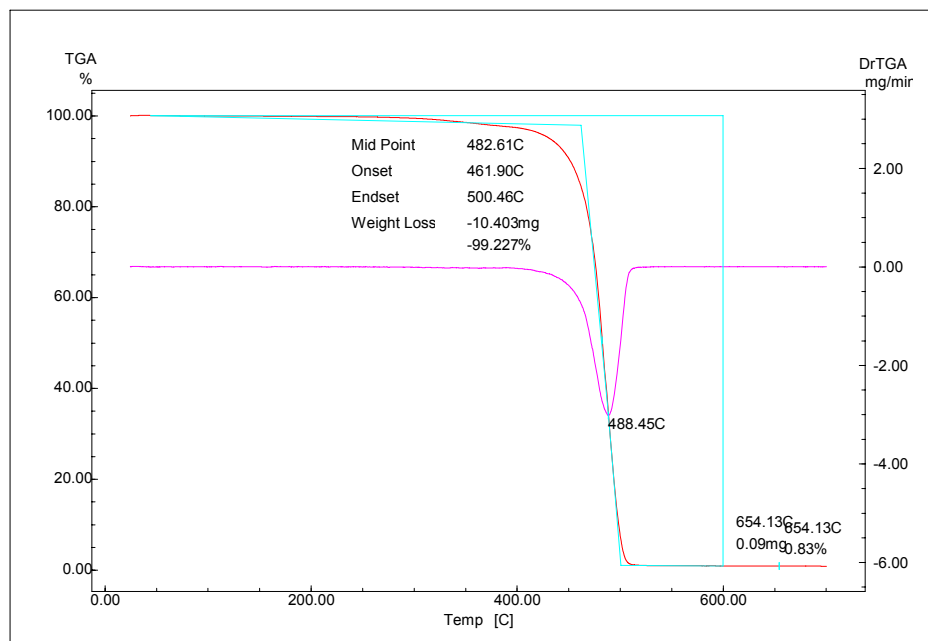


Figura 35 – Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio do polietileno e do agente de compatibilização HDPEr/HDPE-AM – 90/10/0.

Verifica-se que, como houve influência do PVA na cristalinidade das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, com aumento no índice de cristalinidade do polietileno, esse aumento na cristalinidade pode ter sido responsável pelo deslocamento no pico máximo de degradação do HDPEr nas misturas.

5.1.3 Morfologia das misturas de HDPEr com PVA

A Figura 36 ilustra as micrografias de MEV da superfície de fratura criogênica dos corpos-de-prova da mistura HDPEr/PVA de composição 40/60 e 60/40, sem agente compatibilizante.

A observação de domínios relativos ao PVA e do HDPEr é evidente e indica a imiscibilidade da mistura. A compatibilidade interfacial entre os componentes é um dos fatores principais que afeta a performance de uma mistura. Pela hidrofobia das poliolefinas, não há compatibilidade dessas com polímeros polares [194]. No entanto, a compatibilidade interfacial entre esses polímeros pode ser melhorada com o uso de agente de compatibilização, HDPE-AM, utilizado nas misturas de HDPEr com PVA.

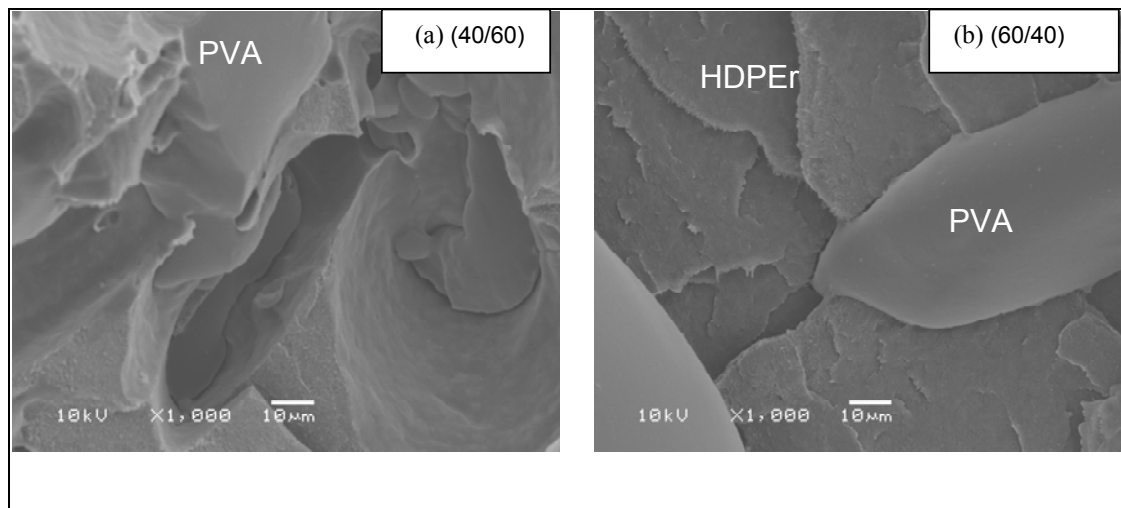


Figura 36 – Micrografias de MEV das misturas de HDPEr/PVA sem HDPE-AM (a)40/60 e (b)60/40, (1000x).

Na fratura criogênica o PVA por ser vítreo terá fratura frágil, com aspecto liso, e o HDPE fratura dúctil, com aspecto rugoso.

Apesar da evidência de domínios que caracterizam a heterogeneidade da mistura [193,194], o uso do agente de compatibilização minimizou a tensão interfacial entre os domínios de PVA com a matriz de polietileno, já que não se observam vazios na interface entre ambos, melhor observado na Figura 37 na micrografia de MEV da mistura 55/5/40, ampliada 3.500 vezes.

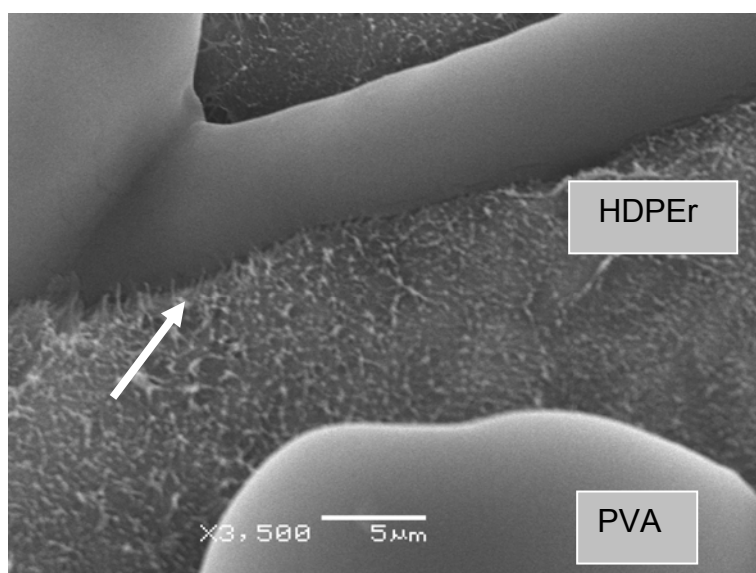


Figura 37 – Micrografia de MEV da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/5/40,(3500x).

A Figura 38 ilustra as micrografias de MEV das misturas de HDPEr e PVA com agente de compatibilização, nas proporções de 55/5/40 e 50/10/40, acompanhadas dos polímeros puros.

O uso de 5 ou 10% de HDPE-AM não foi perceptível nas misturas de MEV. No entanto, a morfologia da mistura 55/5/40 torna-se muito diferente daquela da mistura 60/40 sem compatibilizante. O compatibilizante possibilitou uma dispersão mais uniforme e domínios menores de PVA na matriz de polietileno.

Os vazios sinalizados com a seta na cor branca, na micrografia de MEV da Figura 38(c)55/5/40, podem ser observados na micrografia de MEV apresentada por Lee e colab.[193] para a mistura de PP/PVA, utilizando anidrido maléico e glicerina, como agente de fluxo (Anexo 4), e podem estar associados à umidade do PVA.

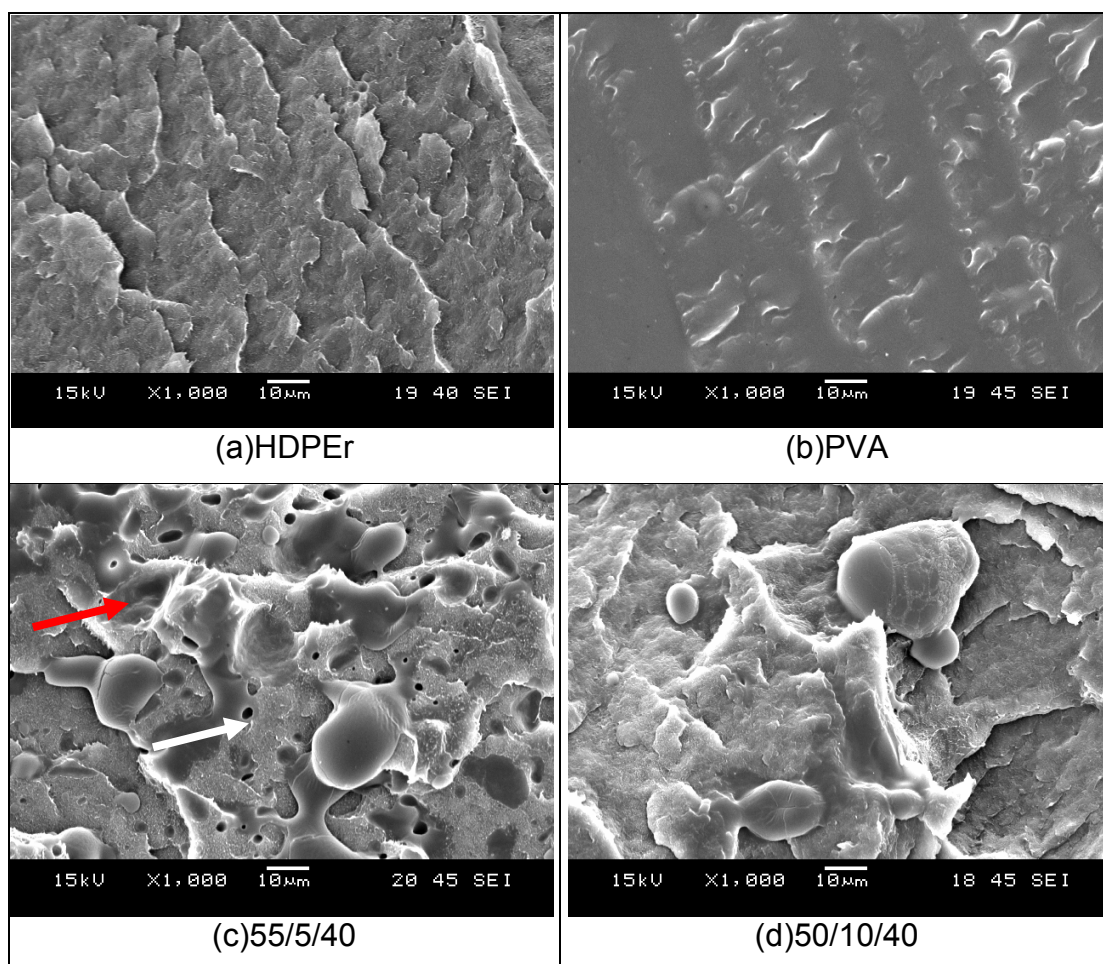


Figura 38 – Micrografias de MEV (a)HDPEr , (b)PVA, e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (c)55/5/40 e (d)50/10/40, (1000x).

Os vazios indicados pela seta cor branca na Figura 38(c)55/5/40 diferem dos vazios característicos da retirada de uma das fases, por ocasião da fratura criogênica, como indicado na mesma Figura, com a seta cor vermelho.

Antes do processamento, os polímeros e as misturas foram secos a 90°C por 3 horas e acondicionados adequadamente; mesmo assim, o PVA é um material higroscópico; portanto, pode absorver umidade.

A Figura 39 ilustra as micrografias de MEV das misturas com 60 e 80% de PVA compatibilizadas com 5 e 10% de HDPE-AM. Com 60% de PVA, Figura 39(a) e (b) não se evidencia os domínios de nenhum dos polímeros, caracterizando o melhor sinergismo dos componentes na mistura com essa composição.

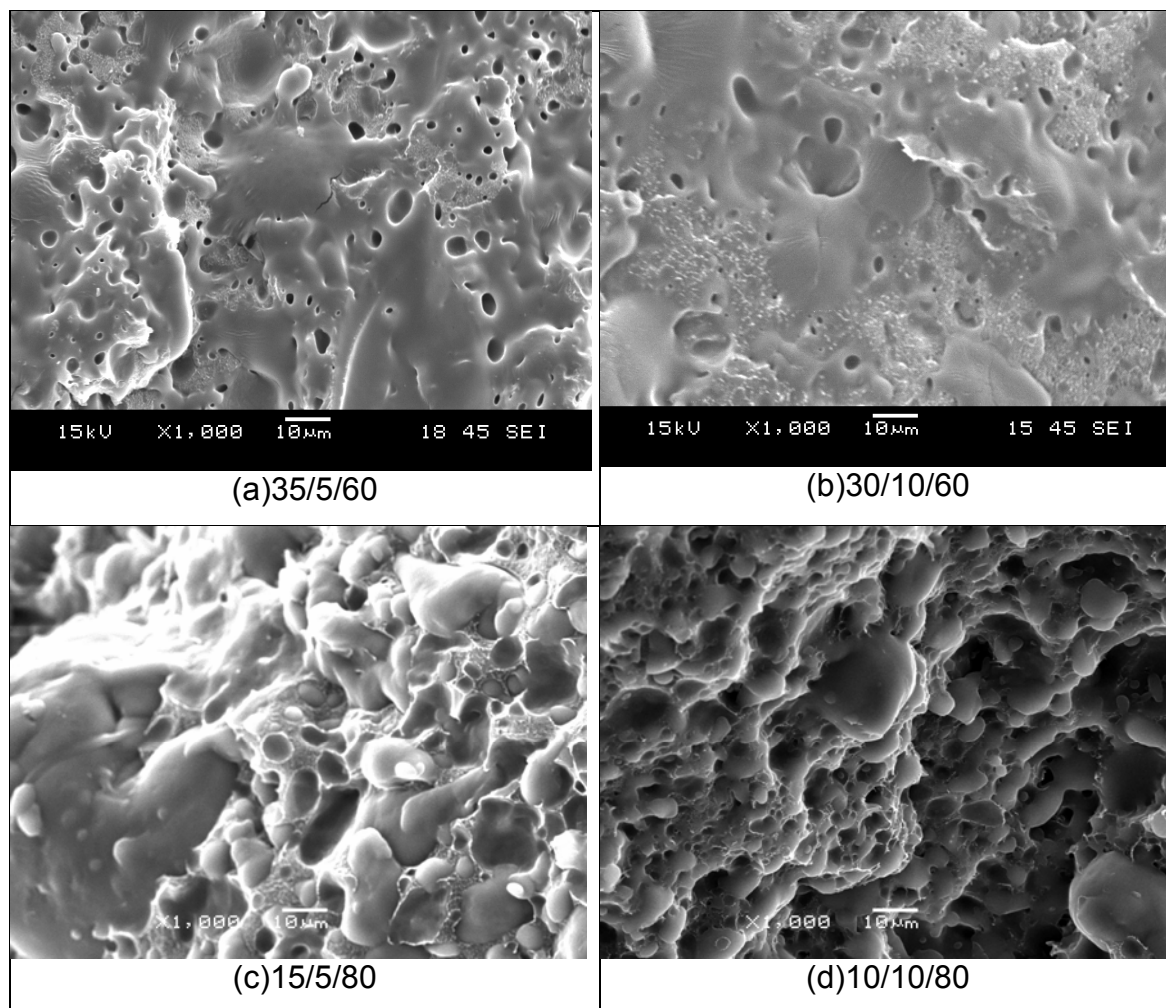


Figura 39 – Micrografias de MEV das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (a)35/5/60, (b)30/10/60, (c)15/5/80 e (d)10/10/80, (1000x).

Nas misturas com 80% de PVA, a separação de fases tornou-se mais evidente, já que o PVA passa a ser a fase contínua, e o polietileno, a fase dispersa. Pelos vazios e relevos observados na mistura com 80% de PVA durante a fratura criogênica, o HDPEr se desprende como tal do PVA.

Na Figura 40, são ilustradas as microscopias (MEV) das misturas com 40 e 60% de PVA compatibilizadas com 5 e 10% de HDPE-AM. As misturas foram submetidas a um processo de extração com água a 80°C, por 24 horas, com o objetivo de solubilizar e remover o PVA. Pode ser observada a presença do PVA nas regiões mais escuras, de aspecto não rugoso, mesmo após o processo de extração, um indício de sinergismo entre os polímeros pela interação das carboxilas, do compatibilizante, com as hidroxilas do PVA. Nas misturas com maiores teores de PVA, o aspecto de remoção do PVA é mais evidente.

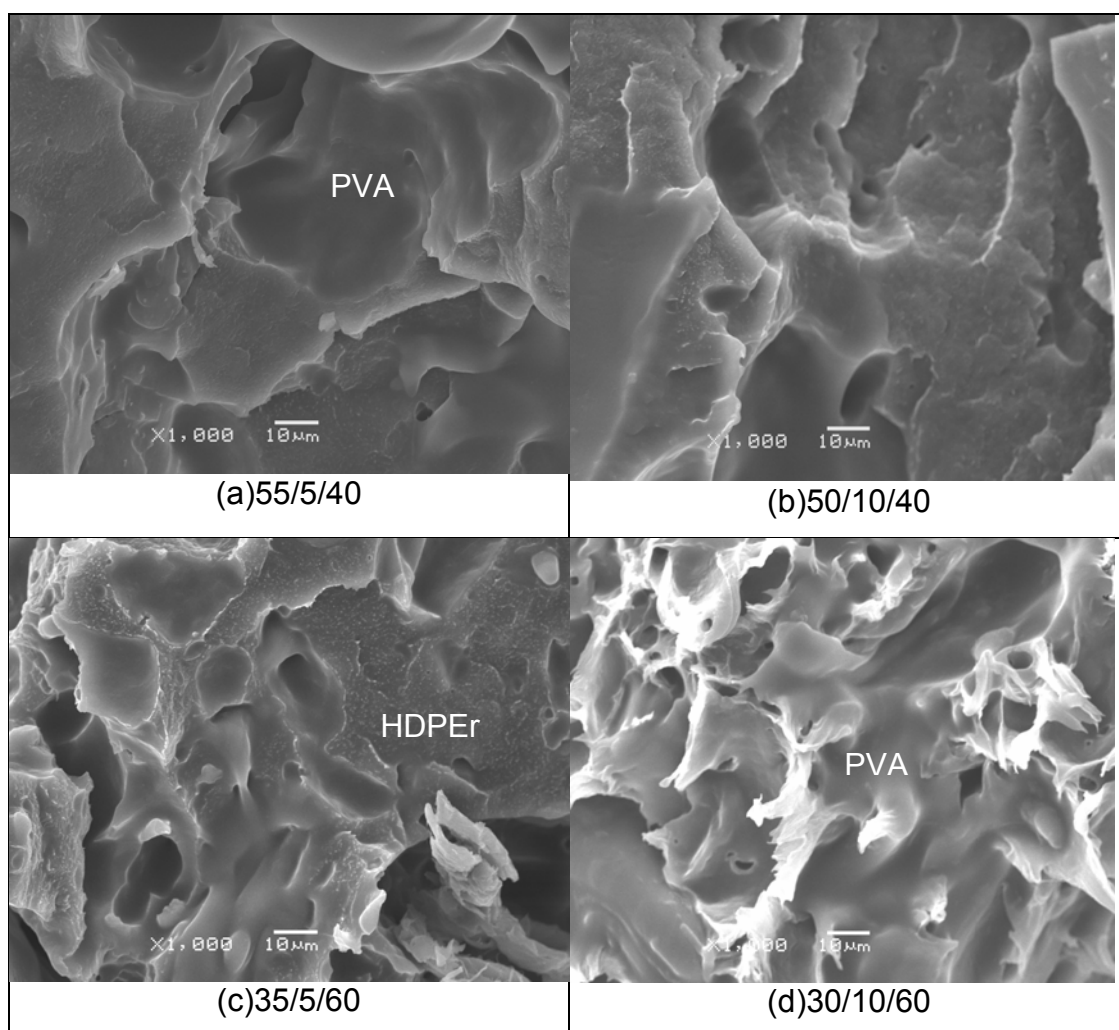


Figura 40 – Micrografias de MEV das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (a)55/5/40, (b)50/10/40, (c)35/5/60 e (d)30/10/60, (1000x).

As misturas com maiores valores de resistência mecânica apresentam morfologia diferenciada das demais, sendo os domínios da fase dispersa menores e mais homogêneos devido o efeito do HDPE-AM. No caso das misturas com 5% de HDPE-AM e 60% de PVA a 35/5/60, com melhor resistência a tração (Figura 39(a)), apesar de um teor maior de PVA não se observa a evidência de domínios de HDPEr na matriz PVA, confirmando o sinergismo entre os polímeros.

Para as misturas com 10% de HDPE-AM, a com 40% de PVA a 50/10/40, foi a que apresentou a maior resistência a tração. Pela morfologia dessa mistura ilustrada na Figura 38(d) verifica-se a presença dos domínios do PVA na matriz de HDPEr, porém a maior quantidade de HDPE-AM também possibilitou um melhor sinergismo entre os seus componentes.

5.2 Avaliação da degradação abiótica dos polímeros e das misturas promovida pela radiação UVB

A degradação das misturas foi acompanhada pela análise da variação das suas propriedades mecânicas, antes e após exposição à irradiação UVB, na câmara de envelhecimento acelerado, durante 480 horas, intercalando-se períodos de irradiação e condensação.

Uma vez que o PVA é um polímero hidrossolúvel, foi determinado o teor de umidade ou a capacidade de absorção de água das misturas deste com o polietileno, da estrutura física (teor de gel), perda de massa e modificação da morfologia por microscopia óptica de luz polarizada (cristalinidade), após 480 horas de exposição para melhor compreensão e avaliação dos resultados das propriedades e da degradação das mesmas.

A Figura 41 mostra a variação do teor de umidade do HDPEr e das misturas com PVA, segundo a norma ASTM D570-98, de filmes das amostras, com 50mm de diâmetro obtidos por compressão a quente. O teor de umidade dos filmes corresponde ao aumento de sua massa, após teste de imersão em água por 24 horas na temperatura ambiente, após secos em papel-toalha e acondicionados em dessecador, por um período de 12 horas, para posterior pesagem. As amostras foram avaliadas em triplicata.

Verificou-se que há uma absorção expressiva de água pelo PVA na mistura e, quanto maior for sua quantidade nessa, maior é o percentual. A mistura de polietileno com 80% de PVA apresentou aumento correspondente à absorção de

90% de umidade; já o PVA puro, nas condições do teste, solubilizou totalmente após 24 horas. A interação do agente de compatibilização HDPE-AM com HDPEr e o PVA inibiu sua total solubilização.

Para se evitar a absorção de umidade pelo PVA e suas misturas, tanto os polímeros quanto os corpos-de-prova foram acondicionados adequadamente para evitar a interferência da umidade nos resultados do comportamento mecânico.

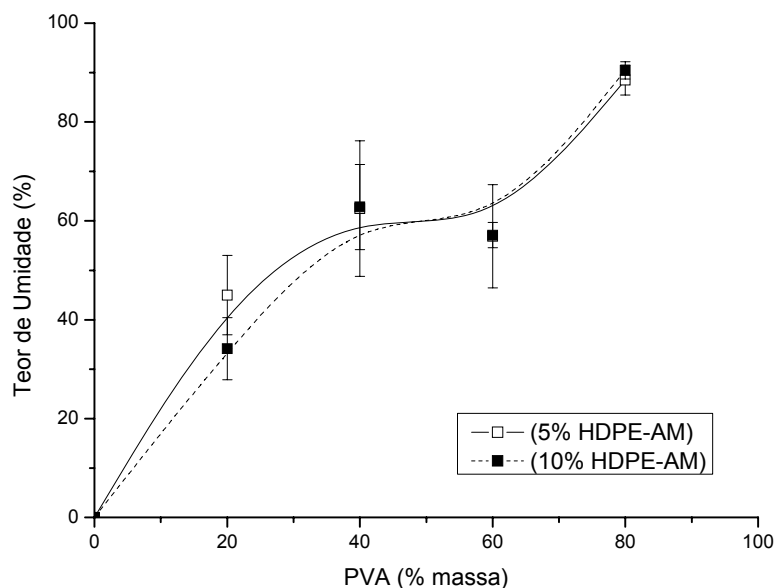


Figura 41 – Variação no teor de umidade das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 5 e 10% de HDPE-AM.

5.2.1 Avaliação do comportamento mecânico do HDPEr e das misturas com PVA não irradiadas

As misturas foram avaliadas quanto à resistência à tensão sob tração; ao módulo de elasticidade; ao alongamento na ruptura; à resistência ao impacto e à dureza. Inicialmente, estão apresentados e discutidos os resultados dessas propriedades, com o objetivo de se avaliar a influência do PVA, sendo um polímero rígido, com Tg de 65°C, nas propriedades do HDPEr, quando em mistura com este.

As Figuras 42 e 43 ilustram as curvas de tensão x deformação do HDPEr e suas misturas com PVA HDPEr/HDPE-AM/PVA, contendo 5 e 10% de agente compatibilizante HDPE-AM. A adição do PVA no HDPEr promoveu alteração significativa no perfil da curva de tensão x deformação das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, influenciando diretamente na perda da tenacidade das misturas. A mistura

com 20% de PVA torna-se mais resistente e apresenta ponto de escoamento levemente superior ao do HDPEr, sendo esse teor de 20% suficiente para já inibir sua deformação plástica. A adição de 40% de PVA fragiliza a mistura, causando decréscimo de suas propriedades. Misturas com teores de 60 e 80% de PVA apresentam comportamento muito semelhante e característico de material rígido, como consequência da estrutura molecular rígida do PVA, não se observando efeito do HDPEr presente na mistura.

Por outro lado, misturas com 20 e 40% de PVA com 10% de HDPE-AM apresentaram, ambas ponto de escoamento, observando o efeito HDPEr no comportamento da mistura. Em misturas com 60 e 80% de PVA, passando este a ser matriz polimérica, o comportamento da mistura passa a ser de material rígido.

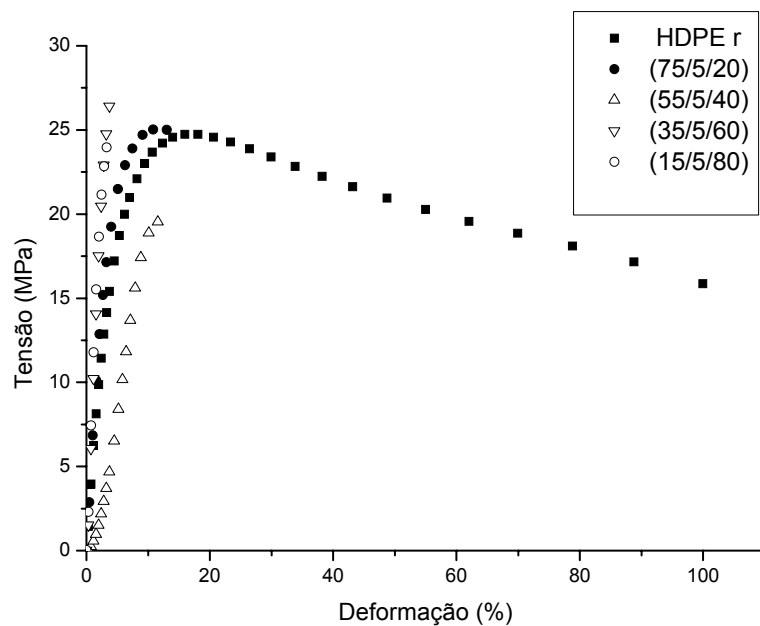


Figura 42 – Curva tensão *versus* deformação das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 20, 40, 60 e 80% de PVA e 5%HDPE-AM.

O uso de 10% de HDPE-AM na mistura com 40% de PVA foi suficiente para inverter o comportamento dessa mistura em relação àquela contendo apenas 5% de agente. Nesse caso, essa mistura apresenta a maior resistência mecânica em relação às demais. A mistura com 5% de HDPE-AM com melhor resultado, em relação à resistência à tração no ponto do escoamento, foi a com 60% de PVA; e a mistura com 10% de HDPE-AM com melhor resultado, em relação à resistência à

tração no ponto do escoamento e na ruptura, foi a com 40% de PVA. Entre os dois resultados de tensão obtidos, a mistura com 50/10/40 superou a mistura com 35/5/60, além de permitir uma maior deformação. Não houve fratura dos corpos-de-prova do HDPEr, até 100% de deformação

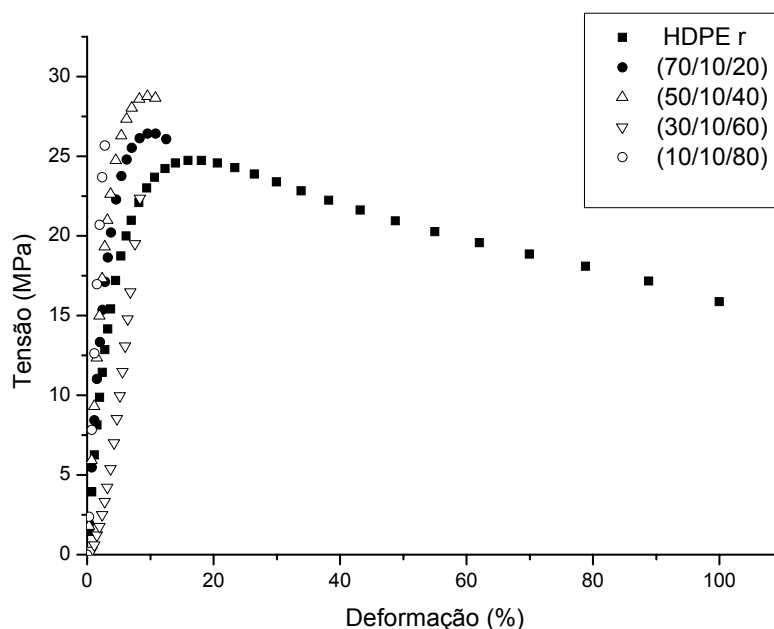


Figura 43 – Curva tensão *versus* deformação das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 20, 40, 60 e 80% de PVA e 10%HDPE-AM.

Misturas de HDPEr com 40 e 60% de PVA sem agente de compatibilização, preparadas nas mesmas condições de processo já descritas para as outras misturas, apresentaram, como resultado de resistência à tração $11,0 \pm 0,9$ e $6,0 \pm 2,5$ MPa, respectivamente. Esses valores são considerados inferiores quando comparados aos da Figura 44, que apresenta os valores de resistência à tensão, sob tração, das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 5 e 10% de HDPE-AM.

Todas as misturas apresentaram resistência à tração igual ou superior a do HDPEr, exceto as misturas com 40% de PVA a 55/5/40 e 60% a 30/10/60, nas quais há inversão de fase entre os componentes, sendo que 5% do agente de compatibilização promove uma redução significativa nos resultados. Essas misturas foram ensaiadas uma segunda vez, e a inversão de fase foi confirmada.

Os melhores resultados de resistência à tração podem ser associados ao da cristalinidade do HDPEr nas misturas, conforme pode ser observado na Tabela 10,

além da rigidez do PVA, e também a uma eficiência do agente de compatibilização quando em maior quantidade.

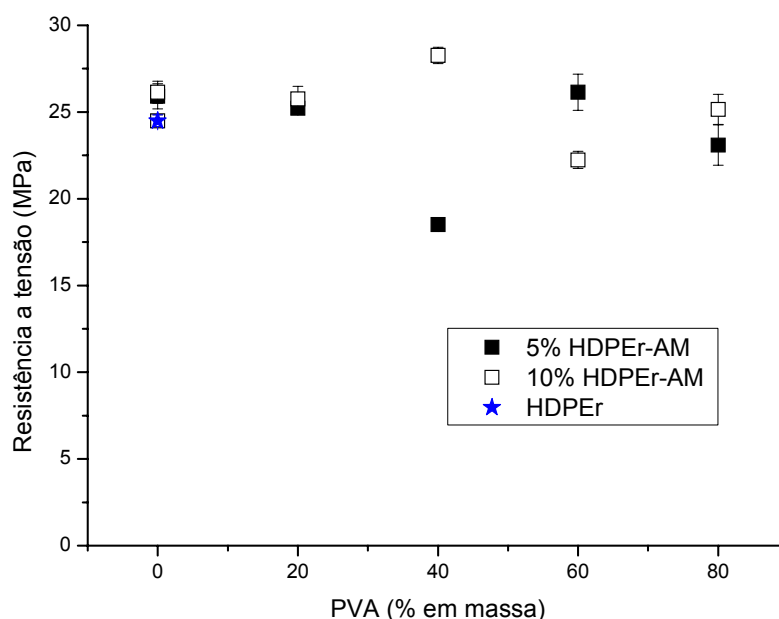


Figura 44 – Resistência à tensão sob tração do HDPEr e suas misturas com PVA com 5 e 10% de HDPEr-AM.

Os resultados de resistência à tração das misturas sem agente compatibilizante foram inferiores aos resultados das misturas contendo o agente; contudo, também nessas se observou o comportamento de inversão de fase.

A Figura 45 mostra a variação da resistência ao impacto das misturas em função do teor de PVA e do agente de compatibilização. Conforme esperado, quanto maior o teor de PVA na mistura, menor a resistência ao seu impacto, visto ser o PVA um polímero rígido. No entanto, a mistura com 20% de PVA, a 70/10/20, apresentou resistência ao impacto semelhante à do HDPEr. As misturas de HDPEr/HDPEr-AM apresentaram valores de resistência ao impacto inferiores aos do HDPEr puro. A resistência ao impacto das misturas se deve principalmente ao polietileno, uma vez que este tem Tg igual à -120°C e, na temperatura do ensaio, ele tem mobilidade de cadeias e pode absorver impacto. A adição do PVA ao polietileno confere rigidez às misturas, uma vez que esse não apresenta mobilidade de cadeia, somente acima de 65°C , considerando que os testes foram realizados a 23°C . Para teores de 60 a 80% de PVA, a redução na resistência ao impacto pode ainda resultar da maior cristalinidade do polietileno induzida pelo PVA.

Com exceção da mistura com 40% de PVA e 10% de HDPE-AM, composição em que se observa inversão de fase, todas as demais misturas, com 10% HDPEr-AM, apresentaram resistência ao impacto superior a 5% de HDPE-AM.

A resistência ao impacto das misturas é, portanto, afetada pela dureza do PVA que é de 74 Shore D. A Figura 46 mostra os valores de dureza das misturas, sendo que a do HDPEr puro é em torno de 69 Shore D.

A adição de 20% de PVA nas misturas eleva a dureza para valores acima da dureza do polietileno puro.

A rigidez da mistura aumenta progressivamente com a adição de PVA no HDPEr.

Em resumo, quanto às propriedades de resistência à tração e ao impacto, observou-se que o melhor desempenho apresentado foi pela mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA, com composição de 70/10/20. A matriz polimérica nessa mistura é o polietileno, e suas propriedades mostraram-se semelhantes ou até superiores as do HDPEr, além de possibilitar certa deformação, mesmo com a presença de um polímero de maior rigidez molecular, como o PVA. É a mistura de menor custo.

A cristalinidade da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA, com 70/10/20, favorecida pela influência do PVA, mostrou-se superior a do HDPEr, o que justifica os melhores resultados de suas propriedades mecânicas.

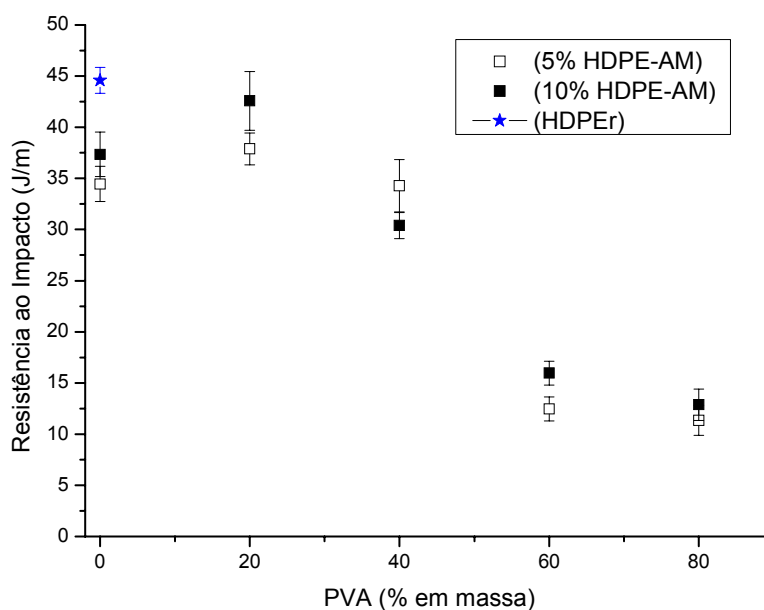


Figura 45 – Resistência ao impacto do HDPEr e suas misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM.

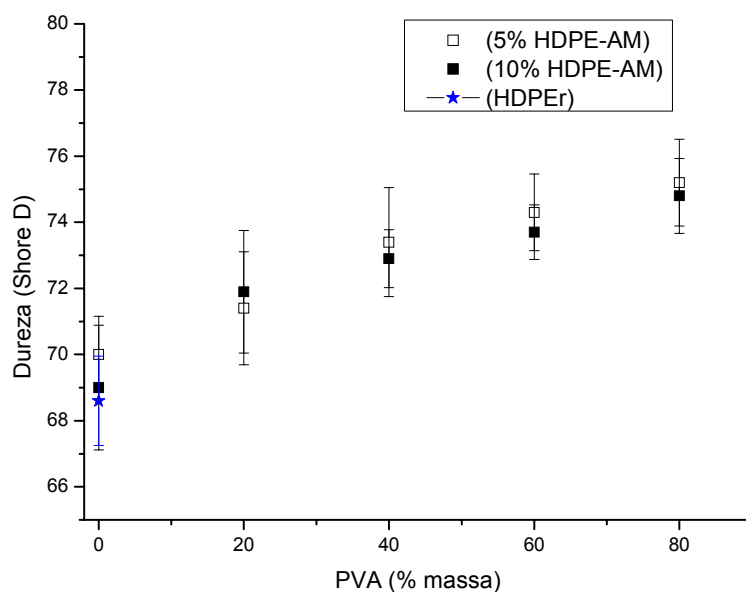


Figura 46 – Valores de dureza do HDPEr e suas misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM.

5.2.2 Avaliação do comportamento termo-dinâmico mecânico do HDPEr e suas misturas com PVA não irradiadas

As Figuras 47 a 49 mostram as curvas de $\log E''$, $\tan \delta$ e $\log E'$ do polietileno pós-consumo e de suas misturas com PVA HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60.

Pelas curvas de $\log E''$ versus temperatura, evidenciam-se mudanças significativas no comportamento das misturas em temperaturas acima daquela da transição vítrea do polietileno a -120°C e naquelas próximas à temperatura de fusão.

Com a adição de PVA no polietileno há uma restrição significativa dos movimentos relativos à relaxação γ_H em torno de -120°C , associada à T_g do HDPEr. A relaxação, associada à T_f , na faixa de temperatura de 50 a 120°C , anterior à fusão do polietileno, também varia e está relacionada a processos interlamelares, freqüentemente separada em dois processos β_H e α_H com diferentes energias de ativação, como conseqüência provável do tipo e não da homogeneidade dos cristalitos do HDPEr [132]. Relaxações secundárias discretas também podem ser identificadas em temperaturas entre a T_f e T_g do polímero (transição β_H). A relaxação em temperaturas inferiores a 0°C é atribuída ao deslocamento de segmentos livres e relativamente não estendidos de entrelaçamentos de cadeias.

Com o aumento da concentração de PVA há o aparecimento de um máximo na curva devido à relaxação γ_P em torno de 50 a 60°C associada à T_g do PVA. Essa transição no PVA puro ocorre a 65°C (Figura 30), e é deslocada para temperaturas menores, possivelmente devido à interação com o polietileno modificado com AM ou, como já mencionado na literatura [7], devido à possível degradação do PVA, ocorrida durante o processamento.

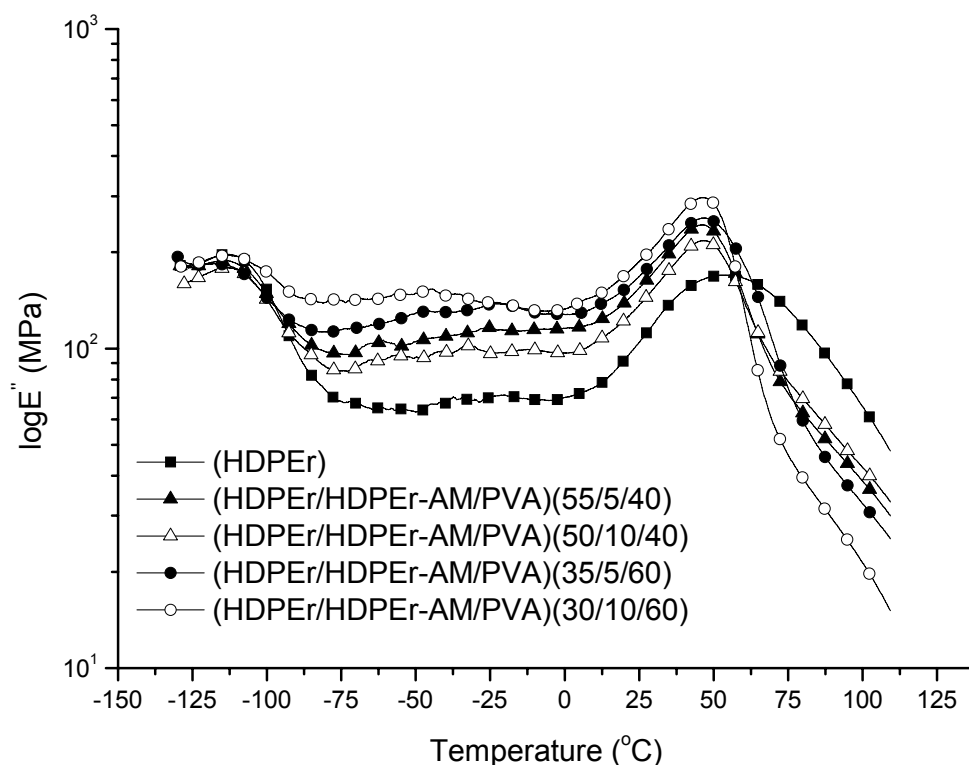


Figura 47 – Curvas de módulo de perda *versus* temperatura do HDPEr e das misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM com composição 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60.

Verifica-se que o PVA restringe deformação viscosa do polietileno, o que reflete num aumento do seu módulo viscoso e, conseqüentemente, o deslocamento das curvas para valores superiores, sendo mais significativo para a mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA, com composição mássica igual a 30/10/60, sendo que, nesse caso, quando 60% de PVA é adicionado, o uso de 10% de HDPE-AM tem efeito significativo na compatibilização dos componentes, visto pelo efeito imediato do aumento do módulo logo acima da T_g do polietileno. Por outro lado, verifica-se que o PVA afeta o comportamento viscoso da fração cristalina do PE, favorecendo uma deformação mais rápida dos cristais em temperaturas inferiores, em conseqüência do ganho da mobilidade das cadeias do PVA acima de sua T_g.

A largura do pico relativo à transição vítrea está relacionada com a homogeneidade da fase que está sofrendo o referido processo de transição [131]. Em sistemas parcialmente miscíveis, é comum ocorrer solubilidade parcial de cadeias de uma fase à outra, o que leva a um alargamento do pico relativo à T_g da fase, na qual cadeias estariam solubilizadas. Tal constatação pode ser observada para a mistura com composição igual 30/10/60, em cuja curva há um alargamento no pico da T_g de ambos os polímeros, HDPEr e PVA, evidência essa também observada na curva de $\tan \delta$, na Figura 48 [131].

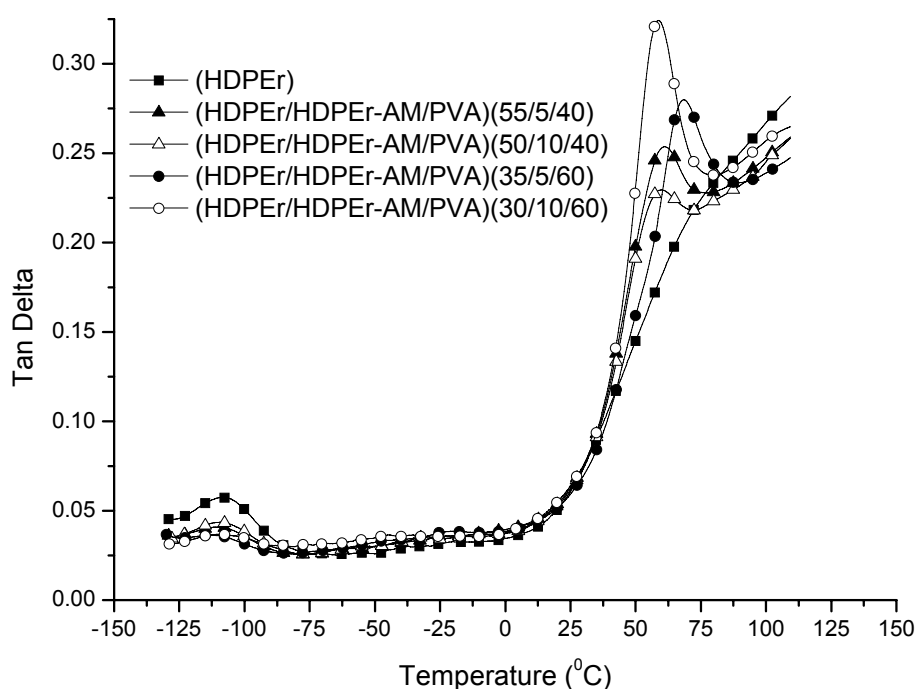


Figura 48 – Curvas de $\tan \delta$ versus temperatura do HDPEr e misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM com composição 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60.

A extensão ou o grau de sinergismo entre PVA e o polietileno modificado com HDPE-AM favorece a mistura polimérica HDPEr/HDPE-AM/PVA, podendo ser quantitativamente avaliado por meio dos picos das transições vítreas de ambos os polímeros. A distância entre esses picos caracteriza a imiscibilidade. Identificam-se duas transições vítreas, relativas aos dois polímeros das misturas, caracterizando a imiscibilidade na interface nas fases do sistema, um deslocamento no máximo do pico da T_g do PVA de 65°C para valores próximos a 50°C. A extensão dessa aproximação entre os picos da T_g é uma medida relativa ao grau de sinergismo

entre os componentes no sistema. Quanto mais próximas às transições dos polímeros, maior é o grau de miscibilidade entre eles [132]. Com base nessa observação, as misturas com composição 55/5/40; 50/10/40 e 30/10/60 mostraram sinergismo e maiores valores de $\tan\delta$.

Um aumento no teor de PVA nas misturas tem como consequência, um aumento no módulo de perda da mistura somente em temperaturas próximas a sua T_g ou para valores em torno de 50°C , aumentando significativamente o valor de $\tan\delta$. Esse comportamento está associado à perda de rigidez molecular do PVA e, conseqüentemente, ao decréscimo do seu módulo elástico.

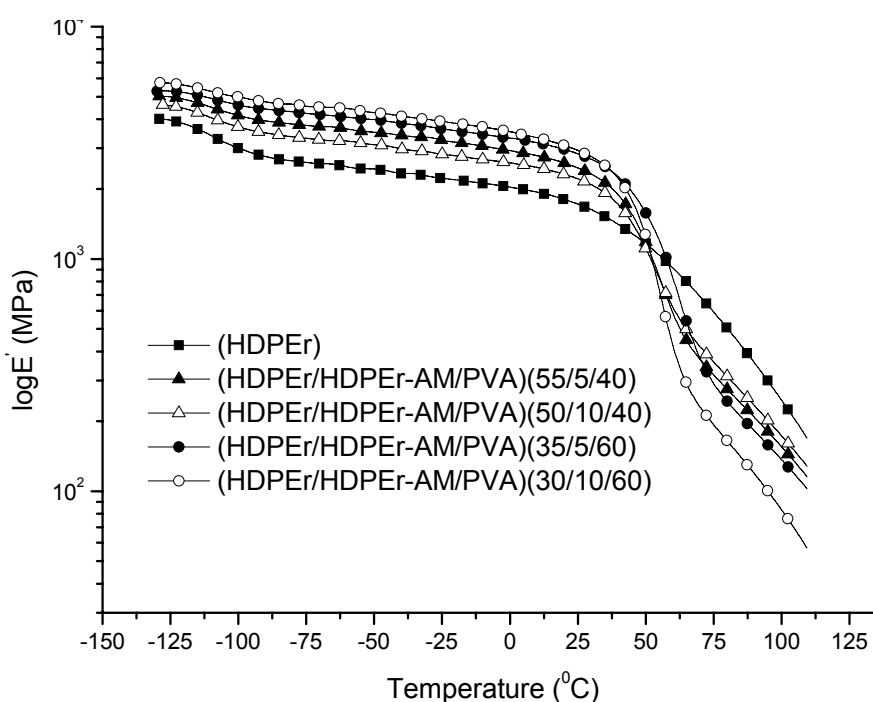


Figura 49 – Curvas de módulo de armazenamento *versus* temperatura do HDPEr e misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM com composição 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60.

Como o módulo elástico do polietileno é uma consequência da sua cristalinidade, e o PVA por sua vez, até em torno de 50°C , mantém sua rigidez, esse aumento afeta pouco o módulo elástico, ou, em outras palavras, afeta menos a resposta elástica da mistura que sua resposta viscosa em temperaturas entre a T_g e T_f do polietileno. Assim, perdas na cristalinidade do polietileno, devido à mistura, se houver, serão compensadas pelo alto módulo ou pela rigidez do PVA. Assim, o valor do módulo elástico será tanto maior quanto maior for o teor de PVA na mistura. Por

outro lado, verifica-se que, na composição com 60% de PVA, quando foi usado 10% de HDPE-AM, houve um efeito sinérgico destes na composição visco-elástica da mistura, provavelmente devido a uma maior compatibilidade interfacial entre os componentes.

Os resultados observados nas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/5/40; 50/10/40 e 30/10/60 que apresentaram o maior sinergismo interfacial identificada por MEV, também foram observados pelos resultados da curva de $\tan\delta$ (DMTA) onde há uma aproximação das transições vítreas dos dois componentes que pode ser considerada como uma medida da sinergismo do sistema observado para estas misturas.

5.2.3 Efeito da fotodegradação nas propriedades mecânicas das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA

A Figura 50 ilustra a variação da resistência à tensão de corpos-de-prova das misturas de HDPEr e PVA 5% de HDPE-AM, submetidas à fotodegradação. As amostras foram identificadas como sem envelhecimento, sendo as misturas já apresentadas e discutidas em itens anteriores, cujos corpos-de-prova injetados e climatizados foram analisados; amostras envelhecidas 240 horas, quando os corpos de prova foram submetidos a 240 horas de ensaio fotoquímico; amostras envelhecidas 480 horas, quando corpos-de-provas foram submetidos a 480 horas de ensaio fotoquímico.

O ensaio fotoquímico prevê a exposição dos corpos-de-prova à atmosfera de condensação a 40°C intercalada por período com somente radiação UV a 60°C.

Todas as misturas sofreram degradação nas condições a que foram submetidas com exceção das composições com 40% de PVA tanto após 240 horas, quanto após 480 horas de irradiação UV. Como já comentado anteriormente, a composição 55/5/40 apresentou o menor valor de resistência à tração, justificada por ser a composição na qual ocorreu a inversão de fase. O aumento da resistência à tensão da mistura, após envelhecimento, pode ser justificado pela ocorrência de recombinação de radicais livres, devido ao ataque das duplas ligações com posterior reticulação do HDPEr [37].

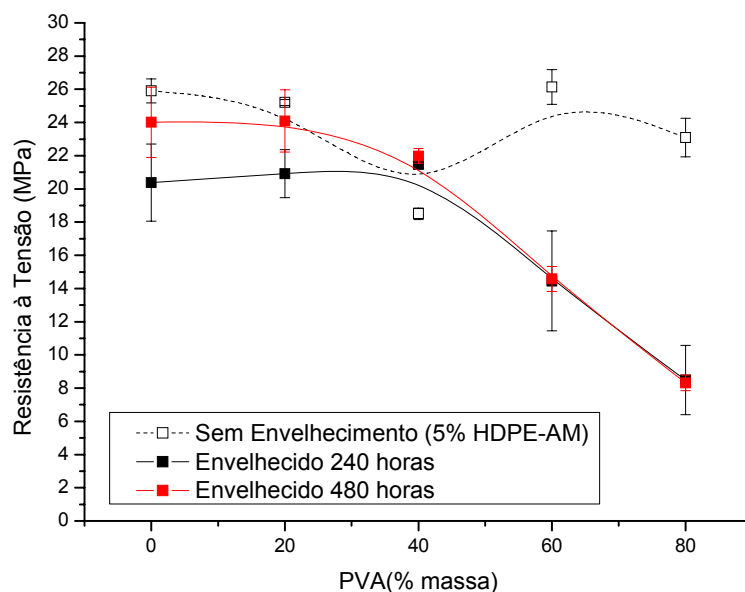


Figura 50 – Resistência à tensão das misturas de HDPEr, PVA e 5% de HDPE-AM antes e após irradiação UV por 240 e 480 horas.

Misturas com composições acima de 40% de PVA, reações de quebra de cadeia e recombinação concorrentes possivelmente estejam ocorrendo principalmente no PVA, observa-se o declínio marcante da propriedade que pode ser justificado pelo mecanismo de degradação do PVA a seguir ilustrado na Figura 51 [189]. No mecanismo de fotodegradação do PVA, na etapa inicial, observa-se a formação de radicais pela abstração de hidrogênios da cadeia principal, com posterior formação de ligações duplas e carbonilas, e numa etapa final, a cisão de cadeias.

A degradação do PVA resulta da formação de ligações duplas e carbonilas ao longo da cadeia, durante a oxidação em temperaturas entre 60 e 100°C durante 8 horas, sob radiação UV, com posterior cisão das cadeias, como já discutido na literatura [149], assim como deve ter ocorrido no ensaio de fotodegradação a 60°C utilizado neste trabalho.

A adição de 20% de PVA no polietileno não afeta o comportamento da mistura, provavelmente porque nessa mistura o PVA tem interação com as carboxilas do AM do HDPE-AM, o que justifica o aumento da resistência à tração da

mistura com o tempo de exposição à irradiação, havendo uma maior recombinação dos macrorradicais.

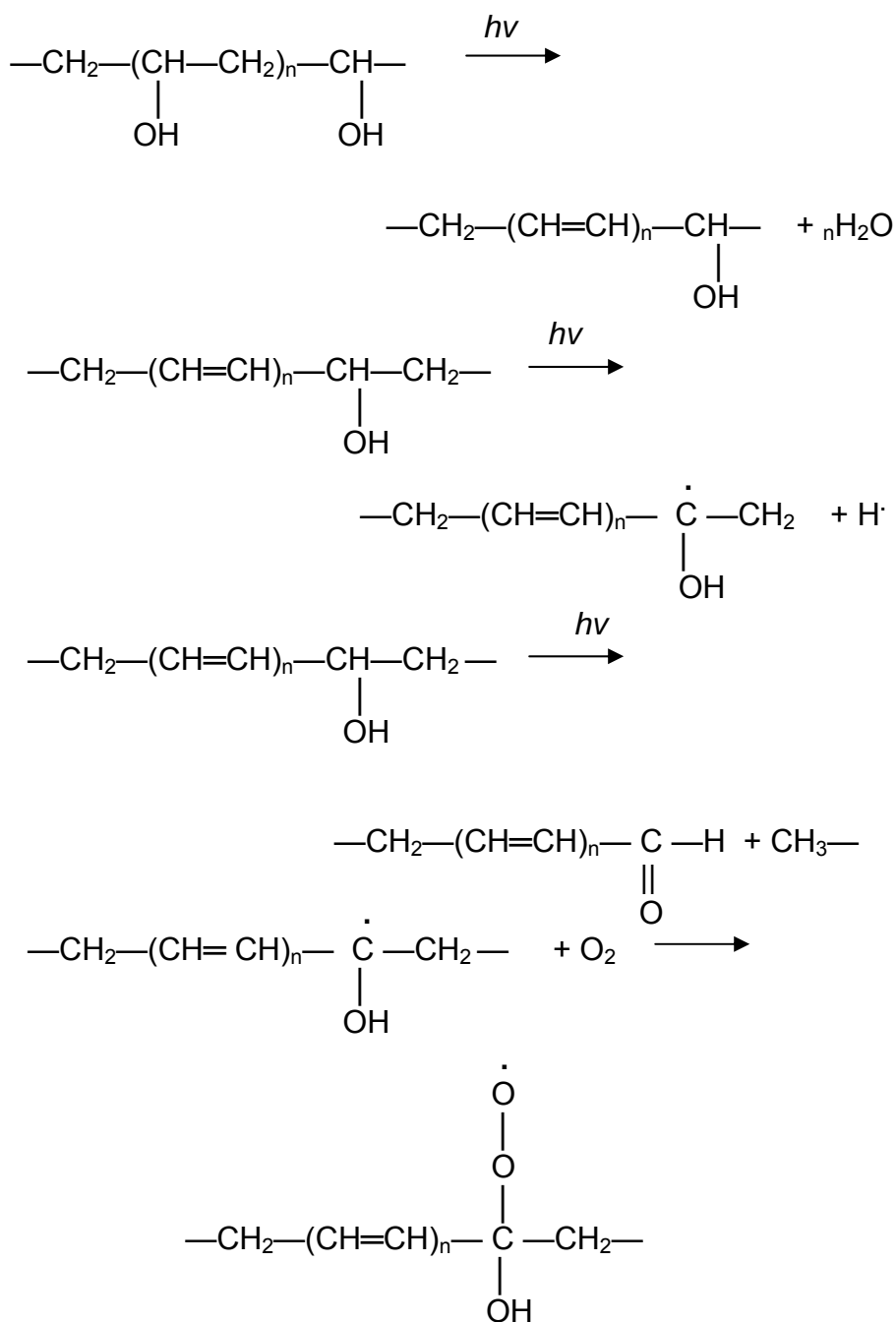


Figura 51 – Mecanismo de fotodegradação do PVA [189].

Hoekstra e colab. [55] verificaram que a fotodegradação deve ocorrer na fase amorfa do material; apesar da luz UV difundir-se por meio da fase cristalina, é pouco provável que haja igualmente difusão de oxigênio por meio dessa. No PVA,

por ser o polímero de menor cristalinidade e, devido ao fato de haver um aumento da cristalinidade do polietileno com o aumento do teor de PVA (Tabela 10), acredita-se que tenha ocorrido preferencialmente fotodegradação na mistura.

O melhor resultado de resistência à tensão das misturas de polietileno e PVA com 5% HDPE-AM foi obtido com a composição 35/5/60, caracterizado pela sinergia dos polímeros já evidenciada no MEV. Contudo, após irradiação UV, houve a degradação significativa dessa mistura com decréscimo de 45% no valor dessa propriedade.

Os maiores valores de resistência à tração das misturas com 20 e 40% de PVA envelhecidas após 480 horas, comparados com os valores após 240 horas, podem ser atribuídos à ocorrência de reticulação do HDPEr.

A Figura 52 mostra a variação da resistência à tensão das misturas de HDPEr com PVA com 10% de HDPE-AM antes e após degradação fotoquímica. O melhor resultado de resistência à tração foi o da mistura com composição de 50/10/40, verificando-se, após 240 horas de fotodegradação, que houve um decréscimo de 48% no valor dessa propriedade, e que, após 480 horas, o decréscimo foi de 39%. Como já comentado anteriormente, a degradação do PVA é a principal causa para a redução da resistência à tração das misturas, e a reticulação do polietileno e possivelmente do PVA é a principal causa para a elevação da resistência à tração das misturas após um maior tempo de irradiação.

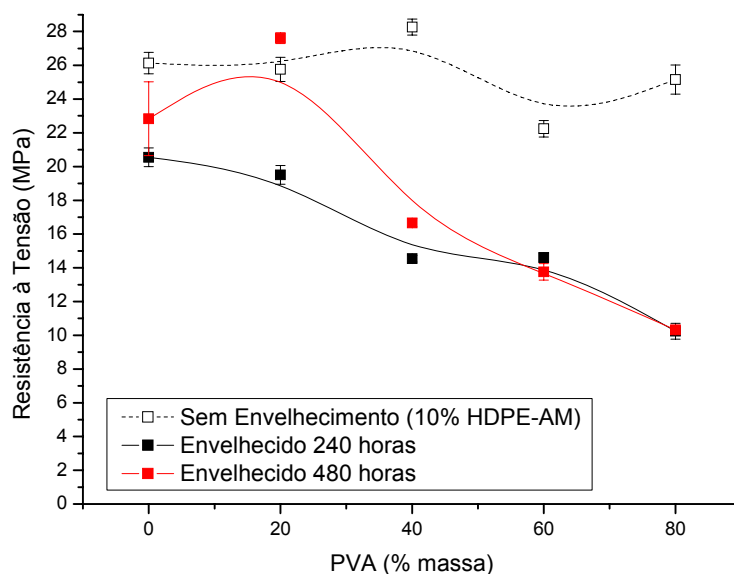


Figura 52 – Resistência à tensão das misturas de HDPEr, PVA e 10% de HDPE-AM antes e após irradiação UV por 240 e 480 horas.

A mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com 20% de PVA apresentou valores de resistência à tensão, após irradiação por 480 horas, superior ou na mesma ordem à da mistura não irradiada. Esse aumento só se justifica pela reticulação das cadeias do HDPEr, o que foi comprovado pela análise dos teores de gel das misturas, sendo mais elevados na amostra irradiada durante 480 horas (Tabela 13).

Um fato interessante quanto ao comportamento da misturas envelhecidas no ensaio de resistência à tração foi à deformação com formação de pescoço, nos corpos-de-prova, para as misturas com elevados teores de PVA. A hidrofilia e a baixa cristalinidade do PVA podem ter sido as causas para uma mudança no comportamento mecânico das misturas durante o processo de degradação, devido à sua plastificação pelas moléculas de água, ou mais precisamente das moléculas do PVA, mudando o comportamento durante o ensaio de resistência à tensão, sob tração do material fotodegradado, para elevados teores de PVA.

5.2.4 Efeito da fotodegradação na estrutura física dos polímeros

O teor de gel que corresponde ao material insolúvel ou não, extraído do polietileno, e suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 20, 40, 60 e 80% de PVA, após fotodegradação por 240 e 480 horas, encontram-se na Tabela 13. As amostras em triplicata, foram tratadas com xileno a quente (em ebulição a 145°C), durante 12 horas, para extração dos solúveis e, após, foram secas e pesadas.

Tabela 13 – Teor de gel do HDPEr e suas misturas com PVA após 240 e 480 horas de fotodegradação

Teor de gel		
Amostras	Após 240 horas	Após 480 horas
	gel (%)	gel (%)
HDPEr	2 ± 0,3	2,3 ± 0,1
(75/5/20)	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1
(70/10/20)	1,5 ± 0,1	2 ± 0,2
(55 /5/ 40)	3,3 ± 1	8,7 ± 1
(50/10/40)	4,1 ± 2	10,8 ± 1
(35 /5/ 60)	10 ± 2	11,2 ± 2
(30/10/60)	9,6 ± 2	9,8 ± 1
(15 /5/ 80)	25 ± 3	19,2 ± 1
(10 /10/80)	26 ± 3	18 ± 2

A radiação UV causa reticulação das cadeias do polímero, devido à combinação de macrorradicais formados durante o processo de fotodegradação. Assim, modificações na estrutura física das moléculas ocorrem devido à sua reticulação, que tem como conseqüência a formação de gel na solução do polímero, já que não há solubilização das macromoléculas reticuladas ou daquelas com altíssima massa molar.

O teor de gel das misturas aumenta com o aumento do teor de PVA nas mesmas. Observou-se que somente as misturas com mais de 40% de teor de PVA apresentaram teor de gel significativamente maior que o do polietileno puro, e aquelas com 80% de PVA apresentaram os maiores teores de gel para ambos os tempos de irradiação.

O teor de solúvel do PVA puro em xileno foi de 4,4%; assim, nas misturas com 80% de PVA com composição (15/5/80) e (10/10/80), o teor de solúvel é aproximadamente 3,5%. Se, nessas misturas, a quantidade (% em massa) de HDPEr é de 20%, considera-se que os teores de gel, da ordem de 25 e 26%, estejam corretos, uma vez que o PVA solubilizou em parte nessas composições, contribuindo para o cálculo da fração reticulada.

Constatam-se elevados valores de reticulação do HDPEr, como já citado para misturas de composição 35/5/60 e 50/10/40, justificando resultados melhores de resistência à tração, após fotodegradação, e que os teores de gel com 480 horas são superiores aos com 240 horas, já confirmados nos resultados observados nas Figuras 50 e 52.

Aparentemente, não houve influência do agente compatibilizante no tipo de reação durante a degradação e, conseqüentemente, no teor de insolúveis ou gel.

5.2.5 Efeito da fotodegradação na estrutura física dos polímeros por TGA

A Figura 53 ilustra as curvas de perda de massa do termograma de TGA do HDPEr e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 35/5/60 antes e após exposição a fotodegradação por 480 horas. A mistura 35/5/60, não exposta a fotodegradação, apresentou o melhor desempenho mecânico de resistência à tração de todas as composições preparadas com 5% de HDPE-AM.

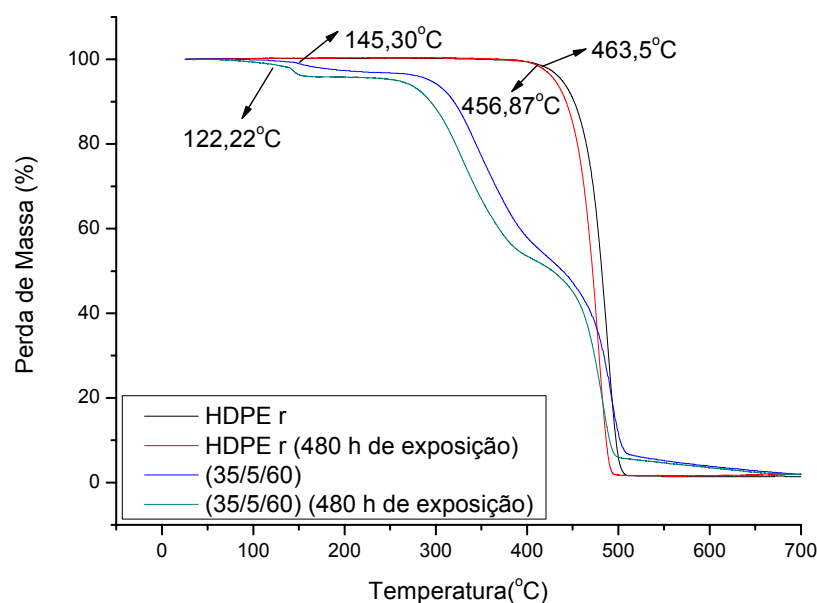


Figura 53 - Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio do HDPEr e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 35/5/60 antes e após degradação fotoquímica por um período de 480 horas.

O HDPEr por ser um polímero de cadeia saturada e sem grupos funcionais, não deveria absorver radiação UV presente na luz solar, a não ser que durante a síntese, processamento e/ou no seu uso final, ele possa ter suas estruturas alteradas principalmente pela introdução de grupos, tais como: vinil, carbonilas e hidroperóxidos [37,53]. Constata-se, contudo no termograma que o HDPEr começa a degradar de suas cadeias em temperatura ligeiramente inferior a temperatura do polímero não exposto a fotodegradação, provavelmente porque as estruturas químicas degradadas por oxidação ou pelo consumo dos aditivos de proteção necessitem menor energia para a sua degradação.

A mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA 35/5/60 apresentou três estágios distintos de perda de massa como já descrito anteriormente, sendo os dois primeiros estágios relativos a eventos de perda de massa do PVA e o terceiro referente a degradação da cadeia do HDPE. Observa-se, porém que a degradação dos três eventos ocorreu em temperaturas inferiores às temperaturas dos eventos sem degradação. Esta diminuição na temperatura de início da degradação foi mais significativa na mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 35/5/60 quando comparada a observada para o HDPEr, pela presença do PVA, e por esse ser mais suscetível a degradação fotoquímica que o polietileno, justificado pela facilidade da luz UV se difundir nas

regiões amorfas [194] e porque na faixa de temperatura entre 60 a 100°C, com 8 horas irradiação UV, ocorre a cisão de suas cadeias segundo a literatura [149]. Com 480 horas de irradiação a 60°C, no caso do experimento realizado, provavelmente esta degradação se intensificou. A perda de massa para cada evento, na mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 35/5/60 foi superior nos dois primeiros eventos, característicos do PVA, quando comparado a perda na mistura não irradiada, porém menos evidente no último estágio, referente a degradação do HDPEr.

A Figura 54 ilustra as curvas de perda de massa do termograma de TGA do HDPEr e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 50/10/40 antes e após exposição a fotodegradação por 480 horas.

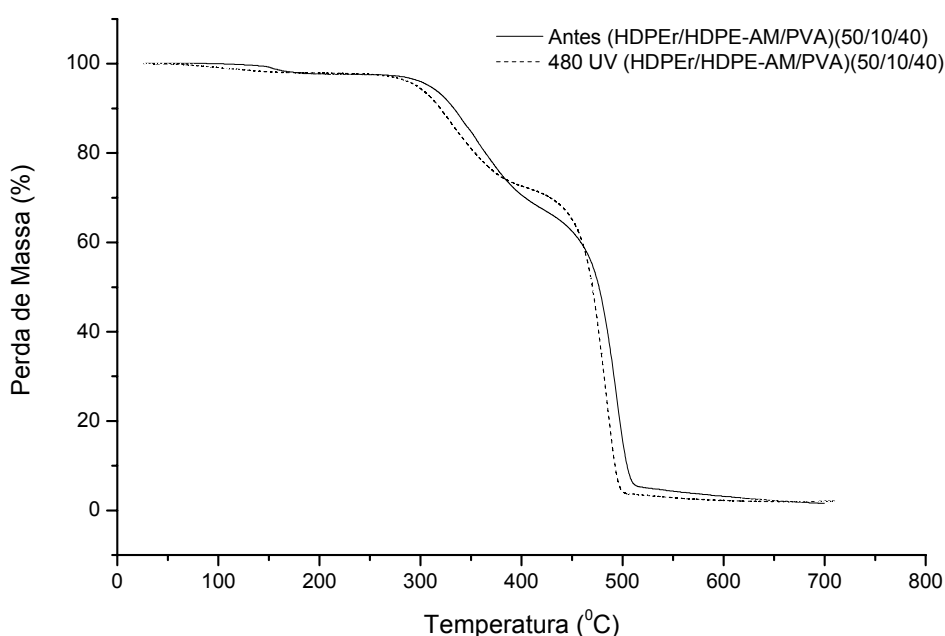


Figura 54 - Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio do HDPEr e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 50/10/40 antes e após degradação fotoquímica por um período de 480 horas.

Quando a matriz polimérica é o PVA, a perda de massa por degradação fotoquímica é mais evidente, e significativa nos dois primeiros estágios, correspondendo a de perda de massa do PVA (Figura 53). Quando a matriz polimérica é o HDPEr, mistura com composição 50/10/40, a perda de massa após fotodegradação, é menor, no terceiro estágio, quando comparada a mistura não degradada, este comportamento possivelmente está associado a reticulação

ocorrida no HDPEr, polímero mais estável que o PVA, e pode ser observado na Figura 54 que ilustra curvas de perda de massa desta mistura.

5.2.6 Integridade das amostras *versus* processo de fotodegradação

A Tabela 14 apresenta o valor médio da massa de três corpos-de-prova do polietileno e suas misturas com PVA com 5 e 10% de HDPE-AM, 240 e 480 horas de fotodegradação, submetidos à atmosfera de condensação na temperatura de 40°C intercalada com a radiação UV na temperatura de 60°C.

Tabela 14 – Massa dos corpos-de-prova das amostras, após o ensaio de fotodegradação de 240 e 480 horas

Amostras HDPEr/HDPE-AM/PVA	Massa (g)	Massa após 240h (g)	Massa após 480h (g)
HDPEr	8,2	7,9	7,1
75/5/20	8,8	8,8	8,8
70/10/20	8,9	8,8	8,8
55/5/40	9,5	9,5	9,5
50/10/40	9,3	9,3	9,3
35/5/60	10,9	10,9	10,9
30/10/60	9,9	9,9	9,9
15/5/80	10,4	10,4	10,4
10/10/80	10,9	10,6	10,1

Como se pode observar, não houve variação na massa dos corpos-de-prova das misturas durante o ensaio de fotodegradação, com exceção do HDPEr. Assim, verificou-se que o PVA não absorveu água nas misturas com HDPEr, apesar do PVA ter solubilizado a temperatura ambiente conforme já discutido quando imerso em água, no ensaio de irradiação, a água está no estado de vapor.

A degradação do PVA, durante o processo de fotodegradação está relacionada à perda significativa da resistência à tração das misturas com teores acima de 40% deste, o que pode ter sido bastante efetiva, já que não ocorreu sua solubilização. O HDPEr após 480 horas, apesar de ter ocorrido perda de massa durante a fotodegradação, apresentou maior resistência à tração, o que pode ser atribuído ao fato de ter ocorrido reticulação entre suas cadeias.

5.3 Avaliação da degradação biótica dos polietilenos e de suas misturas com PVA em compostagem

A degradação biótica do HDPEr e suas misturas com PVA, contendo agente de compatibilização, foi avaliada por meio do acompanhamento da modificação de propriedades-chave dos seus filmes, dispostos em composteira. Dessa forma, as misturas foram avaliadas em condições normais ou reais, como quando do descarte de materiais plásticos e na destinação para áreas de compostagem, junto com os demais dejetos orgânicos ou resíduos orgânicos oriundos das cidades. Para tal, as características do composto orgânico e a temperatura da composteira foram monitoradas. A modificação física dos filmes, em função da biodegradação dos polímeros, foi avaliada por meio da variação da massa e da sua morfologia. A extensão da biodegradação dos polímeros, nas condições usuais de compostagem após 120 dias, foi avaliada através da estabilidade térmica por TGA; da modificação química por FTIR; da variação da massa molar por GPC e da cristalinidade por DSC, comparativamente com valores do comportamento da mesma amostra fotodegradada após 480 horas.

5.3.1 Características do composto orgânico usado como meio no processo de degradação por compostagem

Segundo Moreira e colab. [108], os gêneros de microrganismos que se encontram no solo são os do gênero *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium* e *Acinetobacter*, de vital importância para a degradação do PVA, além de uma infinidade de outros tipos de bactérias, leveduras, actinomicetos e fungos filamentosos.

A Tabela 15 apresenta os resultados na análise da composição físico-química do composto orgânico em relação à umidade, pH, sólidos voláteis, nitrogênio total, fósforo total e carbono orgânico e a temperatura. Estes parâmetros permitem avaliar ao longo do tempo o processo de biodegradação aeróbia que está ocorrendo dentro da composteira. Fatores como temperatura, umidade e pH, têm influência direta na evolução do crescimento de microrganismos e, portanto determinam a eficiência do processo de biodegradação, assim como a natureza ou composição química, quanto a nitrogênio total, fósforo total e carbono orgânico e sólidos voláteis da composteira.

Tabela 15 - Características do composto orgânico coletado em diferentes dias de compostagem em relação a data de disposição dos filmes poliméricos

Parâmetros	Método	Tempo(dias)			
		0	10	40	120
umidade(%)	Gravimetria	Na*	70,6	78,7	40,9
pH	Potenciométrico	Na	5,2	6,02	6,8
sólidos voláteis(%)	Gravimetria	Na	74,3	78,6	60,5
nitrogênio total(%)	Kjeldahl-titulométrico	Na	2,05	2,1	4,5
fósforo total(%)	Digestão úmida-colorimetria	Na	0,04	0,04	0,04
Carbono orgânico(%)	Método Walkley-Black	Na	37,0	34,8	27,4
temperatura (°C)	Termômetro	45±1	30±1	30±1	28±1

*Na – não analisado

No dia em que ocorreu a disposição dos filmes poliméricos a temperatura do meio, na composteira, era de 45°C ±1, o que evidenciava a presença de microrganismos termófilos (40 - 85°C), conforme descrito por KIEHL [65]. Na coleta do 10° dia, a temperatura registrada na composteira era de 30°C ±1, que se manteve até a coleta dos 120 dias. Em um primeiro momento poder-se-ia dizer que a diminuição da temperatura, passando para a faixa dos microrganismos mesófilos, foi devido ao consumo de compostos orgânicos do meio. Contudo observando os dados obtidos para sólidos voláteis e carbono orgânico, verifica-se que a variação destes parâmetros, que expressam a biodegradação, não teve um decréscimo significativo após 120 dias de compostagem. Em um processo de biodegradação aeróbia controlada é possível obter concentrações em porcentagem (% em massa) de carbono orgânico iniciando na faixa encontrada na ordem de 30%, decaindo a 10% no final do processo [199]. Valores elevados de nitrogênio observados na coleta de 120 dias podem estar associados a heterogeneidade do meio, não possibilitando concluir sobre a evolução da maturação do composto orgânico do experimento, contudo a ação microbiana, pelo baixo consumo de sólidos voláteis e carbono orgânico, no meio, possibilitam deduzir que após 120 dias, o processo de biodegradação do composto orgânico teve continuidade. Teores de umidade do composto orgânico inferiores a 40% não são desejáveis porque geralmente diminuem drasticamente a atividade microbiana. Na composteira do estudo, os teores de umidade encontraram-se na faixa de 60 a 70%. Considerando que a umidade manteve-se elevada ao longo do período monitorado pode-se inferir que a

mudança de temperatura do meio foi influenciada diretamente pelas condições meteorológicas durante o experimento. A Figura 55 apresenta os valores da temperatura média do meio ambiente durante o período dos experimentos na composteira, de 6/6/2006 a 6/9/2006, segundo registros do Centro de Meteorologia Aplicada da Fundação Estadual de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Sul – Fepagro [215].

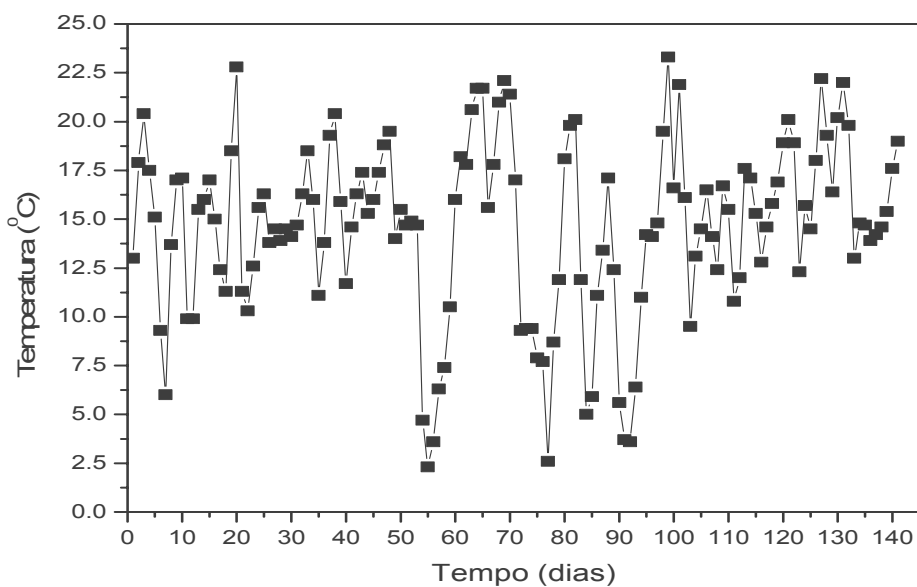


Figura 55 – Valores da temperatura média diária do meio ambiente no período de experimentação na composteira, de 6/6/2006 a 6/9/2006 [216].

Durante o período de experimentação, a temperatura média do meio ambiente ficou em torno dos 15°C, nos primeiros 50 dias; em torno de 10°C, nos 50 dias seguintes; e próximo de 15°C, nos 20 dias restantes. No período em que os filmes estiveram na composteira, houve precipitação pluvial em 40 dias dos 120 dias de experimentação. Um experimento em escala laboratorial dificilmente poderia simular um parâmetro como a umidade, neste caso, em situação real.

No início do processo de biodegração quer de resíduos orgânicos de origem animal ou vegetal o pH é ligeiramente ácido, entre 5,0 e 6,0 [65], devido à formação de ácidos orgânicos. Entretanto esses ácidos orgânicos reagem com bases liberadas do composto orgânico elevando o pH na medida em que o processo biótico se desenvolve.

O crescimento de microrganismos depende do pH e da temperatura adequados, da disponibilidade de nutrientes minerais, da umidade e da presença de oxigênio. Os valores de pH medidos na composteira, durante os 120 dias de

experimento, encontravam-se dentro de um intervalo favorável para o crescimento das bactérias, a temperatura da composteira permitiu o desenvolvimento de microrganismos termófilos e mesófilos, dentro dos valores indicados para o crescimento de fungos, bactérias e actinomicetos, conforme já apresentado na Tabela 4 [108]. Contudo segundo Fernandes [116], na evolução genérica da temperatura por tempo em uma leira, Figura 15, os microrganismos termófilos deveriam se estabelecer até o trigésimo sétimo dia, o que não foi observado durante o processo de compostagem dos filmes ensaiados neste trabalho, pela influencia da temperatura externa e pela incidência de chuva durante o período avaliado, desestabilizando a temperatura na qual os microrganismos seriam capazes de biodegradar o composto orgânico de forma rápida, conforme descrito na literatura [108].

Foi observada a presença de minhocas durante todas as coletas realizadas na composteira, garantindo a aeração do composto orgânico.

5.3.2 Variação da massa dos filmes poliméricos durante processo de degradação por compostagem

A Figura 56 mostra os valores médios da massa residual, em triplicata, dos filmes de HDPEr e HDPEr/HDPE-AM/PVA, durante o período em que foram expostos ao processo de biodegradação.

A avaliação da biodegradação dos filmes, em situação real de compostagem, estendeu-se até 120 dias.

Para efeito de comparação e posterior análise, os filmes de PVA que foram igualmente colocados na composteira não foram mais encontrados na primeira coleta e após o décimo dia. O desaparecimento dos filmes de PVA, de forma rápida, deve-se provavelmente a sua solubilização no meio, favorecida pela alta umidade e temperatura do meio (45°C).

A mistura HDPEr com PVA após ter sido submetido à extração em água quente, a 80°C, por 3 horas, constatou-se a presença do PVA por meio das análises de micrografia de MEV. Entende-se que, quando em misturas com outros polímeros, a solubilidade do PVA cai, provavelmente devido a interações por forças intermoleculares ou por entrelaçamento físico das macromoléculas.

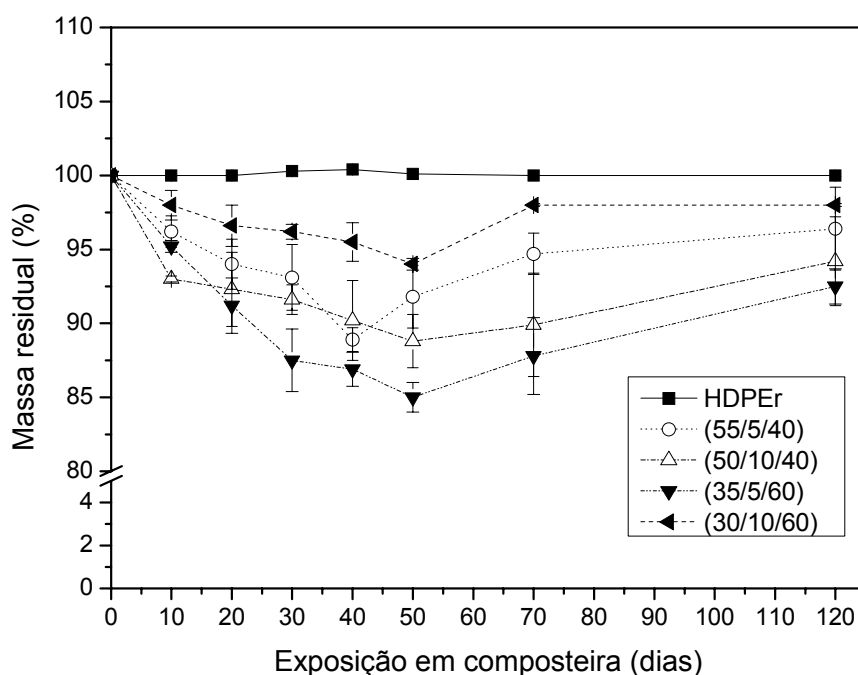


Figura 56 – Massa residual dos filmes poliméricos do HDPEr e suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA nas composições 55/5/40, 50/10/40, 35/5/60 e 30/10/60 em função do tempo de exposição na composteira.

Lima [81] e El-Shafei [82] verificaram a variação da massa de filmes biodegradados de polietileno na presença de diferentes espécies de microrganismos e observaram que ocorria um pequeno aumento de massa. Esse aumento foi atribuído, segundo Gu [77,78], à presença dos microrganismos dentro da matriz polimérica, ou superficialmente, na busca de nutrientes para dar continuidade ao seu metabolismo. Esse comportamento, com mínima variação, foi observado na coleta de 30, 40 e 50 dias de exposição para o HDPEr.

Apesar de se esperar que os filmes das misturas contendo 60% de PVA tivessem uma maior perda de massa, em função da possibilidade de solubilizar no meio e terem a maior quantidade do polímero potencialmente biodegradável, verificou-se que a mistura 30/10/60 apresentou a menor perda de massa durante o período do experimento na composteira. Por outro lado, a mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 35/5/60 foi a que mais degradou, provavelmente por apresentar menor índice de cristalinidade, sendo $X_c = 33,5\%$ em comparação a $X_c = 39\%$ da composição 30/10/60. Essa diferença na cristalinidade das amostras, associada à menor ação do agente compatibilizante, pode ser a causa da diferença de comportamento das misturas, já que a biodegradação ocorre mais facilmente nas

regiões amorfas do polímero. Considerando o desvio padrão nas massas residuais calculadas para as misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, com composição 55/5/40 e 50/10/40, com 40% de PVA, essas apresentaram perdas de massa semelhantes nos cinquenta primeiros dias de compostagem. Nessas misturas, a cristalinidade é de 42 e 44% respectivamente, a diferença é devido à quantidade do HDPE-AM.

Quanto maior a cristalinidade do material, menos acessível se torna a estrutura polimérica à ação das enzimas microbianas e ao oxigênio, os quais promovem a degradação [78, 87, 191].

A perda de massa das misturas após processo de compostagem confirma o que a literatura diz com respeito a cristalinidade. A morfologia das misturas confirma os resultados de perda de massa, superiores nas misturas com maior sinergismo entre as fases, a exceção a essas duas constatações, cristalinidade e sinergismo, foi à mistura de composição 30/10/60, que possui uma cristalinidade de mistura intermediária ($X_c = 39\%$) as demais misturas e sinergia entre os polímeros.

Nos ensaios realizados, a perda de massa dos filmes foi mais significativa até 50° dia (Figura 56), e, após esse período, verificou-se um aumento da massa dos mesmos, provavelmente associada à etapa descrita por Gu [77,78], pela presença dos microrganismos dentro da matriz polimérica, na busca de nutrientes para dar continuidade ao seu metabolismo e pelo acúmulo de água que penetra na matriz polimérica, causando visualmente o intumescimento da mesma.

O processo de biodegradação do composto orgânico, pela ação microbiana e pela própria incidência de chuva, promoveu uma diminuição na altura da pilha, como ilustrado na Figura 57, após 120 dias de experimento.

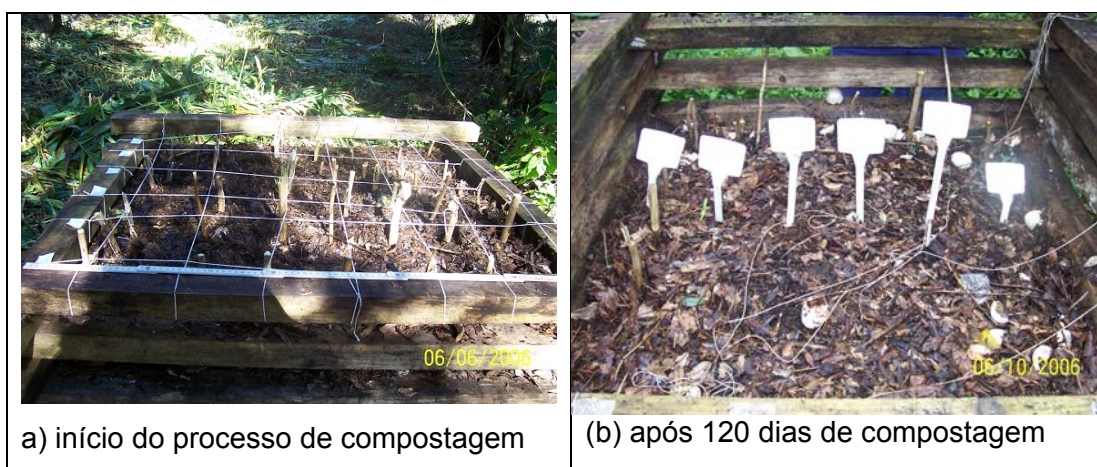


Figura 57 – Fotografia da composteira ilustrando a redução na altura do composto orgânico (a)início do processo e (b)após 120 dias de compostagem.

Cabe salientar que a água dos filmes foi removida por processo de secagem e após este processo é que os filmes foram pesados para compor o resultado da massa dos 120 dias de compostagem.

5.3.3 Avaliação da modificação física dos filmes dos polímeros durante o período de exposição à compostagem

A Figura 58 ilustra as micrografias de MEV da superfície de um dos lados dos filmes do HDPEr e das misturas HDPEr/HDPE-A/PVA, com composição 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60 após 120 dias de exposição em composteira. Observa-se que o filme do HDPEr na Figura 58(a) não apresentou alterações superficiais, como constatadas na superfície dos filmes das demais misturas. Considerando que o PVA, quando em mistura com o polietileno, não solubilizou no ensaio realizado de extração em água a 80°C por 24 horas, acredita-se que as alterações observadas nas micrografias de MEV dos filmes se devam preferencialmente à biodegradação do PVA no meio, pela ação dos microrganismos.

Enzimas oxidativas secretadas por bactérias induzem à reação de degradação de alguns polímeros, pois favorecem a formação da colonização superficial, promovendo a erosão superficial do filme, decorrente da formação do biofilme [77,78].

Segundo Nortermans e colab. [79], essa formação se processa em três etapas: primeiro há a fixação da bactéria, seguida da consolidação da bactéria na superfície do filme e pelo crescimento das colônias de bactérias. Assim, a erosão superficial nos filmes submetidos ao processo de compostagem (Figura 58(b),(c),(d) e (e)) se observa na remoção de material, que provavelmente seja o PVA.

É possível constatar que, durante o processo de biodegradação, o filme se altera de forma significativa com perda de sua integridade e da uniformidade, tornando-se um material fragilizado, que se desintegra fisicamente.

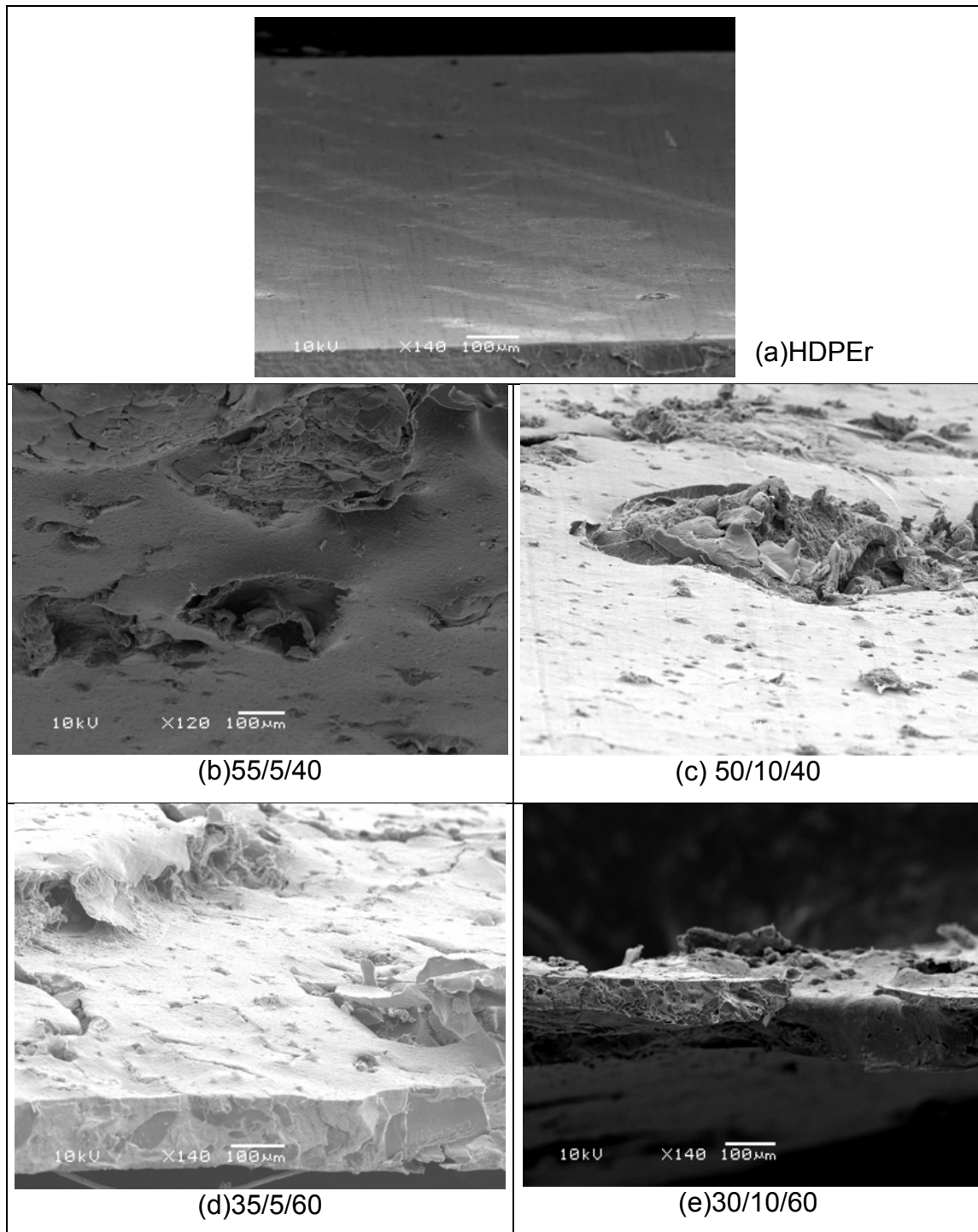


Figura 58 – Micrografias de MEV da superfície de um dos lados dos filmes do (a)HDPEr e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (b)55/5/40 (c)50/10/40, (d)35/5/60 e (e)30/10/60 após 120 dias de compostagem (140x)

As Figuras 59 a 61 mostram fotografias dos filmes do HDPEr e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 55/5/40 e 50/10/40, retiradas da composteira

com 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 120 dias, limpos e secos segundo método indicado na seção 2.2.4.

Como já observado por MEV, não foi possível observar alterações nos filmes do HDPEr durante os 120 dias de compostagem, permanecendo intactos. Por outro lado, todos os filmes das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA sofreram deterioração durante o período de sua compostagem. Os filmes que apresentaram modificações significativas com relação a sua integridade foram os da mistura de HDPEr com 40% de PVA, e que apresenta melhor propriedade mecânica em função da ação eficiente do agente de compatibilização, que minimizou a tensão interfacial entre as fases. Credita-se aí a interpenetração das cadeias do PVA no polietileno, favorecendo o crescimento de colônias de bactérias para dentro da matriz poliolefínica.

A deterioração durante a compostagem, que se credita à biodegradação dos filmes, com conseqüente remoção de parte do material biodegradável, foi igualmente acompanhada por meio da massa residual dos mesmos, durante o período de compostagem. A maior perda de massa ocorreu no quinquagésimo dia de exposição, o que está de acordo com o aspecto observado, ou seja, nesse período se observou uma maior fragmentação do filme. Os filmes que apresentaram maior fragmentação encontravam-se dispostos no centro da composteira, e sua degradação provavelmente também tenha sido favorecida por uma menor troca térmica entre a composteira e o meio ambiente no período do experimento; a manutenção da temperatura é vital para os microrganismos. Após o período de 50 dias, pela incidência de chuva e baixa temperatura ambiente, com redução no volume da composteira, os filmes não continuaram apresentando a perda de massa já descrita, foi observado sim um ganho de massa, o que está de acordo com o aspecto não fragilizado dos filmes após 70 e 120 dias. Essa mudança pode ser atribuída à presença dos microrganismos dentro da matriz polimérica, na busca de nutrientes para dar continuidade ao seu metabolismo e pelo acúmulo de água que penetra na matriz polimérica, causando intumescimento da mesma. O comportamento descrito é ilustrado na Figura 62, uma adaptação à ilustração proposta por Flemming [216].

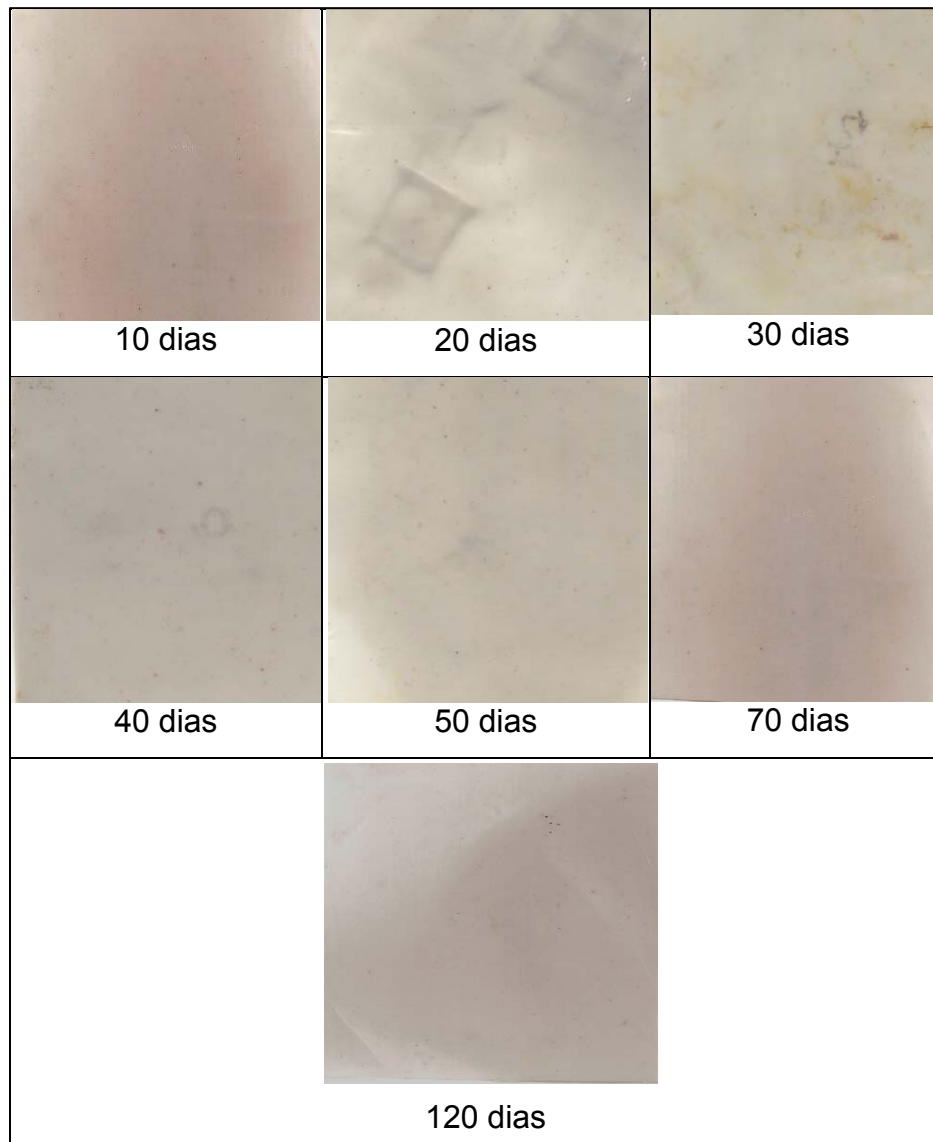


Figura 59 – Fotografias dos filmes do HDPEr após 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 120 dias de compostagem.

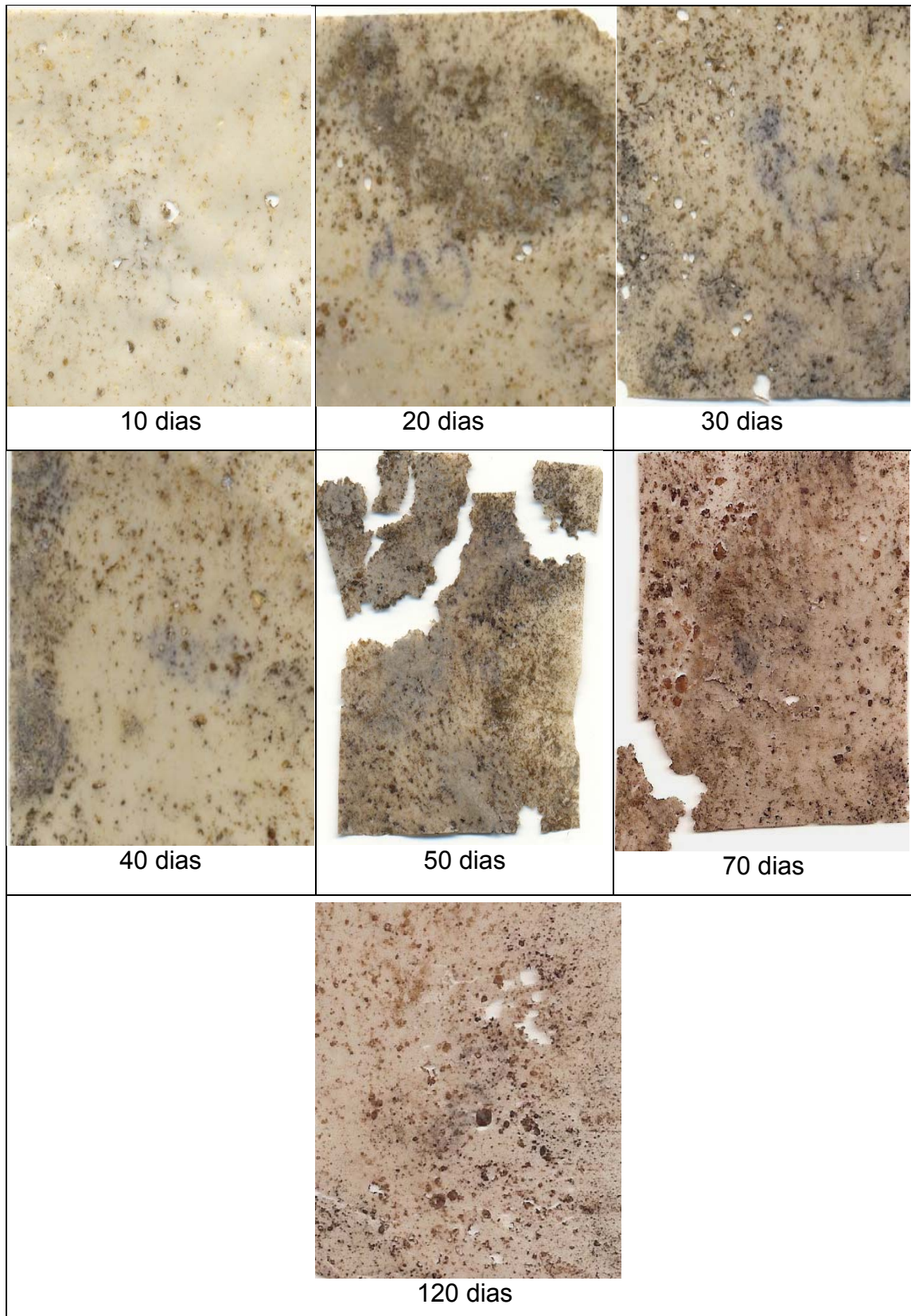


Figura 60 – Fotografias dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 55/5/40 após 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 120 dias de compostagem.

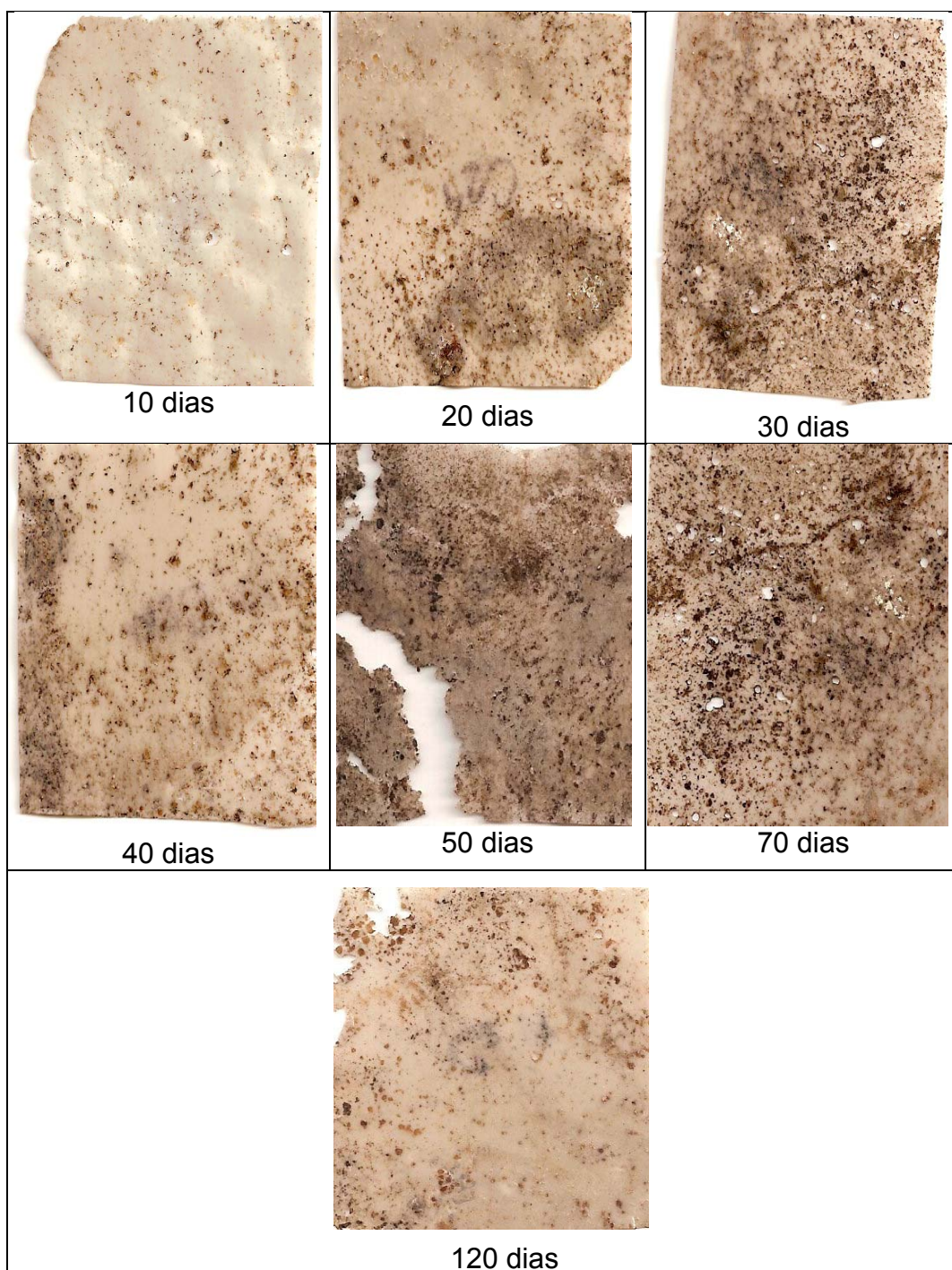


Figura 61 – Fotografias dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 50/10/40 após 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 120 dias de compostagem.

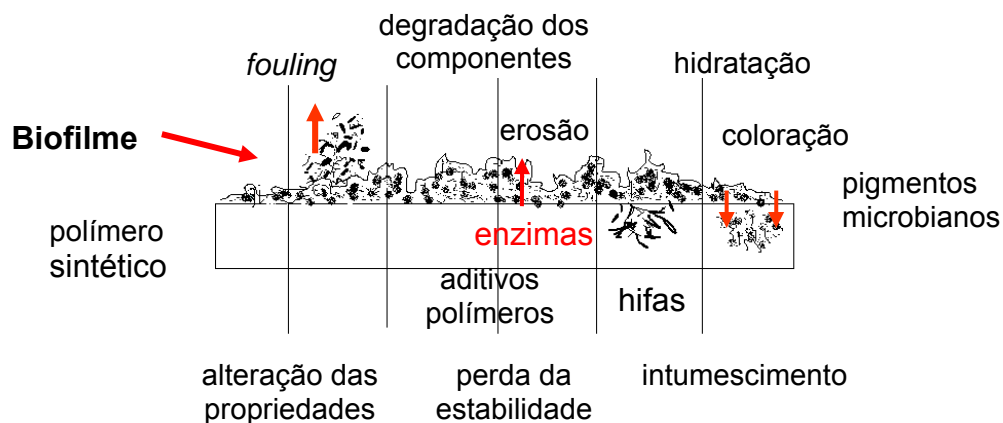


Figura 62 – Etapas da biodegradação de polímeros sintéticos.

A formação de biofilme se processa por fixação da bactéria com cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente; consolidação da bactéria na superfície, aumentando a dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbiana; ataque da enzima ou radicais de origem biológica de polímeros e aditivos com fragilidade e perda de estabilidade mecânica; por acúmulo de água penetrando na matriz polimérica causando intumescimento da mesma; por fim observa-se alteração da coloração dos polímeros podendo também ser causada pela excreção microbiana [78, 79, 216].

As Figuras 63 a 67 ilustram fotografias de microscopia óptica dos filmes do HDPEr e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 40 e 60% de PVA com 5 e 10% de HDPE-AM, com 10, 50 e 120 dias de compostagem.

A Figura 63 mostra o filme do HDPEr com princípio de formação do biofilme, com fixação de colônias de bactérias. Com 120 dias de exposição, constata-se um aumento nesse processo, próximo a uma região de riscos no molde de confecção do filme por prensagem.



Figura 63 – Micrografia no MO do filme de HDPEr, após 10, 50 e 120 dias de compostagem.

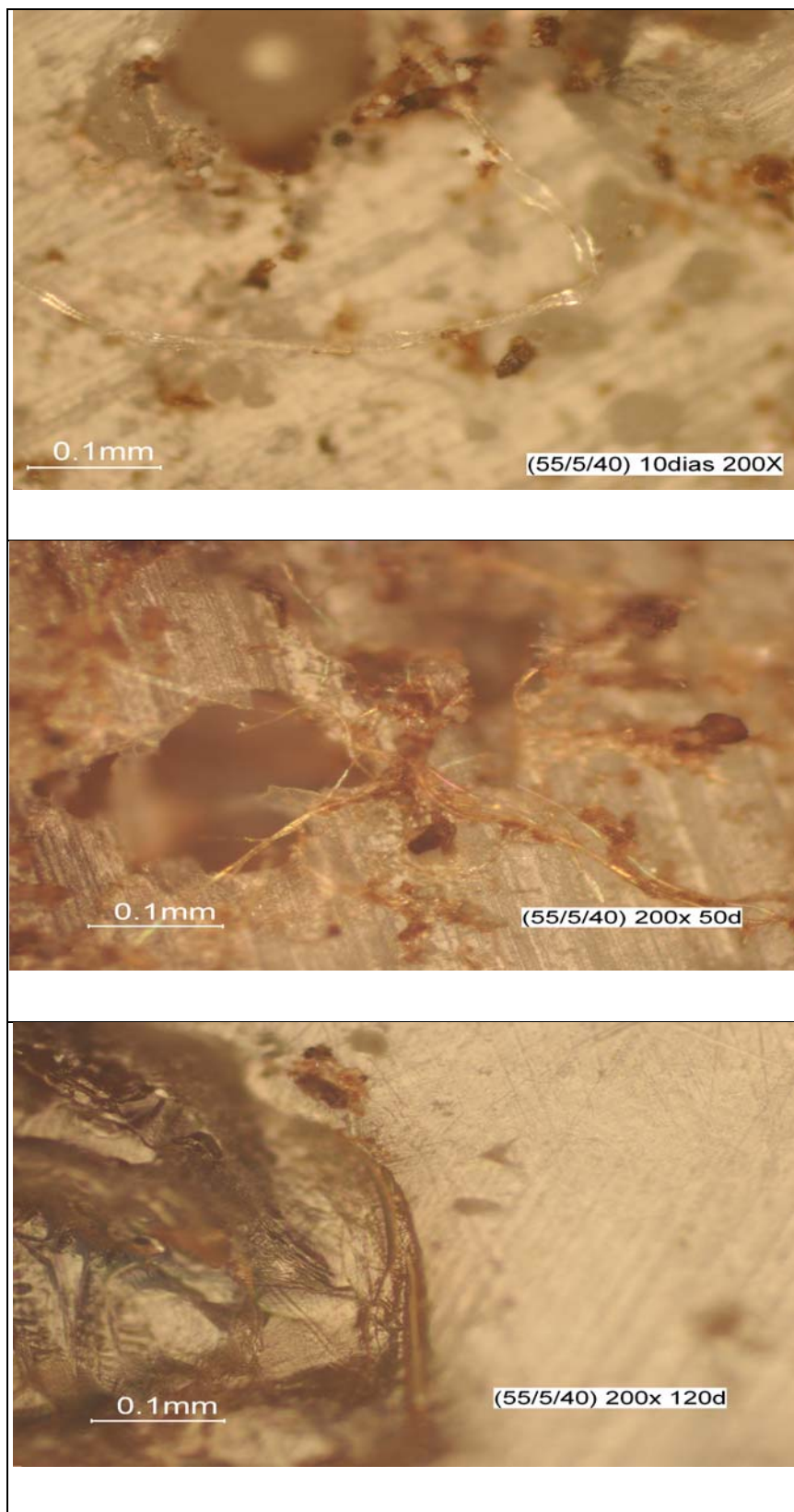


Figura 64 – Microscopia ótica dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/5/40, após 10, 50 e 120 dias de compostagem.

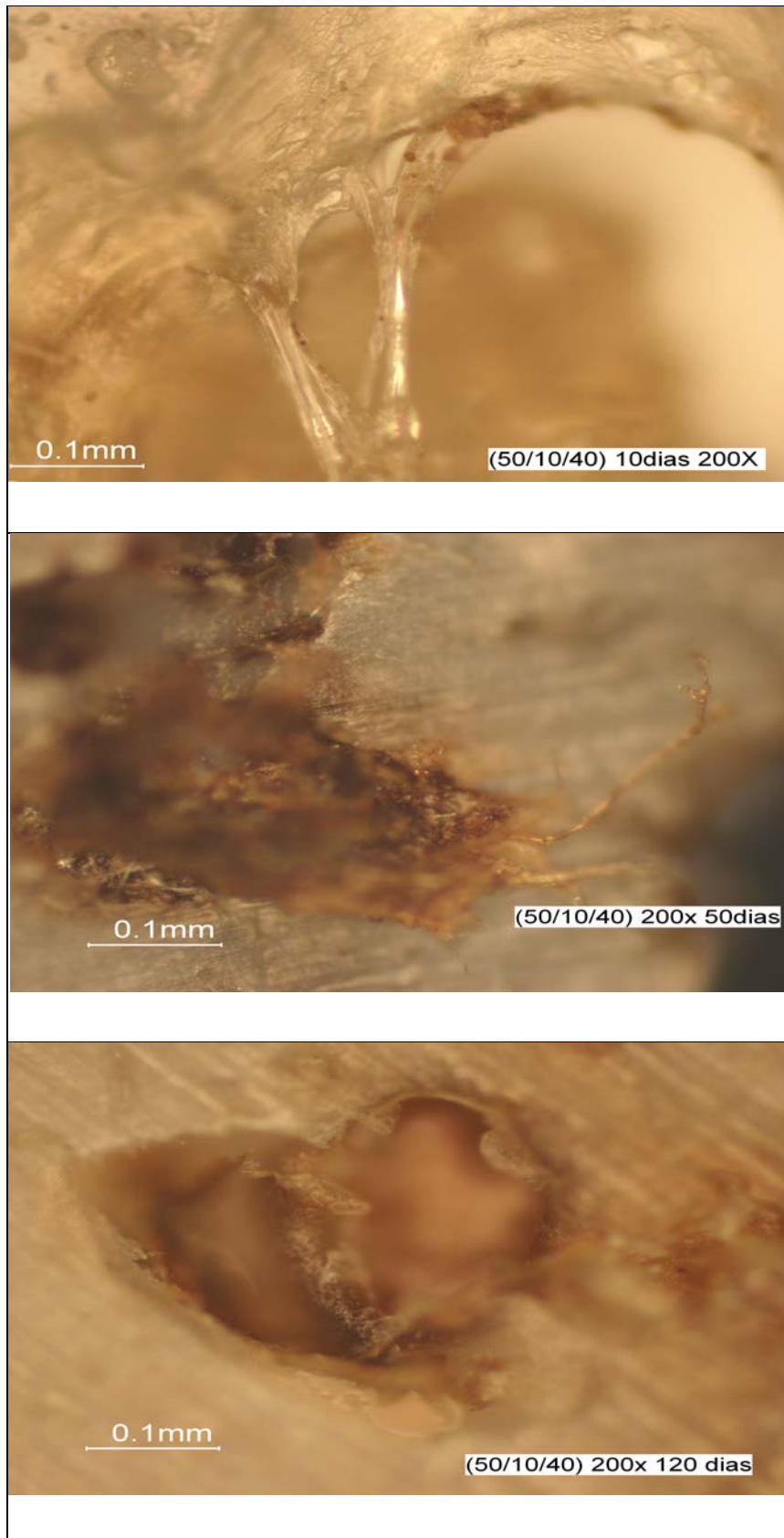


Figura 65 – Micrografia no MO dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 50/10/40, após 10, 50 e 120 dias de compostagem.

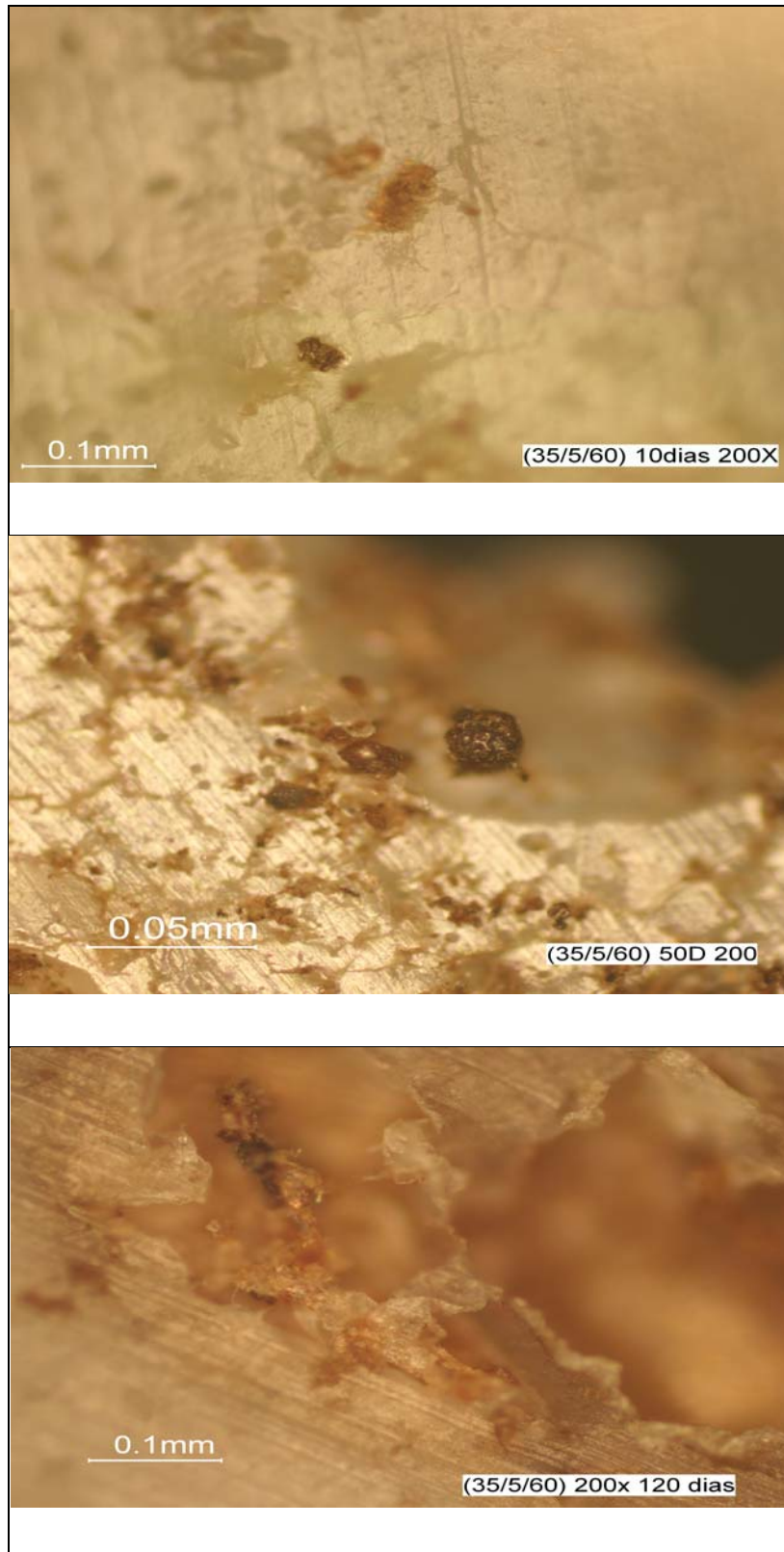


Figura 66 – Microscopia ótica dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 35/5/60, após 10, 50 e 120 dias de compostagem.

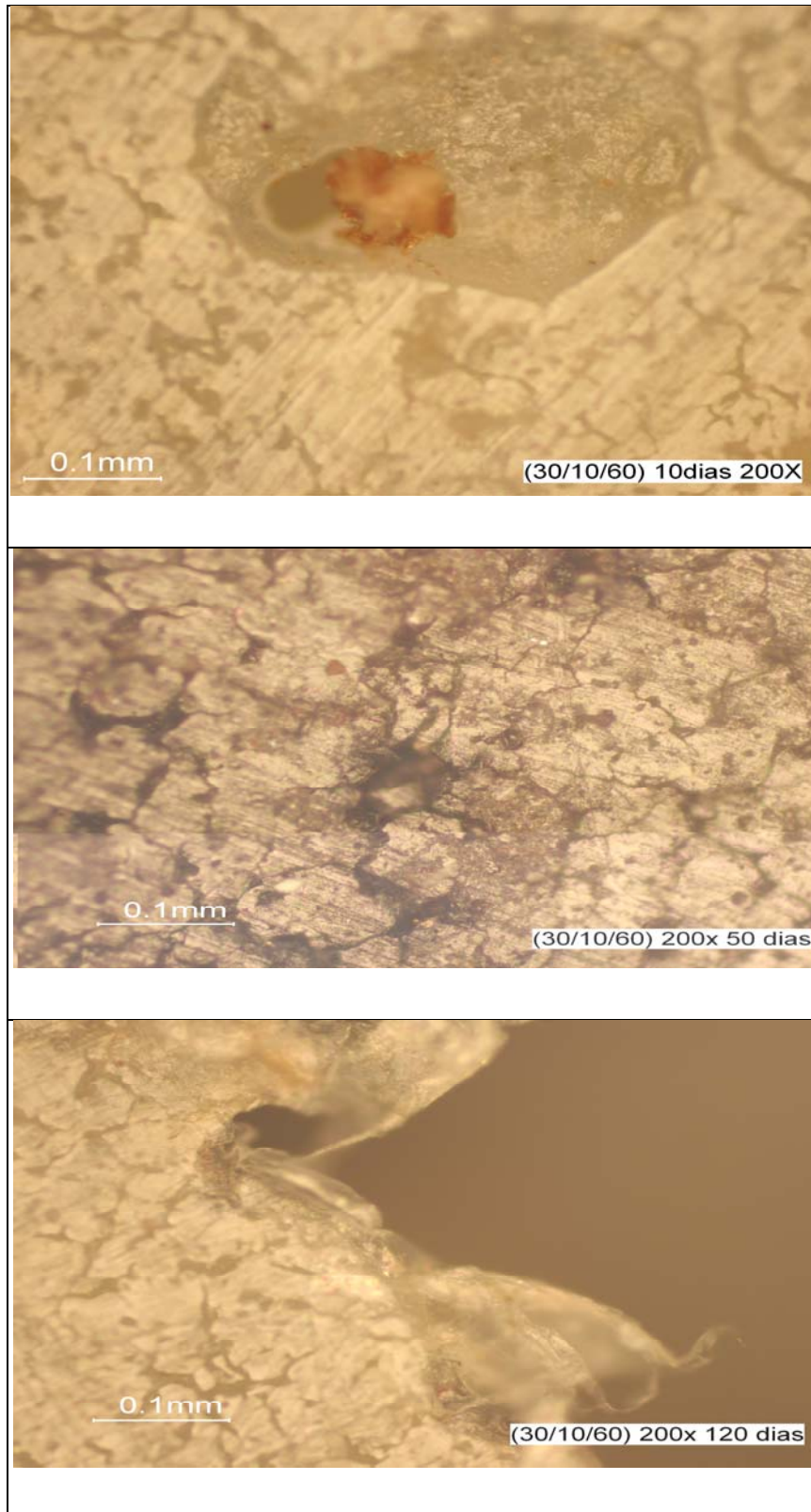


Figura 67 – Microscopia ótica dos filmes da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 30/10/60, após 10, 50 e 120 dias de compostagem.

Para as misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, com composição 55/5/40; 50/10/40; 35/10/60 e 30/10/60, é possível visualizar características da superfície polimérica, após formação do biofilme. Observa-se remoção de parte do material polimérico; possivelmente dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbiana, fragilidade e perda de estabilidade mecânica, característica do ataque da enzima ou de radicais de origem biológica; por fim pigmentação da superfície e do interior do material, podendo também ser atribuída a excreção de pigmentos microbianos [216].

A remoção do PVA, por ação enzimática, promoveu uma degradação das regiões de interface entre os polímeros, fragilizando toda a superfície exposta à biodegradação. A Figura 68 ilustra a alteração visual na cor dos filmes, após processo de compostagem, possivelmente associado ao amarelecimento característico das insaturações do PVA por ocasião da degradação (C=C) e à excreção dos pigmentos microbianos, que colorem os polímeros em regiões de interface com o material mais resistente à biodegradação [15, 217] .

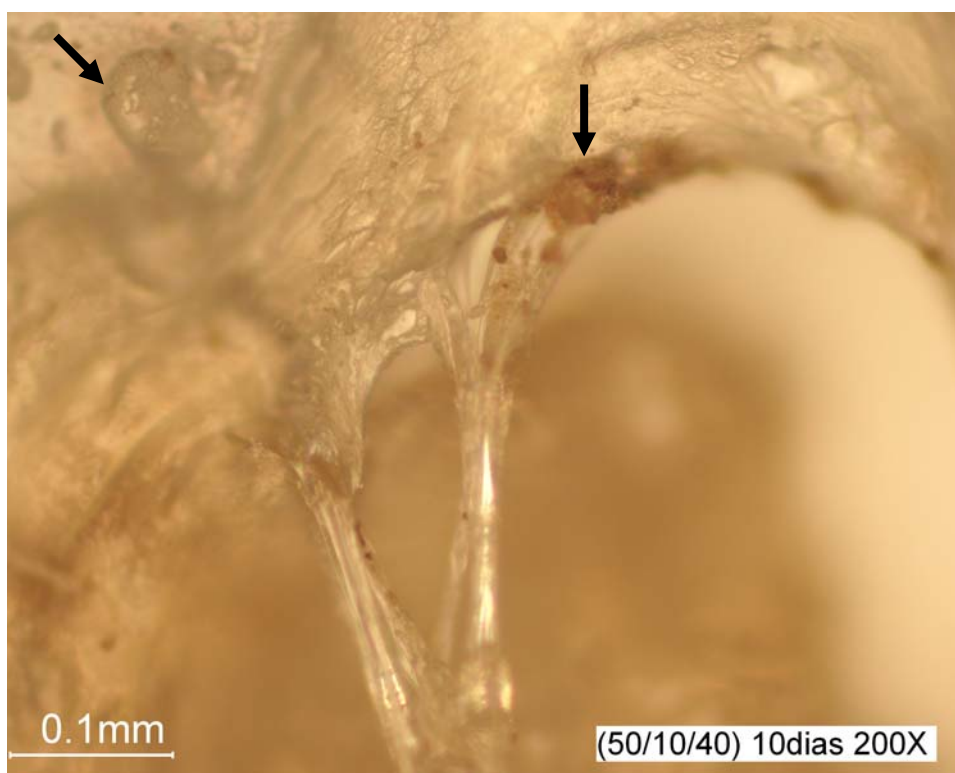


Figura 68 – Microscopia ótica do filme da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 50/10/40, após 10 dias de compostagem.

5.4 Avaliação comparativa da degradação abiótica (480 horas de irradiação UV) e biótica (após 120 dias de compostagem) para a mistura do HDPEr com PVA

Para avaliar a extensão do efeito da radiação UV na degradação das misturas de polietileno com PVA, comparativamente à causada pela biodegradação em composteira, os resultados obtidos com as misturas que foram submetidas aos dois processos de degradação encontram-se aqui apresentados. A comparação entre a extensão dos dois processos de degradação nas misturas de HDPEr com PVA foi avaliada a estabilidade térmica das misturas por TGA; quanto à modificação ocorrida nos polímeros, por meio da variação no índice de carbonila, avaliado por FTIR; na variação da massa molar dos polímeros, bem como em relação à cristalinidade final das misturas.

5.4.1 Variação da perda de massa por TGA das misturas em função da degradação

A Figura 69 ilustra as curvas de perda de massa do termograma de TGA do HDPEr e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA antes e após exposição a fotodegradação por 480 horas e biodegradação por 120 dias em compostagem.

Comparando o comportamento das curvas do termograma das misturas antes e após os processos de degradação fica evidente que as mudanças mais significativas de comportamento são observadas no segundo evento, característico do PVA, e quanto maior o seu teor na mistura, maior a perda de massa pela ação da irradiação UV em sua estrutura amorfa.

A Figura 70 ilustra as curvas de perda de massa do termograma de TGA da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 35/5/60, antes e após 120 dias de compostagem, submetida a degradação física, química e biológica.

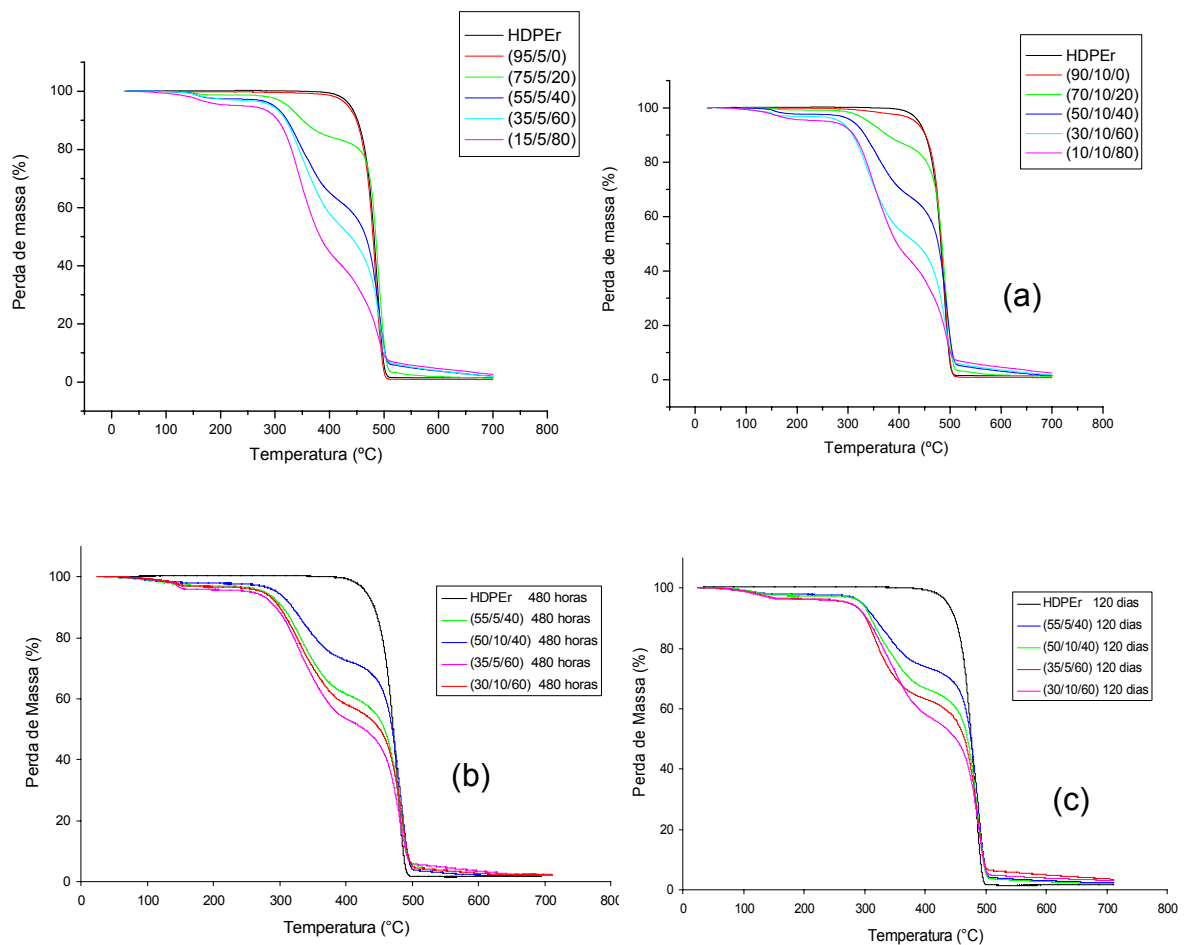


Figura 69 - Termograma de TGA em atmosfera de nitrogênio do HDPEr e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA (a) antes, e após (b) fotodegradação por 480 horas e após (c) biodegradação por 120 dias em compostagem.

Verifica-se que há uma modificação no perfil da curva de perda de massa, o que mostra que houve uma modificação estrutural das cadeias do polímero. No primeiro evento observa-se uma perda da água de umidade levemente superior na mistura biodegradada e em temperatura inferior à mistura não degradada. O segundo evento, de perda de massa, degradação das ligações hidroxilas do PVA, também inicia em temperaturas inferiores para a mistura biodegradada, já a perda de massa do terceiro evento, caracterizado pela cisão de cadeia do HDPEr [143, 201], foi inferior, uma vez que parte do PVA foi removido por ação microbiana, e a degradação é decorrente do polímero mais estável a biodegradação do sistema, o HDPEr.

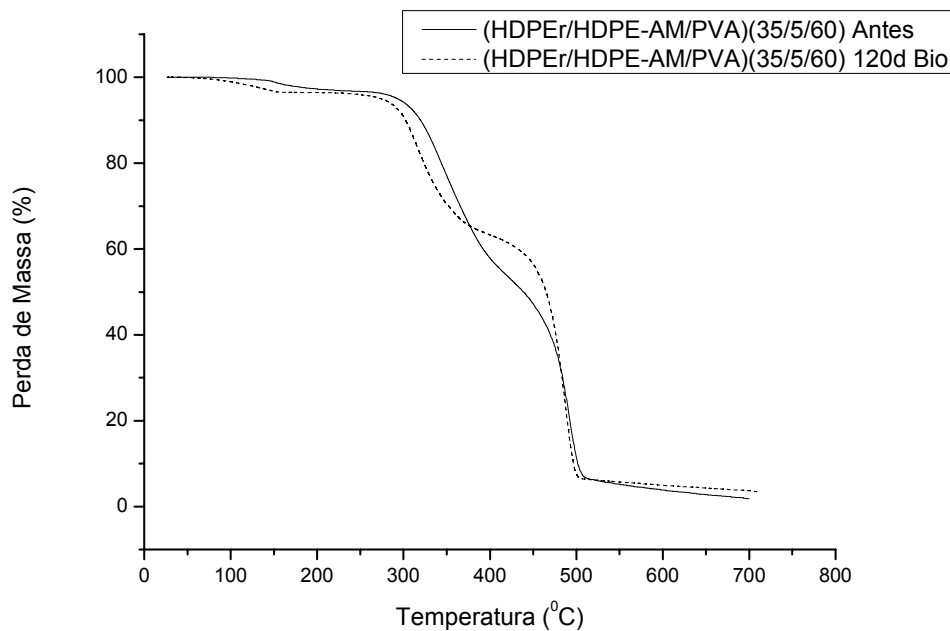


Figura 70 – Termograma de TGA da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 35/5/60, antes e após biodegradação em composteira.

A mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 35/5/60 foi a que apresentou maior perda de massa durante o processo de degradação em compostagem no quinquagésimo dia, e pela remoção do PVA nessa mistura, a velocidade de decomposição do HDPEr e do PVA remanescente diminuiu, fato esse que pode ser observado pela alteração da inclinação da curva de degradação no 3º evento. Associado a este fato da remoção do PVA, não é possível descartar a possibilidade de reticulação do HDPEr durante o processo de compostagem pelas insaturações de suas cadeias, ramificações por ser um polímero pós-consumo.

A Figura 71 ilustra as curvas de perda de massa do termograma de TGA da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA, com composição 50/10/40, antes e após processos de degradação fotoquímica, por um período de 480 horas e biodegradação por 120 dias de compostagem

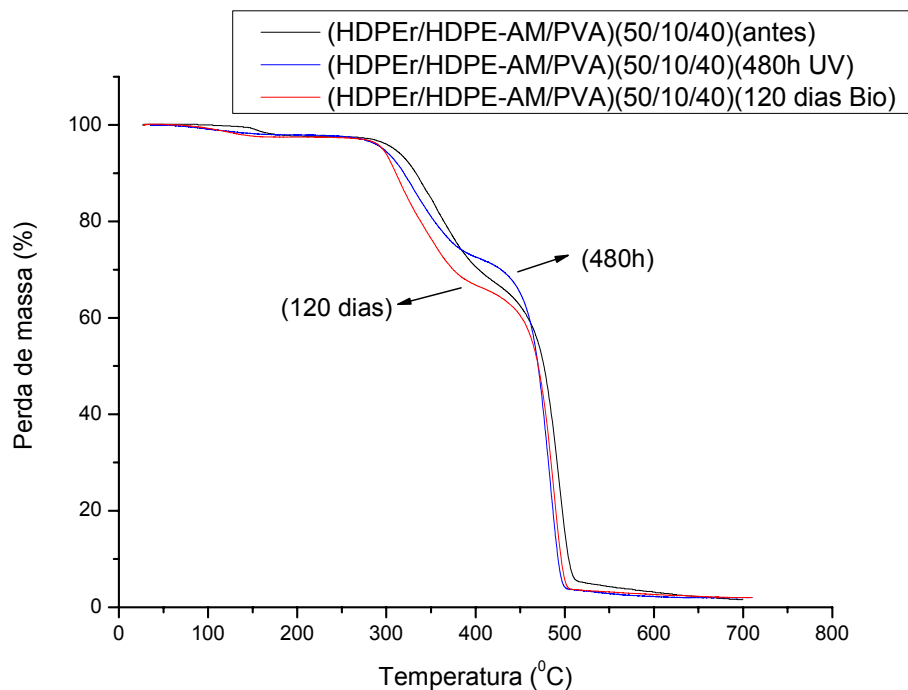


Figura 71 – Curva de perda de massa da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 50/10/40, antes e após processos de degradação por irradiação (480 horas UV) e biodegradação (120 dias).

Confirma-se, utilizando a técnica de TGA, que o PVA degrada mais facilmente pelo processo de biodegradação, em decorrência da formação de estruturas químicas mais voláteis, quando comparado ao processo de degradação fotoquímico, uma vez que a curva dos 120 dias Bio da perda de massa ocorre em temperaturas inferiores, quando comparada com a curva 480 horas de UV.

O segundo evento de perda de massa, que corresponde à degradação das ligações hidroxilas do PVA, ocorreu em temperaturas inferiores para a mistura biodegradada, em relação à fotodegradação, uma vez que a biodegradação do PVA promove alterações na estrutura química pela oxidação dos grupos hidróxi, mediados por enzimas para a forma cetona, sendo os grupos posteriores suscetíveis à quebra das ligações C – C, também promovida pela ação de enzimas, dando origem à formação de carboxil e metil-cetona como grupos finais [91,92], justificando o deslocamento da curva para a esquerda devido à redução da massa molar.

No início do terceiro estágio de degradação da mistura fotodegradada, em comparação com a curva da biodegradada, é possível observar que a reticulação

promovida no polietileno pela irradiação UV faz com que seja necessária maior energia para degradar sua estrutura.

A perda de massa da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 50/10/40 no processo de compostagem, após 120 dias foi inferior a mistura com composição 35/5/60, isso pode ser observado no segundo evento para a mistura 120 dias Bio, evidenciando maior perda de massa pela degradação das ligações hidroxilas do PVA, já no terceiro evento, o comportamento da curva e a velocidade de degradação se assemelha ao HDPEr.

Em resumo, as misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, após terem sido submetidas ao processo de degradação, apresentaram os mesmos três eventos na curva termogravimétrica que as misturas não degradadas; porém, estes iniciaram em temperaturas inferiores aos eventos da mistura não degradada. Essa diferença na temperatura é acentuada na biodegradação do PVA no segundo evento e na reticulação do HDPEr; no terceiro evento pela irradiação, com elevação nos valores da temperatura de degradação. Para as misturas degradadas após exposição em composteira, o que define a alteração na curva é a maior ou menor remoção do PVA, após esse processo. Se o PVA é removido pela ação microbiana, a curva assume o comportamento do polímero mais estável a biodegradação, o HDPEr; se a remoção não é significativa após biodegradação, a recombinação dos radicais gerados na cisão das cadeias do PVA e do HDPEr aceleram o processo de degradação.

5.4.2 Variação do índice de carbonila das misturas em função da degradação

A Figura 72 mostra os espectros no infravermelho da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/5/40, antes e após os processos de fotodegradação por 480 horas e biodegradação após 50 e 120 dias.

Uma forma empregada para quantificar a degradação da mistura polimérica, e principalmente do polietileno, é a determinação da presença de grupos carbonílicos no espectro, uma vez que se entende que a formação desses grupos é decorrente dos processos de degradação do material pela ação da fotodegradação ou de microrganismos.

As misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA já apresentam em seu espectro, antes de serem irradiadas, grupos carbonilas, devido aos grupamentos carbonílicos do agente

de compatibilização, HDPE-AM, ou também de outros presentes no HDPEr, uma vez que esse polímero é pós-consumo, podendo já ter sofrido oxidação. Verifica-se que a mistura submetida ao processo de fotodegradação sofreu uma modificação química mais significativa do que aquela do processo de degradação combinada, física, química e biológica, apesar de o tipo de absorbância ser o mesmo, ou os grupos funcionais ou as ligações serem do mesmo tipo. A biodegradação foi mais efetiva com 50 dias do que com 120 dias para a mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/5/40, por consequência da maior evidência do grupamento carbonila, e pode ser comprovada pelo aspecto dos filmes na Figura 60, para 50 dias de compostagem.

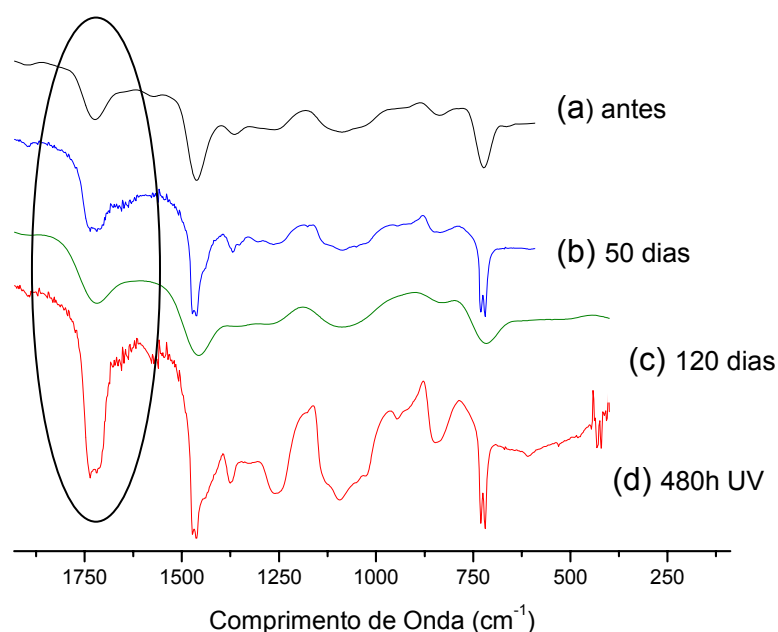


Figura 72 – Espectro de FTIR das bandas de carbonila (1740 e 1715 cm^{-1}) da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 55/5/40 (a) antes, biodegradada após um período de (b) 50 dias, (c) 120 dias e (d) fotodegradada por 480 horas.

A exposição do polímero de cadeia saturada e sem grupos funcionais, tais como poliolefinas à radiação UV, leva à formação de grupos carbonílicos, que causam degradação da macromolécula, em mecanismos de reação do tipo Norrish I e/ou II. No mecanismo de reação do tipo Norrish I ou II (ou ambos), picos adicionais podem ser observados por Espectroscopia no Infravermelho do polietileno. A clivagem por mecanismos de reação do tipo Norrish I conduz à formação de radicais carbonílicos, os quais podem reagir formando grupos ésteres. Carbonilas de éster e

carbonilas de cetonas têm bandas em aproximadamente 1740 e 1715 cm^{-1} , respectivamente [37], havendo um aumento significativo de absorvância nesse comprimento de onda, principalmente na mistura fotodegradada.

É possível identificar nos espectros a banda característica para o HDPEr em 731 cm^{-1} [55], do PVA em 1595 cm^{-1} [201] e, para o anidrido maléico, a banda da carbonila em 1722 cm^{-1} [54] encontra-se entre os comprimentos de onda das carbonilas de cetonas da mistura fotodegradada, em 1740 e 1715 cm^{-1} .

A Tabela 16 apresenta o índice de carbonila (IC) das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60 com 5 e 10% de HDPE-AM, após processos de fotodegradação por irradiação durante 480 horas, e biodegradação após exposição a períodos de 50 e 120 dias.

Tabela 16 – Índice de carbonila do HDPEr não degradado e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 55/5/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60 após degradação fotoquímica por 480 horas, e biodegradação por 50 e 120 dias

Amostra HDPEr/HDPE-AM/PVA	IC			
	Não submetida	Fotodegradada 480 horas	Bio 50 dias	Bio 120 dias
HDPEr	0	0,2	--	0,1
55/5/40	1,2	5,6	1,31	1,42
50/10/40	1,9	1,3	1,7	1,9
35/5/60	0,4	19,3	2,7	8,1
30/10/60	9,5	15,0	12,5	18,6

As bandas 1740 (éster) e 1715 cm^{-1} (cetona) correspondem aos grupos carbonílicos que se formaram no HDPEr e no PVA por ação da fotodegradação. Na biodegradação, com a remoção parcial do PVA pela ação microbiana, os grupamento carbonílicos possivelmente sejam do HDPEr degradado e do PVA remanescente. Isso justifica os resultados do Índice de Carbonila das misturas fotodegradadas serem superiores aos das misturas biodegradadas.

Em relação ao PVA, quanto maior seu teor na mistura, maior é o valor do IC das misturas degradadas. A mistura 50/10/40 foi uma exceção já que os maiores valores de IC foram observados na amostra submetida à biodegradação, nesta mistura a perda de massa de PVA por ação de microrganismos se assemelhou a da mistura de composição 55/5/40. A mistura 35/5/60 foi a que apresentou a maior

perda de massa pelo processo de biodegradação, com maior remoção de PVA (quinquagésimo dia de compostagem), e, portanto seu IC é menor com 50 dias comparado aos 120 dias de exposição e comparado a degradação por irradiação UV. Quanto maior a quantidade de PVA nas misturas, isto é, teores de 60% de PVA, maior será o IC das mesmas, exceto para a mistura 35/5/60 que apresentou a maior perda de massa por compostagem após 50 dias. A maior quantidade do agente compatibilizante, isto é, 10%, pela presença de carbonilas no anidrido maléico, os IC mostraram-se superiores quando comparados às misturas com 5% de HDPE-AM.

5.4.3 Variação da massa molar dos polímeros e das misturas em função da degradação

A Tabela 17 apresenta os valores das massas molares médias e da polidispersão do HDPEr e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com 40% de PVA. Antes da análise, cada amostra foi mantida a 80°C em água por 24 horas, para extração do PVA, posteriormente secas.

Tabela 17 – Massas molares médias e polidispersão do HDPEr, antes e após processo de fotodegradação e biodegradação e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 50/10/40 após biodegradação

Amostra Massa Molar	HDPEr			50/10/40
	antes	120 dias bio	480h UV	120 dias bio*
Mn	$4,5 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$4,2 \times 10^4$
Mw	$1,5 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$
Mz	$3,7 \times 10^5$	$4,1 \times 10^5$	$7,8 \times 10^5$	$3,7 \times 10^5$
Mp	$9,0 \times 10^4$	$8,8 \times 10^4$	$9,4 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$
Polidispersão	3.3	4.0	8.1	3.5

Mn e Mw – massa molar numérica e ponderal médias; Mp – massa molar no pico da curva de distribuição; Mz – massa molar z-média.

*Valores relativos à fração de polietileno solúvel em TCB

As misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA com 40% de PVA degradadas foram insolúveis em TCB a 140°C; não foi possível a realização da análise das mesmas com exceção da mistura com 40% de PVA após 120 dias de biodegradação, que mostrou-se parcialmente solúvel no solvente TCB.

A massa molar numérica média (M_n) do PVA era de 4.060 g.mol^{-1} e a ponderal (M_w) de $85.300 \text{ g.mol}^{-1}$, tendo polidispersão igual a 21, valor esse de polidispersão característico de polímeros ramificados [217].

A massa molar numérica média (M_n) considera no seu cálculo: o número de moléculas; a massa ponderal média (M_w), a massa molar de cada fração de moléculas. A massa molar z-média reflete a contribuição da fração de maior massa molar de um polímero; a Curva de Distribuição de Massa representa a contribuição de cada fração de moléculas, seja com alta massa molar, seja em reticulação, entrelaçamentos, etc. A largura da curva de distribuição das massas molares (DPM) de uma amostra é dada pelo índice de polidispersividade ou polidispersão, definido pela razão M_w/M_n . Quanto menor a diferença entre M_w e M_n mais estreita é a dispersão de massa molar, e, quanto maior a diferença, mais larga. Assim, pelos valores relativos das médias e da polidispersão das amostras, é possível se inferir qualitativamente diferenças entre suas moléculas.

Para o HDPEr, a redução na sua massa molar numérica, após processos de degradação, revela que houve uma diminuição do número de moléculas com alta massa molar, para dar formação a um maior número de cadeias com menor massa molar, o que pode estar associada à cisão de cadeias, com o aumento do número total de moléculas no polímero. A degradação fotoquímica causou uma redução de 51% na massa molar numérica com relação à amostra não degradada. Simultaneamente à cisão de cadeias do HDPEr, ocorre também a reticulação de uma fração das cadeias do polietileno, reticulação essa que pode ser confirmada pelo aumento dos valores da massa molar z-média. Essa é afetada pela fração de altíssima massa molar do polímero, que passou a ser significativa no processo de fotodegradação. O aumento da polidispersão do HDPEr de 3,3 para 8,1, após fotodegradação, mostra a eficiência da radiação UV na modificação da estrutura física do polímero comparada a biodegradação.

A mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 50/10/40, após 120 dias de biodegradação por compostagem, apresentou valores de M_n , M_w , M_z e polidispersão muito similares aos do HDPEr tal qual, ou não degradado. Assim, verifica-se que a modificação deste, durante a compostagem, é mínima, e que o PVA é o polímero que sofre biodegradação. É possível concluir que, num processo passível de biodegradação, a percentagem de 40% de PVA não afeta ou induz a degradação do polietileno ou causa redução da massa molar quanto uma

degradação fotoquímica, após 480 horas, como avaliado. No entanto, os valores apresentados dizem respeito à fração da mistura que foi solúvel no solvente da análise, não havendo contribuição da fração insolúvel. Enquanto a massa média do máximo da curva de DPM (Mp) não variou para o HDPEr, esse máximo da curva na mistura 50/10/40 foi levemente superior a do HDPEr (Figura 73).

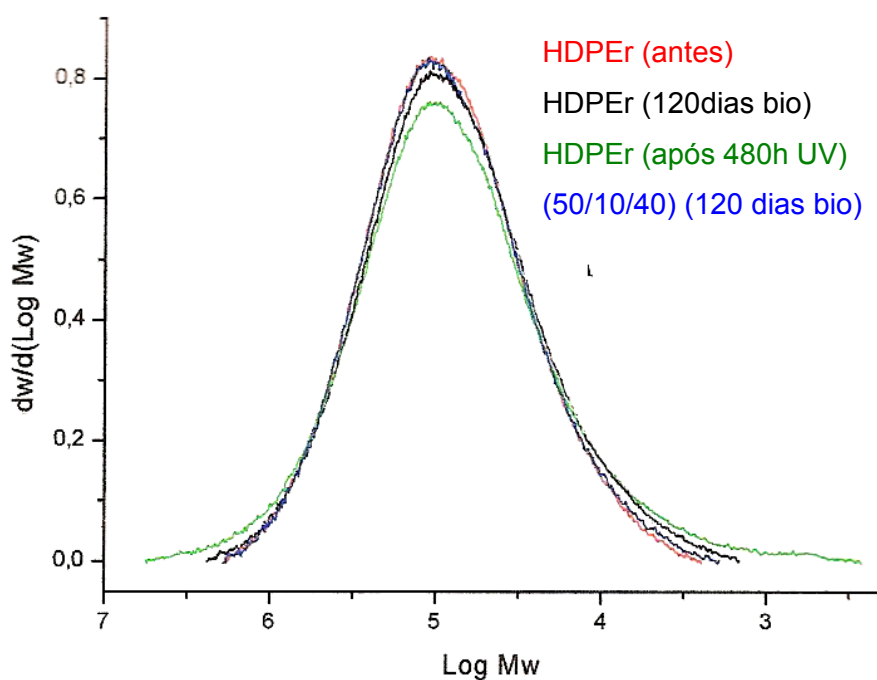


Figura 73 – Curva de DPM do HDPEr antes e após processos de fotodegradação (480h UV) e biodegradação (120 dias) e da mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA com composição 50/10/40 após 120 dias de compostagem.

Com relação à massa molar do HDPEr e à mistura analisada, antes e após processos degradativos, é possível averiguar que a degradação fotoquímica reduz de forma mais efetiva a massa molar numérica média do HDPEr, quando comparada com a biodegradação. Processos de cisão e reticulação de cadeias ocorreram no HDPEr, após degradação. As demais misturas degradadas não foram analisadas quanto à massa molar, uma vez que não foi possível promover sua solubilização, o que pode se inferir que outros fatores, além da reticulação, possam ter contribuído para a não-solubilização das amostras tais como o aumento da cristalinidade das misturas, após fotodegradação e biodegradação uma vez que a presença de cristalinidade dificulta, mas não impede totalmente a solubilização [217], ou ao fato

de que cadeias fortemente degradadas tornarem-se polares e não solubilizarem em TCB.

5.4.4 Variação na cristalinidade dos polímeros e das misturas em função da degradação

A Tabela 18 apresenta a temperatura do pico de fusão da primeira corrida do DSC do HDPEr e do pico de fusão da primeira corrida do DSC do HDPEr nas misturas com 40 e 60% de PVA, e 5 e 10% de HDPE-AM, antes e após os processos de degradação por fotodegradação (480 horas UV) e biodegradação (120 dias).

Tabela 18 – Temperatura de fusão da primeira corrida no DSC do HDPEr e suas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/4/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60, antes e após processos de degradação por fotodegradação (480 horas) e biodegradação (120 dias)

Amostra HDPEr/HDPE AM/PVA	Tm (°C)		
	Não submetida	Após fotodegradação (480 horas)	Após biodegradação (120 dias)
HDPEr	133,5	129,2	132,1
55/5/40	136,7	129,7	129,3
50/10/40	135,8	129,1	130,0
35/5/60	137,4	128,2	130,3
30/10/60	138,1	128,1	129,3

Para o HDPEr, foi possível observar uma redução nos valores da temperatura de fusão para as misturas degradadas, mais significativo após fotodegradação, justificada pelos defeitos entre as lamelas dos cristais causados pela radiação UV, de acordo com Wu e colab. [194]. O valor da temperatura de fusão do HDPEr, após 120 dias de compostagem, não mostrou diferença significativa quando comparado com a fusão do HDPEr não degradado. Verificou-se uma diminuição nos valores da Tm do HDPEr nas misturas degradadas por ambos os processos, quando comparada aos valores das amostras sem degradação.

A Tabela 19 apresenta o X_c do HDPEr e o $X_{c\text{ mistura}}$ com 40% e 60% de PVA, com 5 e 10% de HDPE-AM, antes e após terem sido submetidos ao processo de degradação por fotodegradação de 480 horas e biodegradação por 120 dias.

Tabela 19 – Índice de cristalinidade do HDPEr e das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 55/4/40; 50/10/40; 35/5/60 e 30/10/60, antes e após processos de degradação por fotodegradação (480 horas) e biodegradação (120 dias)

Amostra HDPEr/HDPE-AM/PVA	X_c mistura (%)		
	Não submetida	Após fotodegradação (480h)	Após biodegradação (120 dias)
HDPEr	56,6	64,6	72,2
55/5/40	42,0	45,4	61,8
50/10/40	44,0	43,3	54,2
35/5/60	33,5	35,6	45,0
30/10/60	39,1	37,5	44,0

Para o HDPEr, constatou-se um aumento na sua cristalinidade de 14,3% com 20 dias de exposição à radiação UV, correspondente a 480 horas de exposição e 27,8% de aumento, após ser submetido ao processo de biodegradação. Segundo WU e colab [194], as regiões amorfas do cristalito são afetadas pela fotodegradação, por consequência a cristalinidade do HDPEr aumenta pela cisão de suas cadeias, seguida de subsequente recristalização de cadeias menores. Segundo Hoekstra e colab. [55], a fotodegradação do HDPE é um processo radicalar, e que ambas as etapas: iniciação e propagação podem resultar na cisão de cadeias e no subsequente aumento da densidade e da cristalinidade. Os 21 dias de radiação UV do estudo [55] propiciaram um aumento de cristalinidade do polietileno de 17,1% de 70 para 82%.

A redução nos valores da massa molar numérica média do HDPEr após 120 dias de biodegradação para $3,7 \times 10^4$ indica cisão de cadeias, seguida de subsequente recristalização de cadeias menores promovendo aumento da cristalinidade.

Os resultados da cristalinidade das misturas fotodegradadas podem ser justificados pela influência da irradiação UV nas regiões amorfas da mistura, com incidência superior no PVA, polímero menos cristalino. A cristalinidade das misturas fotodegradadas é menor para maiores teores de PVA.

O PVA é o polímero que sofre maior ação no processo de biodegradação uma vez que e os microrganismos têm preferência pelas regiões amorfas da estrutura pela maior mobilidade do oxigênio nestas regiões, fazendo uso desse polímero como fonte de energia, portanto é possível concluir que a cristalinidade

final da mistura, após 120 dias de compostagem, pela remoção do PVA no processo de biodegradação, é a cristalinidade do HDPEr. Essa constatação justifica os valores inferiores de cristalinidade das misturas fotodegradadas quando comparados aos das misturas biodegradadas.

A mistura 35/5/60 foi a que apresentou a maior perda de massa por degradação em compostagem do PVA, portanto, mesmo com o teor de 60% de PVA, esta mistura apresenta cristalinidade superior à mistura 30/10/60 que biodegradou menos. O menor valor de $X_{c \text{ mistura}}$ foi observado com a composição 35/5/60, após 480 horas de fotodegradação, isso pode estar associado a maior quantidade de PVA e a maior suscetibilidade desse polímero a esse processo, o mesmo pode ser visto para a mistura 30/10/60.

As misturas fotodegradadas, com 40% de PVA, apresentaram cristalinidade superior às misturas também fotodegradadas com 60% de PVA, justificado pela maior quantidade do polímero de maior suscetibilidade a fotodegradação do sistema HDPEr e PVA.

6 CONCLUSÕES

Esta Tese tinha como proposta avaliar a degradação do polietileno de alta densidade pós-consumo e suas misturas com o poli(álcool vinílico) por meio da análise das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e químicas, após serem submetidas a dois tipos de processos de degradação, e as principais conclusões deste trabalho encontram-se a seguir apresentadas.

1. O polietileno de alta densidade pós-consumo (HDPEr), quando em mistura com 40 e 60% de poli(álcool vinílico) (PVA), compatibilizados com polietileno modificado quimicamente com anidrido maléico, pode ser reutilizado com melhoria na propriedade mecânica de resistência a tração, térmica, e morfológica pelo sinergismo apresentado entre os polímeros. O melhor desempenho obtido em relação à resistência à tensão sob tração, ao impacto e custo, entre as misturas, foi com a composição HDPEr/HDPE-AM/PVA - 70/10/20.
2. O PVA influencia na cristalização do polietileno, atuando como agente de nucleação favorecendo no aumento da cristalinidade de 56% para o polietileno puro, para 90% nas misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA. O aumento do teor de PVA, pela sua baixa cristalinidade, promove redução significativa na cristalinidade da mistura do HDPEr com PVA.
3. O PVA é o polímero da mistura mais afetado pela degradação fotoquímica, apresentando cisão de cadeias, após 480 horas de irradiação UV, é também o polímero mais afetado pela degradação biológica, em processo de compostagem. O HDPEr após 480 horas de irradiação UV apresentou reticulação seguida de cisão de cadeias.
4. A maior assimilação do PVA das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA, pela ação microbiana, define o valor do Índice de carbonila para as misturas após compostagem; na fotodegradação, a degradação do PVA e do HDPEr contribuem para valores superiores de Índice de carbonila quando comparados a biodegradação.

5. Os filmes de HDPEr, submetidos à compostagem, apresentaram princípio de formação do biofilme, com aumento de massa, na coleta de 30, 40 e 50 dias. Até o quinquagésimo dia de exposição à compostagem os filmes das misturas HDPEr/HDPE-AM/PVA apresentaram perda de massa, após esse período, estendendo-se até 120 dias, os filmes apresentaram aumento de massa, atribuído à presença dos microrganismos dentro da matriz polimérica.
6. A mistura HDPEr/HDPE-AM/PVA de composição 35/5/60 foi a que mais degradou em 50 dias de compostagem, com perda de massa de 15%, possivelmente pela menor cristalinidade apresentada ($X_c = 35,2\%$) associada a solubilidade do PVA.
7. A remoção do PVA da mistura, por ação enzimática, promoveu degradação das regiões de interface entre os polímeros, fragilizando toda a superfície exposta à biodegradação, conforme análises realizadas por MEV e por MO .
8. O melhor resultado de resistência à tensão sob tração da mistura com 5% de HDPE-AM, não fotodegradada, foi de 27 MPa obtido com a composição 35/5/60; após a irradiação, ocorreu uma perda de aproximadamente 45% dessa propriedade com redução a 15 MPa. O melhor resultado de resistência à tensão sob tração da mistura com 10% HDPE-AM, não fotodegradada, foi de 28 MPa obtido com a composição 50/10/40 sendo o decréscimo na propriedade de 48 e 39%, após 240 e 480 horas de irradiação UV, respectivamente.
9. O desenvolvimento de misturas poliméricas de HDPEr com PVA permitiu ampliar a vida útil do material, e a adição de PVA (um polímero biodegradável), no polietileno pós-consumo, promoveu alterações na sua estrutura química, de forma a favorecer sua degradação em tempo inferior ao convencional, tanto por degradação fotoquímica quanto por biodegradação em compostagem.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar a influência da temperatura ambiente no processo de degradação biológica das misturas de HDPEr com PVA, em processo de compostagem (ensaio no verão).
2. Analisar a degradação biológica da mistura de HDPEr com PVA de composição 70/10/20, em processo de compostagem no inverno, juntamente com o HDPE.
3. Avaliar a possibilidade de biodegradação por co-metabolismo dos polímeros e das misturas em processo de compostagem.
4. Analisar metodologia que permita a realização de um balanço de massa do processo de biodegradação, avaliando perda de massa da amostra, geração de CO₂ e alteração do composto orgânico pela análise do chorume gerado durante o processo.
5. Analisar microrganismos presentes no composto orgânico antes e após cada coleta e nos filmes antes e após cada coleta. Avaliar os microrganismos do material sólido.
6. Promover a extrusão do PVA com polietileno glicol ou glicerina como auxiliares de fluxo para posteriormente confecção das misturas com polietileno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RAMAKRISHNA S, MAYER J, WINTERMANTEL E, LEONG K – Biomedical applications of polymer-composite materials: a review – **Composites Science and Technology**, 61, p.1189-1224, 2001.
2. ROSA, D. S.; FILHO, R. P. **Biodegradação um ensaio com polímeros** – São Paulo: Moara, 2003.
3. WILLIAMS DF et.al – Enzymic Hidrolysis of Polylactic Acid- *Eng. Med*, 10, p. 5-7, 1981.
4. HENCH L – Biomaterials: a forecast for the future – **Biomaterials**, 19, p. 1419-1423, 1998.
5. SCOTT G – Green polymers – **Polymer Degradation and Stability** – 68, p.1-7, 2000.
6. SILVA, L. F. – Ensaio para avaliação de biodegradabilidade de plásticos – **Anais do 4º Seminário das Comissões Técnicas da ABPol**, São Paulo, maio 2000.
7. CHIELLINI, E.; SOLANO, R. – Environmentally Degradable Polymers and Plastics – An Overview, in: **Anais do International Workshop on Environmentally Degradable and Recyclable Polymers in Latin America**, p.15-20, Campinas – SP, nov. 1989.
8. AVELLA M, BONADIES E, MARTUSCELLI E, REMEDIO M – European Current Standardization for Plastics Packaging Recoverable Through Composting and Biodegradation – **Polymer Testing**, 20, p. 517-521, 2001.
9. Revista Plástico, capturado on-line em setembro de 2008 do endereço: <http://www.plastico.com.br/revista/pm359/latinoplast1.htm>
10. SCHNEIDER, V. E.; PANAROTTO, C. T.; PERESIN, D.; MARCON, F.; BERTHOLDO, D. T.; NUNES, J.; CORREA, L .B. – **22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental** – Joinville, 2003.
11. ORHAN Y, BUYUKGUNGOR H, – Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil – **International Biodeterioration & Biodegradation**, 45 (1-2), p. 49 -55, 2002.
12. RAGHAVAN D – Characterization of biodegradable plastics – **Polym. Plast. Technol. Eng.** 34 (1), p. 41-63, 1995.
13. Associação Brasileira da Indústria do Plástico, Publicações, capturado on-line de <http://www.abiplast.org.br> Acesso em: abril de 2006.
14. GRIPPI S. **Lixo: Reciclagem e sua História**, Rio de Janeiro: Interciência, p. 134, 2001.
15. GRISA AMC – Estudio de la degradation de los polimeros commodities em el medio ambiente – Tese (Doutorado) – Universidade de Leon, 2004.
16. ZATTERA, A. J. **Caracterização de misturas de resíduos de EVA do setor coureiro calçadista e de polietileno pós-consumo preparadas com misturador tipo Drais**. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
17. GIRIJA BG, SAILAJA RRN, MADRAS G – Thermal degradation and mechanical properties of PET blends- **Polymer Degradation and Stability**, 90, p. 147-153, 2005.
18. SANTOS ASF, AGNELLI JAM, TREVISAN DW, MANRICH S – Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastics waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions – **Polymer Degradation and Stability**, 77, p. 441-447, 2002.

19. DOI Y et al. – Biodegradable Plastics and Polymers, led., Elsevier, p. 178, NY, 1994.
20. PAOLI, M. A. D.; SPINACE, M. A. – A tecnologia da reciclagem de polímeros – **Química Nova**, 28, p. 65-72, 2005.
21. CHANDRA R, RUSTGI R – Biodegradable polymers – **Progress in Polymer Science**, 23, p. 1302-1304, 1998.
22. SCHNABEL W – Polymer Degradation: Principles and Practical Applications. New York, Macmillan Publishing Co., Inc, p. 167, 227, 1981.
23. SCOTT G – Degradable Polymers – capítulo 11, Ed Kluwer, 2002.
24. PACHEKOSKI, W. M. **Desenvolvimento de blendas poliméricas de polímeros biodegradáveis poli hidróxibutirato (PHB) com polipropileno (PP)**. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, p. 7, 2001.
25. GRIFFITH LG – Polymeric Biomaterials – **Acta Materially**, 48, p. 263-277, 2000.
26. SANTOS ASF, AGNELLI JAM, TREVISAN DW, MANRICH S –Degradation and stabilization of polyolefin from municipal plastics waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions – **Polymer Degradation and Stability**, 77, p. 441-447, 2002.
27. VINHAS, G.; ALMEIDA, Y. M. B.; LIMA, M. A. G. A. Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano – **Química Nova**, 30, p. 1584-1588, 2007.
28. SCOTT N, GRASSIE N – Polymer degradation and Stabilization – Cambridge University Press, 1985.
29. KELEN T. Polymer Degradation – New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
30. SCOTT G. Initiation processes in polymer degradation – **Polymer Degradation and Stability**, 48, p. 315-324, 1995.
31. KAMO T, KODERA Y, SATO Y, KUSHIYAMA S – Effects of pressure on the degradation of poly (vinyl chloride) – **Polymer Degradation and Stability**, 84, p. 79-85, 2004.
32. MARONGIU A, FARAVELLI T, BOZZANO G, DENTE M, RANZI E – Thermal degradation of poly (vinyl chloride) – **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 70, p. 519-553, 2004.
33. OKSENTEVICH LA, BADAYEVA MM, TULENINOVA GI, EDNIKOV AN — The thermal degradation mechanism of model compounds of aromatic polyimides – **Polymer Science**, U.S.S.R., 19, p. 637-645, 1997.
34. WELSH WJ – Thermal –oxidative Stability and Degradation of Polymer In: **Physical Properties of Polymers Handbook**, Editado por J.E.Mark, AJP Press, New York, cap. 43, p. 605-614, 1996.
35. BARROS, A. Estudo sobre a blenda LDPE (virgem)/HDPE (reciclado): efeito do tipo de misturador e do tempo de mistura nas propriedades mecânicas, térmicas e no processo de degradação oxidativa – **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade de São Carlos, 1998.
36. KAMIYA Y, NIKI E – Oxidative Degradation In: **Aspects of Degradation and Stabilization of polymers**, Editado por HHG JELLINEK, Elsevier Scientific Company Amsterdam, Cap 3, p. 80-147, 1978.
37. RANBY B, RABEK JF – **Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymer** – London, John Wiley & Sons LTD, 1975.

38. GIJSMAN P, MEIJERS G, VITARELLI G – Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate – **Polymer Degradation and Stability**, 65, p. 433-441, 1999.
39. RÅNBY B – Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 15, p. 237-247, 1989.
40. KACZMAREK H, PODGÓRSKI A, BAJER K – Photochemical reactions in poly(vinyl chloride)/poly(vinyl alcohol) blends- **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 171, p. 187-195, 2005.
41. CARRERA, L. C. M. Aspectos sobre as estabilidades fotooxidativas e hidrolíticas das resinas poliéster insaturada, visando suas futuras utilizações em coletores solares térmicos – Dissertação (Mestrado) –Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade de São Carlos, 1986.
42. ANDRADY AL, HAMID SH, HU X, TORIKAI A – Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials- **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, 46, p. 96-103 1998.
43. MARTINEZ JG, BENAVIDES R, GUERRERO C, REYES BE – UV sensitization of polyethylenes for grafting of maleic anhydride – **Polymer Degradation and Stability**, 86, p. 129-134, 2004.
44. PICKET JE, MOORE JE – Photodegradation of UV screeners – **Polymer Degradation and Stability**, 42, p. 231-244, 1993.
45. SCOTT G, WILES DM – Polyolefins with controlled environmental degradability – **Polymer Degradation and Stability** – 91, p. 1581-1592, 2006.
46. POSPIEIL J – Factors affecting accelerated testing of polymer photostability – **Polymer Degradation and Stability**, 91, p. 417-422, 2006.
47. HENNINGER F, GUGUMUS F, PEDRAZZETTI – Processing, heat and lights stabilization of polyolefins – **Seminário Técnico sobre Polímeros**, III, p. 57, 1984.
48. SCHANABEL W, KIVI J – **Photodegradation- In: Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers** – Editado por H.H.G.Jellinete, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 5, p. 195-246, 1978.
49. HUPP JT, MEYER TJ – A polymer-film based photoelectrode containing immobilized quencher and chromospheres polymer blends – **Journal of Electro analytical Chemistry**, 224, p. 59-65, 1987.
50. DAVID C, VOLANT DB, DELAUNOIS G, VINH QL, PIRET W, GEUSKENS G. – Photo-oxidation of polymers— III : Molecular weight changes in the photolysis and photo-oxidation of polystyrene – **European Polymer Journal**, 14, p. 501-507, 1978.
51. CELINA M, CLOUGH RL – Remote inhibition of polymer degradation – **Polymer**, 47, p. 289-292, 2006.
52. STOYANOV A, NENKOV G. – Photodegradation of styrene copolymers containing chromophore groups – **Polymer Degradation and Stability**, 36, p. 121-123, 1992.
53. JABARIM JA, LOFGREM E – A – Photooxidative effects on properties and structure of high density polyethylene – **Journal of Applied Polymer Science**, 53, p. 411-423, 1994.
54. ALBERTSSON A, ANDERSSON S, KARLSSON S – The mechanism of biodegradation of polyethylene – **Polymer Degradation and Stability**, 18, p. 73-87, 1987.

55. HOEKSTRA HD, SPOORMAKER JL, BREEN J, AUDOUIN L, VERDU J – UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physic-chemical characterization – **Polymer Degradation and Stability**, 49, p. 251-262, 1995.
56. AGNELLI, J.A.M.; CHINELATTO, M. A. Degradação de Polipropileno: aspectos teóricos e recentes avanços em sua estabilização – **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 27-31, 1992.
57. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, v. 7, p. 115-126, Academic Press, New York, 1988.
58. MOTA, J.P.; NETO, J.T.P.; CEBALLOS, B.S.O.; SOUZA, F.C. Contribuições para o estudo e avaliação da relação carbono nitrogênio na compostagem – **VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, PB, 2002.
59. YASIN M, AMASS AJ, TIGHE BJ – Environmentally Friendlily Biodegradable Polymer Blends- Polymat 94 – **Polymers in extreme environments II**, p. 94-100,1994.
60. HUANG JC, SHETTY AS, WANG MS – Biodegradable Plastics – A Review – **Advances in Polymer Technology**, v.10, p. 23-30, 1990.
61. VIDELA, H.A. Biorrosão, Biofouling e Biodeteriorização de Materiais – Ed. Edgard Blucher, 1988.
62. TOTTORA, G.; FUNKE, B. R.; CASE, C. Microbiologia – 6. ed. Artmed, p.15, 2002.
63. RASERA, K. Monografia (Estágio Supervisionado) – Universidade de Caxias do Sul – UCS, 2003.
64. ROSA, D. S.; CARRARO, G. Avaliação de plásticos biodegradáveis sob envelhecimento acelerado em solo com diferentes pH – **5º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 1250-1254, 1999.
65. KIEHL, E. J. Manual de Compostagem Maturação e Qualidade do Composto – Piracicaba, 2002.
66. BRAGANÇA, F.C. Desenvolvimento de blendas de poli(ϵ -caprolactona) e acetato de celulose e suas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de biodegradação. 2003. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de São Francisco, SP, 2003.
67. American Society for Testing Materials – ASTM D – 883-99 – Terminology Relating to Plastics, **Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, v. 801,1999.
68. INNOCENTINI-MEI, L.H.; MARIANI, P.D.S.C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs), p.10, SP, 2005.
69. Federal Toxic Substances Control Act, capturado on-line de <http://enviro.blr.com/topic.cfm/topic/224/state/155> em março de 2008.
70. International Organization for Standardization – ISO 472 – Plastics Vocabulary, v. 5402, 1999.
71. Deutsches Institut fur Nourmung – DIN 103.2 – Terminology of Plastics, Berlin, v.C13, 1995.
72. American Society for Testing Materials – ASTM D20. – 96.
73. Japanese Society of Biodegradable Plastics – Plastics, Annual Book 054b, Tokyo, 1996.
74. American Society for Testing Materials, ASTM D 6400 – 99 – Specification for Compostable Plastics.
75. American Society for Testing Materials, ASTM D6002 – 96 .Guide to Assess the Compostability of Environmentally Degradable Plastics.

76. American Society for Testing Materials, ASTM D5338 – 98 Determinação da biodegradação aeróbia de materiais plásticos sob condições controladas de compostagem.
77. GU J-D – Microbial deterioration and degradation of synthetic polymeric material: recent research advances – **International Biodeterioration & Biodegradation**, 2003.
78. GU J-D – Microbial deterioration and degradation of polymeric materials in: Renie, W. (Ed). The uhlig corrosion handbook, 2nd, Edition, Wiley, New York, p. 439-460, 2000.
79. NORTERMANS S, DORMANS JAMA, MEAD GC – Contribution of surface attachment to the establishment of microorganisms in food processing plants – A review, **Biofouling**, 5, p.1-16, 1991.
80. ATLAS RM, BARTHA R – **Microbial Ecology: Fundamentals and Applications**- Benjamin/Cummings Publishing Company; Canada, 1977.
81. LIMA, S.M.; VINHAS, G.M.; LIMA, M.A.G.A.; ALMEIDA, Y,M,B. Biodegradação de blendas de polietileno de baixa densidade/ amido modificado – **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 385-386, 2005.
82. EL-SHAFEI HA, EL-NASSER NHA, KANSOH AL, ALI AM – **Polymer Degradation and Stability** – 62, p. 361-365, 1998.
83. GRIFFIN GJL – Brit **Patent 55, 195/73**, 1973.
84. GRIFFIN GJL – Int. **Patent PCT/GB88/00386**, 1988.
85. ALBERTSSON A-C, BARENSTEDT C, KARLSSON J– **Environmental Polymer Degradation.**, 1, p. 241, 1993.
86. FEUILIOLEY P, CESAR G, BENGUIGUI L, GROHENS Y, PILLIN I, BEWA H, LEFAUX S, JAMAL M – Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes – **Journal of Polymers and Environment**, 13, number 4, p. 349-355, 2005.
87. ALBERTSSON A-C – **Europ. Polym.** – 18, 623, 1980.
88. MANZUR A, GONZALEZ LM, TORRES EF – Biodegradation of Physicochemically Treated LDPE by a Consortium for Filamentous Fungi – **Journal of Applied Polymer Science**, 92, p. 265-271, 2004.
89. WEILAND M, DARO A, DAVID C – Biodegradation of thermally oxidized polyethylene – **Polymer Degradation and Stabilization**, v. 48, p. 275-289, 1995.
90. MATSUMURA S, TOMIZAWA N, TOKI A, NISHIKAWA K, TOSHIMA K – Novel Poly(vinyl alcohol) – Degrading Enzyme and the Degradation Mechanism – **Macromolecules**, v. 32, p. 7753-7761, 1999.
91. SHIMAO M – Biodegradation of Plastics – **Current Opinim Biotechnology**, 12, p. 242-247, 2001
92. CHIPELLINI E, CORTI A, ANTONE DS, SOLARO R – Biodegradation of poly (alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate – **Polymer Degradation and Stability**, p. 447-458, 2002.
93. NISHIDA H, TOKIDA Y – Distribution of poly (hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprocactone) aerobic degrading microorganisms in different environments- **J. Environ. Polym. Degrad**, v. 1, p. 227-233, 1993.
94. WATANABE Y, HAMADA N, MORITA M, TSUJISAKA Y – Purification and properties of a polyvinyl alcohol-degrading enzyme produced by a strain of Pseudomonas – **Arch. Biochem. Biophys.** 174, p. 527-581, 1976.
95. SUSUKI T – Degradation of poly(vinyl alcohol) by microrganisms – J. Appl. Polymer Sci, Appl Polymer Symp, 35, p. 431-437, 1979.

96. MATSUMURA S, TOMISAWA N, TOKI A, NISCHKAWA K, TOSHIMA K – Effect of molecular- weight and stereo regularity on degradation of poly(vinyl alcohol) by *Alcaligenes faecalis*- **Biotechnology Letters**, v. 16, n. 11, p. 1205-1210, 1994.
97. MORI T, SAKIMOTO M, KAGI T, SAKAI T – Isolation and characterization of strain of *Bacillus megaterium* that degrades poly(vinyl alcohol)- **Biosci. Biotechnol. Biochem.** 60, p. 330-332, 1996.
98. ASTM G21-70 Determinação da resistência de materiais orgânicos em fungos.
99. ASTM G22-76 Determinação da resistência de plásticos em bactérias.
100. RASERA, K.; VIDOR, P.; GRISA, A.; RIVEROS, R.; ZENI, M. Avaliação da biodegradação de filmes de PVA por fungos e bactérias – II C-3-11 – SLAP 2004.
101. ISHIGAKI T, KAWAGOSHI Y, IKE M, FUJIT M – Biodegradation of a polyvinyl alcohol- starch blends plastics film – **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, 15, p. 321-327, 1999.
102. TOKIVA Y, KAWATABA G, JARERAT A – A modified method for isolating poly(vinyl alcohol) –degrading bacteria and study of their degradation patterns – **Biotechnology Letters**, 23, p.1937-1941, 2001.
103. LEE J-A, KIM M-N – Isolation of new potent poly (vinyl alcohol) degrading strains and their degradation activity – **Polymer Degradation and Stability**, 81, p. 303-308, 2003.
104. HOSTI AM, GAYLARDE C – Isolamento e caracterização de organismos degradadores de plástico – CBPOL, p. 125-129, 2001.
105. NARAYAN R, KALE G, AURAS R, SINGH SP – Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions – **Polymer Testing**, 2007.
106. NARAYAN R, PETTIGREW CA – ASTM Impact of Standards Paper Contest – Standardization News, p. 36-42, 1999.
107. PELCZAR, M. J.; CHAN, E. C. S.; EDWARDS, D. D.; PELCZAR, M. **Microbiologia Conceitos e Aplicações.** v. 2, p. 306-311, 1993.
108. MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J. O. *Microbiologia e Bioquímica do Solo.* Editora UFLAS, 2002.
109. BLACK J – *Microbiology, Principles and Explorations* – p. 738, 4. ed. John Wiley & Sons, Inc, 1999.
110. American Society for Testing Materials, ASTM D5509 – 96 Teste padrão para exposição de plásticos em um ambiente de compostagem simulado.
111. American Society for Testing Materials, ASTM D5512 – 96 Método padrão para exposição de plásticos a um ambiente de compostagem simulada, usando um reator de aquecimento externo.
112. American Society for Testing Materials, ASTM D5988 – 96 Método padrão para determinar a biodegradação aeróbia em solo de materiais plásticos, ou plásticos residuais, após processo de compostagem.
113. American Society for Testing Materials, ASTM D6003 – 96 Método padrão para determinar a perda de peso de materiais plásticos expostos a um resíduo sólido municipal (RSM), em condições aeróbias de compostagem.
114. American Society for Testing Materials, ASTM G160- 03 Método padrão para determinar biodegradação de materiais não metálicos em solo simulado.
115. SOUZA, F.C.; NETO, J.T.P.; CEBALLOS, B.S.O. Avaliação da compostagem mesofílica e termofílica. **VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2002.

116. FERNANDES, F. Manual prático para a compostagem de biosólidos – **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, RJ, 1999.
117. American Society for Testing Materials, ASTM D5525 – 94 Método padrão para exposição de plásticos a condições simuladas de aterro.
118. American Society for Testing Materials, ASTM D5526 – 94 Método padrão para determinar a biodegradação anaeróbia de materiais plásticos sob condições aceleradas de aterro.
119. American Society for Testing Materials, ASTM D5247– 92 Determinação da biodegradação e degradação aeróbia de plásticos por microorganismos específicos.
120. American Society for Testing Materials, ASTM D6691 – 01 Método padrão para determinar a biodegradação aeróbia de materiais plásticos em ambientes marinho, por um consórcio microbiano definido.
121. American Society for Testing Materials, ASTM D6692 – 01 Método padrão para determinar a biodegradabilidade de materiais plásticos radiomarcados em águas marinhas.
122. American Society for Testing Materials, ASTM D5209- 92 Determinação da biodegradação aeróbia de materiais poliméricos na presença de esgoto municipal.
123. American Society for Testing Materials, ASTM D5271- 02 Método padrão para seguir a biodegradação aeróbia de materiais plásticos em uma estação de tratamento de água e esgoto.
124. American Society for Testing Materials, ASTM D5210 – 92 Método padrão para determinar a biodegradabilidade anaeróbia de plásticos degradáveis, na presença de lodo ativado de estação municipal.
125. American Society for Testing Materials, ASTM D5272 – 99 Teste padrão para exposição à intempérie de plásticos fotodegradáveis.
126. American Society for Testing Materials, ASTM D5510 – 94 Teste padrão para envelhecimento térmico de plásticos degradados por oxidação.
127. American Society for Testing Materials, ASTM D5511 – 94 Método padrão para determinar a biodegradação anaeróbia de materiais plásticos sob condições de digestão anaeróbia, de elevado conteúdo sólido.
128. American Society for Testing Materials, ASTM D5951 – 96 Método padrão para preparar sólidos residuais obtidos, após teste de biodegradação para testar toxicidade e qualidade do composto resultante.
129. DOMINNINGHAUS H – *Plastics for Engineers, Materials, Properties, Applications* – Hanser Publishers, Munich, 1993.
130. RUBIN II – *Handbook of Plastics Materials and Technology* – Robinson Plastic Cor, New York, John Wiley e Sons, INPC, p. 339-347, 1990.
131. LUCAS, E.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de polímeros* – E-papers Serviços, RJ, 2001.
132. PEGORETTI A, ASHKAR M, MIGLIARESI C, MAROM G – Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites – **Composites Science and Technology**, 60, p. 1181-1189, 2000.
133. PETERMANN J, BONNET M, YAN S – A comparison of the crystallization behavior of HDPE on oriented iPP and sPP substrates – **Polymer**, 41, p. 1139 - 1145, 2000.
134. THOMAS S, JOSE S, APREM AS, FRANCIS B, CHANDY MC, WERNER P, ALSTAEDT V – Phase morphology crystallization behavior and mechanical

- properties of isotactic polypropylene/ high density polyethylene blends — **European Polymer Journal**, 40, p. 2105-2115, 2000.
135. DEMARQUETTE NR, SOUZA AMC – Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends – **Polymer**, 43, p. 3959-3967, 2002.
 136. HUTZLER BW, MACHADO LDB, VILLAVICENCIO ALCH, LUGAO AB – Crystallization of irradiated polyethylene – **Radiation Physics and Chemistry**, 57, p. 431-434, 2000.
 137. NA B, WANG K, ZHAO P, ZHANG Q, DU R, FU Q, YU Z, CHEN E – Epitaxy growth and directed crystallization of high- density polyethylene in the oriented blends with isotactic polypropylene- **Polymer**, 46, p. 5258-5267, 2005.
 138. RABELLO, M. Aditivação de Polímeros – p. 162-163, ArtLiber Editora, 2000.
 139. PACHECO, E.B.A.V. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas de misturas binárias de poliolefinas visando a qualidade de plásticos recuperados. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Macro Moléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993.
 140. KHABBAZ F, ALBERTSSON AC, KARLSSON S – Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation – **Polymer Degradation and Stability**, 63, p. 127-138, 1999.
 141. BRANDRUP J, BITTNER M, MICHAELI W, MENGES G – Recycling and Recovery of Plastics – **Hanser Publishers, Munich**, 1996.
 142. IRING M, TÚDOS F, FODOR ZS, KELEN T – The thermo-oxidative degradation of polyolefins — Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase -**Polymer Degradation and Stability**, 2, p. 143-153, 1980.
 143. JAKUBOWICZ I – Evaluation of Degradability of Biodegradable Polyethylene (PE) – **Polymer Degradation and Stability**, 80, p. 39-43, 2003.
 144. JAKUBOWICS I, YARAHMADI N, PETERSEN H – Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments – **Polymer Degradation and Stability**, 91, p. 1556-1562, 2006.
 145. ASTM D1600-99 Standard Terminology for Abbreviated Terms Relating to Plastics, v.08.01, Plastics (1): D256 – D3159, p. 349, 2007.
 146. NEVES, C.J.A. Caracterização e algumas relações estrutura-propriedades do polietileno linear de baixa densidade. Dissertação (Mestrado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.
 147. OZAKI, S. K. Compósitos biodegradáveis de resíduos de madeira – PVA modificado com anidrido ftálico. Tese (Doutorado) – São Carlos, 2004.
 148. CHARRIER JM – Polymeric Materials and Processing – Hanser Publishers, Canada, 1990.
 149. PRITCHARD JG – Poly(vinyl alcohol): Basic properties and uses – London, Gordon e Breach, 1970.
 150. CHIPELLINI E, CORTI A, ANTONE SD, SOLARO R – Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials – **Progress in Polymer Science**, 28, p. 963-1014, 2003.
 151. HAN CC, YAO Y, ZHANG R, HOBBIIE EK – Effect of shear flow on multi-component polymer mixtures – **Polymer**, 47, p. 3271-3286, 2006.
 152. LIPATOV YS – Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids – **Progress in Polymer Science**, 27, p. 1721-1801, 2002,
 153. UTRAKI LA – Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology – Hanser Publishers, New York, 1990.

154. PAUL DR, BARLOW JW, KESKKULA H – Polymer Blends In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering – New York: Wiley, v. 12, p. 399, 1998.
155. SHANKS RA, YU L, LI J – Polypropylene- polyethylene morphology controlled by time-temperature – miscibility – **Polymer**, 41, p. 2133-2139, 2000.
156. LI J, SHANKS RR, OLLEY RH, GREENWAY GR – Miscibility and isothermal crystallization of polypropylene in polyethylene melts – **Polymer**, 42, p. 7685-7694, 2001.
157. AJJI A, UTRACKI LA – **Polymer Engineering and Science** – 36, p. 1574-1585, 1996.
158. PAUL DR, BUCKNALL CB – Polymer Blends – V 2, Performance, New York; John Wiley and Sons, p .588, 2000.
159. MORAES, M.A.R. Preparação de poli[(etileno-co-acetato de vinila)-g-(metacrilato de metila)] e sua utilização como agente compatibilizante para misturas PVS/EVA. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa B. Mano, UFRJ, 1995.
160. BRUNO, E.R. **Estudo de blendas poliméricas ionômeros/polietileno de baixa densidade**.1992. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1992.
161. LAGUNA, O. et al. Reacciones de polipropileno en fundido con anhídrido maleico: estudio y diferenciación de mezclas físicas y cadenas funcionalizadas. Morfologia – Rev. **Plástico. Moderno**, v. 56, n. 390, p. 878-884,1998.
162. SINGH RP – Surface Grafting onto polypropylene – A survey of recent developments, **Progress in Polymer Science**, 17, p. 251-281, 1992.
163. KHUNOVA V, ZAMORSKY Z – Studies on the effect of reactive polypropilene on the properties of filled polyolefin composites, Part. 1 – Advantages of. Solid – phase grafted maleated polypropylene over melt – phase – modified polymers, **Polymer – Plastic. And Technology**, Eng, v. 32 n. 4, p. 289-298, 1993.
164. DAGLI SS, XANTHOS, BRESENBERGER JA – Modification of nylon – 6/polypropylene blends though reactive compatibilization – Jr. Antec, **Proceedings**, p.1924-1928, 1990.
165. MIETTINEN R, SEPPALA J, IKKALA O – **Tec. Polym** – Eng.Sci, 32, p. 868, 1992.
166. LIBERMAN, S.; PIZZOL, M.; DAL; OJEDA, T. Caracterização do polipropileno modificado com ácido acrílico – In: **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 3., Rio de Janeiro, 30 out. a 2 de nov. p. 764-766,1995.
167. IDE F, HASEGAWA A – Studies on polymer blend of nylon 6 and polipropylene or nylon6 and polystyrene using the reaction of polymers – **Journal of Applied Polymer Science**,18, 963, 1974.
168. HO RM, SU AC, WU CH – J. Amer.Chem.Soc. – **Polymer .Prep**, 33, 941, 1992.
169. BRANDALISE, R.N. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia Química, UFRGS, 1999.
170. GAYLORD NG, MISHRA MK – Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides – **Journal Polymer Letters**, v. 21, p. 23-30, 1983.
171. ROOVER BD, SCLAVONS M, CARLIER V, DEVAUX J, LEGRAS R, MOMTAZ A – Molecular characterization of maleic anhydride – functionalized. Polypropylene – Journal of Polymer Science Part A: **Polymer Chemistry**, v. 33, p. 829-849, 1995.

172. BARRIOS AD – Grafting of polyethylene by reactive extrusion I. Influence on the molecular structure – **Journal of Applied Polymer Science** 70:(1),161-176, 1998.
173. REHIM HAA, HEGAZI ES, ALI AM, RABIE AM – Synergistic effect of combining UV-sunlight – soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends – **Photochemistry and photobiology A: Chemistry**, 163, p. 547-556, 2004.
174. FU Q, MEN Y, STROBL G – Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends base don their crystal structure and phase morphology – **Polymer**, 44, p. 1927-1933, 2003.
175. SOUZA AMC, DEMARQUETTE NR – Influence of coalescence and tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends – **Polymer**, 43, p. 3959-3967, 2002.
176. JARUS D, SUMMERS JW, HILTNER A, BAER E – Weld line strength of poly(vinyl chloride)/polyethylene blends – **Polymer**, 41, p. 3057-3068. 2002.
177. BOURRY D, FAVIS BD – Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion – **Polymer**, 39, p. 1851-1856, 1998.
178. ÁVILA FA, DUARTE VM – A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites – **Polymer Degradation and Stability**, 80; p. 373-382, 2003.
179. LEMAIRE J, ARNAUD R, SCOTT G, CHOHAN S, MALAIKA SA, MAAROUFI A, FAUVE A – Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes – **Polymer Degradation and Stability**, 46, p. 222-224, 1994.
180. POOTS JE, CLENDINNING RA, ACKART WB – Biodegradability of syntetic – polymers- **Abstract of papers of de American Chemical Society**, 164, 1972.
181. BRANDALISE, R. N.; ZATTERA, A.J.; ZENI, M.; SANTOS, V – Mistura Polimérica Biodegradável – **DEPOSITO DE PATENTE N° 003441**, Universidade de Caxias do Sul, 2004.
182. BRANDALISE, R.N.; ZENI, M.; FORTE, M.M.C.; BOFF, R.V.O.; MARTINS, J.D.N. Morphological and Mechanical Properties of Recycled Polyethylene and poly(vinyl alcohol) mixtures – **Macro 2006 –41st International Symposium on Macromoleculares Proceedings**, 2006.
183. BRANDALISE, R.N.; ZENI, M.; FORTE, M.M.C. Estudo das propriedades mecânicas e da degradação de misturas poliméricas com polietileno de alta densidade e poli(álcool vinílico)- XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, **CBECIMAT**, trabalho 1286, 2005.
184. NISCHIO Y, HARATANI T, TAKAHASHI T – Cellulose / poly (vinyl alcohol) blends: an estimation of thermodynamic polymer-polymer interaction by melting point depression analysis- **Macromoleculares**, 22, p. 2547-2549, 1988.
185. JAYASEKARA R, HARDING I, BOWATER I, CHRISTIE GBY, LONERGAN GT – Preparation, surface modification and characterization of solution cast starch PVA blended films – **Polymer Testing**, p. 1-11, 2003.
186. SRINIVASA PC, RAMESH MN, KUMAR KR, HARANATHAN RN – Properties and sorption studies of chitosan – poly vinyl alcohol blend films- **Carbohydrate Polymers**, 53, p. 431-438, 2003.
187. PEESAN M, RUJIRAVANIT R, SUPAPHOL P – Characterization of beta-chitin /poly (vinyl alcohol) blend film – **Polymer Testing**, 22, p. 381-387, 2003.
188. SARTI B, SCANDOLA M – Viscoelastic and thermal properties of collagen/poly(vinyl alcohol) blends – **Biomaterials**, 16, p. 785, 1995.

189. SIONKOWSKA A, SKOPINSKA J, WISNIEWSKI M – Photochemical stability of collagen/poly(vinyl alcohol) blends – **Polymer Degradation and Stability**, 83, p. 117-125, 2004.
190. IKEJIMA T, CAO A, YOSHIE N, INOUE Y – Surface composition and biodegradability of poly(3-hidroxybutiric acid) / poly(vinyl alcohol) blends films – **Polymer Degradation and Stability**, 62, p. 463-469, 1998.
191. IKEJIMA T, YOSHIE N, INOUE Y – Influence of tacticity and molecular weight of poly(vinyl alcohol) on crystallization and biodegradation of poly(3-hidroxybutiric acid)/poly(vinyl alcohol) blends films – **Polymer Degradation and Stability**, 66, p. 263-270, 1990.
192. MISHRA R, RAO KJ – On the formation of poly (ethyleneoxide) – poly(vinyl alcohol) blends – **European Polymer Journal**, 35, p. 1883-1894, 1999.
193. JANG J, LEE DK – Oxygen barrier properties of biaxially oriented polypropylene / polyvinyl alcohol blend film – **Polymer**, 45, p. 1599-1607, 2004.
194. WU S, JI G, SHEN J – A study on ultraviolet irradiation modification of high-density polyethylene and its effect in the compatibility of HDPE/PVA fiber composites – **Materials Letters**, 57, p. 2647-2650, 2003.
195. GULMINE, J.V. Processos de envelhecimento e correlação estrutura – propriedade do XLPE – Tese de doutorado do **Programa de Pós-Graduação em Engenharia** da Universidade do Paraná, Curitiba, 2004.
196. American Society for Testing Materials, ASTM G154-00a – Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials.
197. ROSA DS, LOTTO NT, LOPES DR, GUEDES CGF – The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate) – **Polymer Testing**, n. 23, p. 3-8, 2004.
198. PARRA DF, FUSARO J, GABOARD FI, ROSA DS – Influence of poly(ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical-chemical and biodegradation properties of poly (3-hydroxybutyrate) – **Polymer Degradation and Stability**, 91, p. 1954-1959, 2006.
199. PESSIN, N.; CONTO, S.M.; SCHNEIDER, V.E.; CADORE, J.; ROVATI, D. Desenvolvimento de Composteiras para Fração Orgânica dos Resíduos Gerados em Município com Missão Turística – **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p.1-6, 2005.
200. CARVALLO, C.L.; GUIDES, C.G.F.; ROSA, D.S. Poliolefinas pós-consumo: reciclagem e biodegradação – **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 804-805, 2005.
201. THOMAS PS, GUERBOIS JP, RUSSEL GF, BRISCOE BJ – FTIR study of the thermal degradation of poly(vinyl alcohol)- **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 64, p. 501-508, 2001.
202. FU Q, BING N, WANG K, ZHANG Q, DU RONHNI – Tensile properties in the oriented blends of high-density polyethylene and isotactic polypropylene obtained by dynamic packing injection molding- **Polymer**, 46, p. 3190-3198, 2005.
203. GOH SH, YI JZ – Miscibility and interactions in poly(n-propyl methacrylate)/poly(vinyl alcohol) blends – **Polymer**, 46, p. 9170-9175, 2005.
204. JAIN S, GOOSSENS H, DUIN MV, LEMSTRA P – Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of polypropylene – **Polymer**, 46, p. 8805-8818, 2005.

205. American Society for Testing Materials, ASTM D2765-95 – Standard test methods for determination of gel and swell ratio of cross linked
206. MURTY MVS, GRULKE EA, BHATTACHARYYA D – Influence of metallic additives on thermal degradation and liquefaction of high density polyethylene (HDPE) – **Polymer Degradation and Stability**, 61, p. 421-430, 1998.
207. APONE S, BONGIOVANNI R, BRAGLIA M, SCALIA D, PRIOLA A – Effects of thermo mechanical treatments on HDPE used for TCL ducts- **Polymer Testing**, 22, p. 275-280, 2003.
208. REX I, GRAHAM BA, THOMPSON MR – Studying single-pass degradation of a high-density polyethylene in an injection molding process- **Polymer Degradation and Stability**- 90, p. 136-146, 2005.
209. American Society for Testing Materials, ASTM D570-98 Standard test method for water absorption of plastics.
210. American Society for Testing Materials, ASTM D638-99 – Standard Specification for Tensile Properties of Plastics.
211. American Society for Testing Materials, ASTM D256-97 – Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.
212. American Society for Testing Materials, ASTM D 2240- 97 –Standard Test method for Rubber Property – Durometer Hardness.
213. CHANDRA M, ROY SK – Plastics Technology Handbook – Marcel Dekker. Inc, New York, 1997.
214. ALBERTSSON AC – Microbial and oxidative effects in degradation of polyethylene- **J. Appl. Polymer Science**, 25, p. 1655-1671, 1980.
215. Centro de Meteorologia Aplicada da Fundação Estadual de Pesquisa Agropecuária – **FEPAGRO**, 2008.
216. FLEMMING HC – Relevance of biofilms for biodeterioration of surfaces of polymeric materials – **Polymer Degradation and Stability**, 59, p. 309-315, 1998.
217. CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros – Artliber, SP, 2004.

ANEXOS

ANEXO 1 – Métodos para avaliação da biodegradação em diferentes meios

Meio ambiente	Método
Aterros sanitários ou aterro simulado	ASTM D 5525 – 94 [117], ASTM D 5526 – 94 [118]
População de fungos	ASTM D 5247 – 92 [119]
Ambientes marinhos	ASTM D 6691 – 01 [120] ASTM D 6692 – 01 [121]
Esgoto municipal.	ASTM D 5209- 92 [122], ASTM D 5271- 02 [123]
Lodo ativado	ASTM D 5210 – 92 [124]
Exposição à intempérie	ASTM D 5272 – 99 [125]
Envelhecimento térmico	ASTM D 5510 – 94 [126]
Digestão anaeróbia (elevado conteúdo sólido)	ASTM D 5511 – 94 [127]
Sólidos residuais (testar toxicidade)	ASTM D 5951 – 96 [128]

**ANEXO 2 – Tabela de correlação entre o tempo real de intemperismo e a ação do sistema com base na ASTM – G53
(Manual do Equipamento – Câmara de UV)**

Em virtude dos inúmeros parâmetros atmosféricos que influenciam sobre os efeitos destrutivos da natureza, é quase impossível se oferecer dados reais de tempo no sistemas de envelhecimento acelerado, em relação ao tempo de utilização.

Entretanto, as empresas interessadas e usuários do sistema criaram suas próprias normas internas, as quais são observadas pelos seus fornecedores, principalmente aqueles ligados à Indústria automobilística.

De um estudo estatístico feito nos EUA, retiramos os seguintes dados que acreditamos serem úteis com o base de informações.

Veja a tabela seguinte

Material	Tempo de Observação em Hs
----------	---------------------------

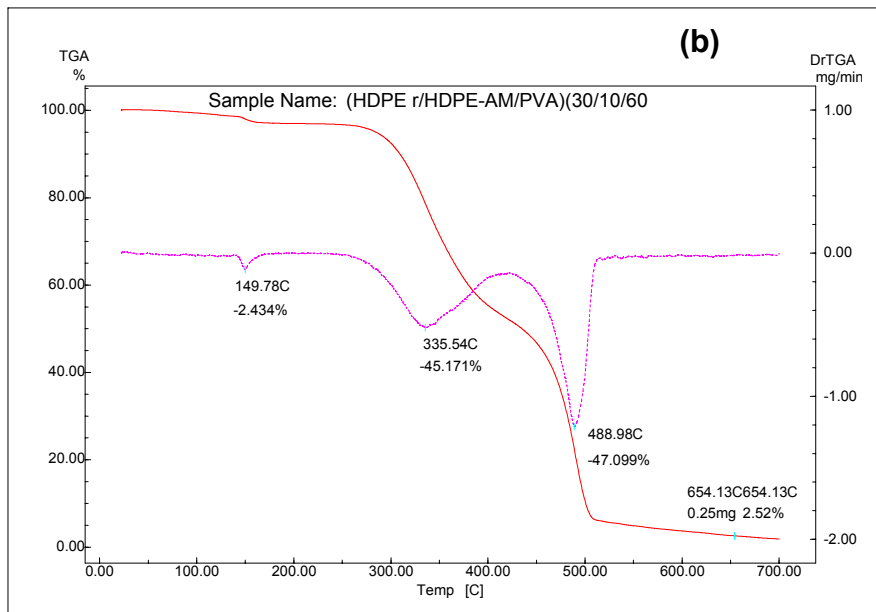
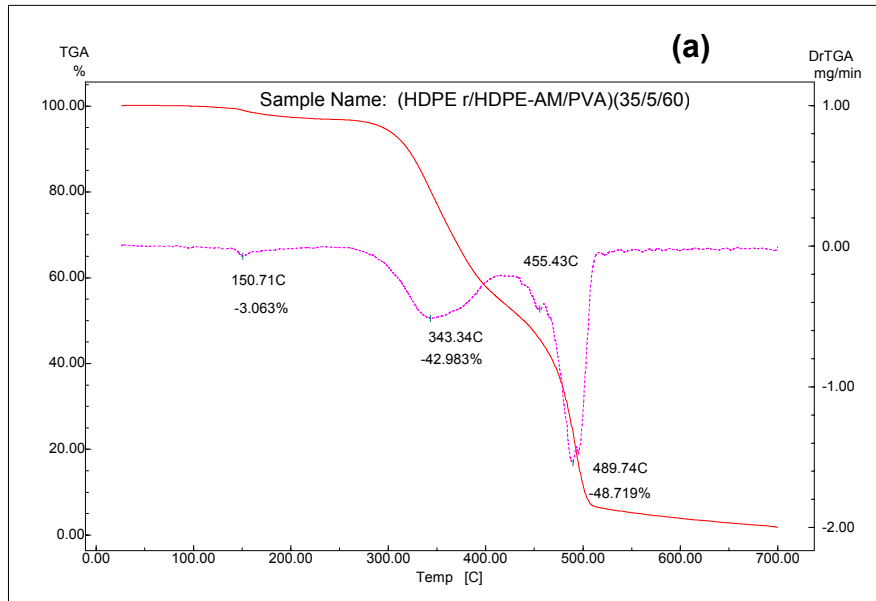
TINTAS	
Base alquídica	60hs, 90hs, 120hs, 180hs, 240hs
Acrílica Termoestável (*)	240hs, 500hs, 1000hs, 1600hs
Acrílica Termoplástica	240hs, 500hs, 750hs, 1000hs
Silicone	500hs, 1000hs, 2000hs, 3000hs
Laca Nitrocelulose	60hs, 90hs, 120hs

PLASTICOS	
PVC Rígido	500hs, 1000hs, 2000hs, 3000hs
PVC Flexível	240hs, 480hs, 720hs, 1020hs
Filme de Poliolefina (**)	120hs, 240hs, 720hs, 1020hs, 1500hs
Filme de Policarbonatos (**)	240hs, 480hs, 1020hs, 1240hs, 1500hs
Poliéster	240hs, 480hs, 720hs, 1020hs

TEXTEIS (*)	
Carpetes (Sintético)	24hs, 48hs, 60hs, 72hs
Carpetes (Natural)	24hs, 48hs, 60hs, 72hs
Móveis (Estofados) (*)	24hs, 48hs, 60hs, 72hs
Estofamento Automotivo	24hs, 48hs, 60hs

Valores Aproximados	
2.500 / 3.000 HS	05 ANOS
2.500 HS	03 ANOS
1.500 HS	02 ANOS
1.000 HS	01 ANO
500 HS	09 MESES
240 HS	06 MESES
120 HS	03 MESES

**ANEXO 3 – Termogravimetria de TGA das misturas
(HDPEr/HDPE-AM/PVA) (a)35/5/60 e (b)30/10/60**



**ANEXO 4 – Micrografia de MEV da mistura PP/PVA
com AM e glicerina**

