COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE RESÍDUOS DE MADEIRA-PVA MODIFICADO POR ANIDRIDO FTÁLICO

SALETE KIYOKA OZAKI

Tese apresentada à Área Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

8-2-001579

USP/IFSC/SBI

São Carlos 2004

Ozaki, Salete Kiyoka

"Compósitos biodegradáveis de resíduos de madeira-PVA modificado por anidrido ftálico" / Salete Kiyoka Ozaki – São Carlos, 2004

Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2004 – páginas: 187 Área: Ciência e Engenharia de Materiais Orientador: Dr. Milton Ferreira de Souza

1. Poli (álcool vinílico). 2. Biodegradação. 3. Fungos da podridão mole.

1. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE SALETE KIYOKA OZAKI APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 02-04-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza (Orientador e Presidente) - IFSC/USP

ion '

Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei - UNICAMP

leidredt

Profa. Dra. Mara Zeni Andrade - UCS

Prof. Dr. Antonio Aprígio da Silva Curvelo – IQSC/USP

Prof. Dr. Carlito Calil Júnior - EESC/USP

USP - Educação para o Brasil

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

À minha dedicada família, pelo amor e compreensão sempre.

Agradecimentos

Ao professor Dr. Milton Ferreira de Souza, orientador incansável, pela experiência, paciência, amizade e apoio incondicional nas horas difíceis.

À Universidade de São Paulo (USP), ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) e especialmente ao Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica (CePOF) pela disponibilização de equipamentos, pessoal técnico e instalações.

Aos professores Dr. Yuji Imamura e Hiroyuki Yano (Wood Research Institute, Kyoto University – Japão) pelo espírito abnegado na cooperação deste trabalho.

À CAPES, através do Programa Institucional de Capacitação de Docentes e Técnicos - PICDT e à Fundação Universidade Federal de Mato Grosso (FUFMT), Departamento de Química, pelo financiamento deste trabalho na forma da autorização para afastamento para qualificação profissional.

A Secretaria de Educação do Estado de Mato Grosso, pela autorização para afastamento para qualificação profissional.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) nas pessoas dos professores Dr. Vítor Sordi e Dr. Elias Hage Jr., pela disponibilização de equipamentos e do técnico José Luiz, do Laboratório de Ensaios Mecânicos.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), Agrupamento Preservação de Madeiras, Laboratório de Micologia, em especial à bióloga Maria Beatriz Bacelar Monteiro, aos técnicos Vera Donnangelo e Reginaldo R. Oliveira e à estagiária Tatiane F. Oliveira, pelo profícuo aprendizado no isolamento e identificação de fungos. À técnica Eloísa Pozzi Gianoti, do Laboratório de Processos Biológicos, do Departamento de Hidráulica e Saneamento, EESC, pelo auxílio no preparo de amostras biológicas para observação no microscópio eletrônico.

Aos técnicos do Instituto de Física de São Carlos e do Instituto de Química de São Carlos, especialmente ao Dr. Lino Misoguti do Laboratório de Óptica Não-Linear, Dr. Gallo do MEV, Carlos do MEV (Química), Geraldo e Inês, do Laboratório de Cerâmica e Crescimento de Cristais, pela colaboração de inestimável valor, sem a qual esta tese não se concretizaria.

Aos colegas do Laboratório de Madeiras e Estruturas de Madeiras: Fátima, Cristiane, Fabrício e Juliano, pela colaboração no uso da prensa hidráulica.

À EMBRAPA, na pessoa do Dr. Luiz Henrique C. Mattoso, pela autorização para uso da prensa, e às pós-graduandas Elisângela Corradini, Ana Carolina Dall'Antonia e Maria Alice no manuseio da mesma.

Aos colegas de agradável convivência no laboratório de Ciência dos Materiais, pela paciência, amizade desinteressada, discussões valiosas: Dr. Jean Claude M'Peko, Washington L. E. Magalhães, Paulo dos Santos Batista, Wellington M. Kanno, Marcos César Persegil, Hebert Luís Rosseto, Thiago P. Melo, Fernando Yamamoto Paz, Vinícius Giacometti Ramos, Camila Neves Lange, Renato R. Silva, Juliana N. Yamada, Aurélio Menegon, Leandro Fernandes, Fernando Tentoni Dias, Deusdedit Spavieri Jr., Márcio G. Sabino, Cosmo R. Roncon.

À amiga Cristina Kurachi, por compartilhar despesas e alegrias.

Aos amigos de todos os momentos. Aqui não citarei nomes para não correr o risco de cometer o imperdoável erro do esquecimento de alguém.

ÍNDICE

i

I	ÍND	ICE		i
11	LIST	TA DE F	IGURAS	iv
	LIST		ABELAS	x
IV	LIST	TA DE A	BREVIAÇÕES	xii
V	RES	SUMO		xiiv
VI	ABS	TRACT		xvi
1.0	INTI	roduç	ÃO	01
	1.1	Objetiv	os	03
2.0	RE\	/ISÃO E	A LITERATURA	06
	2.1	Bioma	ssa residual	06
		2.1.1	Resíduos da indústria madeireira	07
		2.1.2	Interação entre a madeira e os polímeros sintéticos	09
		2.1.3	Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras Naturais	09
		2.1.4	Compósitos inteiramente biodegradáveis	12
	2.2	Políme	ros	12
		2.2.1	Polímeros Biodegradáveis	14
		222	O poli (álcool vinílico) [P\/A]	23
		£.4.£	2 2 2 1 Possíveis mecanismos de degradação do PVA	4 1
			2.2.2.2 Modificação do PVA	42
	2.3 Degradação de materiais			45
		2.3.1	Microorganismos capazes de degradar materiais poliméricos e lignocelulósicos	46
			2.3.1.1 Bactérias	46

		2.3.1.2 Fundos	47
		2 3 1 2 1Fundos emboloradores e manchadores	48
		2 4 1 2 2 Fundos apodrecedores	51
		2.4.1.3 Fatores que interferem no processo de deterioração por fungos	54
3.0	MOD	IFICAÇÃO DO PVA	56
	3.1	Tempo de gelificação	56
		3.1.1 Materiais e Métodos	57
	3.2	Calorimetria exploratória diferencial	58
	3.3	Análises termomecânicas dinâmicas	63
		3.3.1 Materiais e Métodos	67
4.0	СОМ	PÓSITO MADEIRA/PVA	80
	4.1	Processamento do compósito madeira-PVA	80
		4.1.1 Preparo da farinha de madeira	81
	4.2	Planejamento fatorial	81
	4.3	Ensaios mecânicos	92
	4.4	Teste de durabilidade	9 4
	4.5	Espectroscopia de infravermelho	99
	4.6	DSC	108
	4.7	Análise termogravimétrica – TG	109
	4.8	Solubilidade dos compósitos	110
5.0	BIOD	DEGRADABILIDADE DOS COMPÓSITOS MADEIRA/PVA	113

	5.1	Experimental	113
	5.2	Ensaios mecânicos ao longo do ensaio de biodegradação	121
	5.3	Microscopia eletrônica de varredura	124
	5.4	Espectroscopia de infravermelho	141
	5.5	Isolamento e identificação dos fungos	143
6.0	RES	SULTADOS E DISCUSSÃO	157
	6.1	Modificação do PVA	157
	6.2	Compósitos madeira-PVA	158
	6.3	Ensaio de biodegradação	161
	6.4	Relação entre a estrutura dos compósitos e as propriedades mecânicas	164
	6.5	Relação entre a estrutura dos compósitos e a biodegradabilidade	168
	6.6	Relação entre a as propriedades mecânicas e a biodegradabilidade	169
7.0	CON	ICLUSÕES	172
8.0	REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	176
	GLC	SSÁRIO	186

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Etapas da obtenção do PVA a partir do acetato de vinila	23
Figura 2.2	Comportamento das interações intra e intermoleculares, resistência à tensão, solubilidade e viscosidade, de acordo com o aumento ou diminuição da massa	29
F3gura 2.3	Alcoxilação do PVA com CH₃SOCH₂Na e posteriormente substituição do Na por grupos alquilsulfonatos	33
Figura 2.4	Reações de acetalização do PVA	35
Figura 2.5	Reação do PVA com BrCN	36
Figura 2.6	Reação de esterificação do PVA pelo anidrido ftálico	44
Figura 2.7	Reação de esterificação da celulose pelo anidrido ftálico	45
Figura 3.1	Principais eventos térmicos verificados para os polímeros	58
Figura 3.2	Termogramas do AF e PVA, sólidos	60
Figura 3.3	Termograma do sistema AF/PVA, sem iniciador	60
Figura 3.4	Termograma do sistema AF/PVA, com iniciador CA	61
Figura 3.5	Termograma do sistema AF/PVA, com iniciador DEAP	62
Figura 3.6	Termograma do sistema AF/PVA, com iniciador DMAP	62
Figura 3.7	Relação entre Módulo de Perda (GPa) e a temperatura do papel de filtro seco em estufa a 105 °C por 8 horas	68
Figura 3.8	Relação entre Módulo de Perda (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%), seco em estufa a 105 °C por 8 horas	68
Figura 3.9	Relação entre Módulo de Perda (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%), seco em estufa a 180 °C por 2horas	70
Figura 3.10	Relação entre Módulo de Perda (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%), seco em estufa a 200 °C por 2 horas	70

Figura 3.11	Relação entre Módulo de Perda (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com PVA (5%), seco em estufa a 105 °C por 8 horas	71
Figura 3.12	Relação entre Módulo de Perda (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com PVA (5%), seco em estufa a 180 °C por 2 horas	71
Figura 3.13	Relação entre Módulo de Perda (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%) e PVA (4%), seco em estufa a 105 °C por 8 horas.	72
Figura 3.14	Relação entre Módulo de Perda (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%) e PVA (4%), seco em estufa a) 180 e b) 200 °C por 2 b	73
Figura 3.15	Relação entre Módulo de Perda (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%) , PVA (4%) e CA, seco em estufa a 105 °C por 8 horas.	73
Figura 3.16	Relação entre Módulo de Perda (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%), PVA (4%) e DEAP, seco em estufa a 105 °C por 8 horas.	74
Figura 3.17	Comparação entre E" (GPa) do papel de filtro impregnado com PVA (4%) com os sistemas (AF/PVA) com e sem iniciador, seco a 180 °C por 2 horas. Freq. 1 Hz	74
Figura 3.18	Comparação entre E" (GPa) do papel de filtro impregnado com PVA (4%) com os sistemas (AF /PVA) com e sem iniciador, seco a 180 °C por 2 horas. Freq. 33 Hz.	75
Figura 3.19	Comparação entre E" (GPa) do papel de filtro impregnado com PVA (4%) com os sistemas (AF /PVA) com e sem iniciador, seco a 200 °C por 2 horas. Freq. 1 Hz	76
Figura 3.20	Comparação entre E" (GPa) do papel de filtro impregnado com PVA (4%) com os sistemas (AF /PVA) com iniciador, seco a 170 °C por 2 horas. Freq. a)1 Hz; b) 33 Hz.	77
Figura 3.21	Relação entre temperatura de cura e ganho percentual em massa	78
Figura 3.22	Relação entre temperatura de cura e perda percentual em massa	78
Figura 4.1	Efeito da temperatura de prensagem sobre o MOR	88
Figura 4.2	Aparência visual dos compósitos farinha de madeira-PVA prensados a quente (180 °C e 50 MPa) por 20 minutos	92
Figura 4.3	Fotomicrografias (MEV) dos compósitos antes do teste de durabilidade	95

V

Figura 4.4	Fotomicrografias (MEV) dos compósitos após o teste de durabilidade	96
Figura 4.5	Fotomicrografias (MEV) do compósito A antes e após o teste de durabilidade.	96
Figura 4.6	Relação entre a variação da densidade (%) e a porporção molar (Cel+PVA)/AF	97
Figura 4.7	Módulo de elasticidade dos compósitos antes e após o teste de durabilidade	98
Figura 4.8	Módulo de ruptura dos compósitos antes e após o teste de durabilidade	98
Figura 4.9	Espectros de FTIR da farinha de madeira, poli (álcool vinílico) PVA e anidrido ftálico (AF), obtidos pela técnica do KBr	102
Figura 4.10	Espectros de FTIR do PVA reagido com farinha de madeira, PVA reagido com AF, e da farinha de madeira com AF	103
Figura 4.11	Espectros de FTIR dos compósitos madeira-PVA	104
Figura 4.12	Produto da reação do AF com o PVA	105
Figura 4.13	Produto da reação do AF com o PVA cortado para a espectroscopia de infravermelho	106
Figura 4.14	Produto da reação do AF com a farinha de madeira, antes da prensagem	106
Figura 4.15	Produto da reação do AF com a farinha de madeira, após o teste de durabilidade	107
Figura 4.16	Produto da reação do PVA com a farinha de madeira, após o teste de durabilidade	107
Figura 4.17	Termogramas de DSC dos compósitos madeira-PVA	109
Figura 4.18	Termogramas de TG dos compósitos madeira-PVA	110
Figura 4.19	Compósito A após o teste de solubilidade em DMF	112
Figura 4.20	Compósito D após o teste de solubilidade em DMF	112
Figura 4.21	Compósito F após o teste de solubilidade em DMF	112
Figura 5.1	Soterramento dos corpos-de-prova nos frascos-testes	114

Figura 5.2	Frascos contendo os corpos-de-prova a 20 mm de profundidade, em solo de jardim ativo	115
Figura 5.3	Compósitos retirados com 15 dias de ensaio de biodegradação	116
Figura 5.4	Compósitos retirados com 120 dias de ensaio de biodegradação	117
Figura 5.5	Compósitos retirados com 180 dias de ensaio de biodegradação	117
Figura 5.6	Imagem de frutificação de Chaetomium sp. no compósito A, obtida através de esteremicroscópio	118
Figura 5.7	Imagem de frutificação de <i>Chaetomium sp.</i> no compósito B, obtida através de estereomicroscópio	118
Figura 5.8	Imagem de frutificação de Chaetomium sp. e Penicillium sp. no compósito G, obtida através de estereomicroscópio	119
Figura 5.9	Imagem de frutificação de <i>Chaetomium sp.</i> na testemunha <i>Eucalyptus grandis,</i> obtida através de estereomicroscópio	119
Figura 5.10	Perda percentual em massa dos compósitos e das referências ao término do ensaio de biodegradação	121
Figura 5.11	Módulo de Elasticidade (MOE) dos compósitos ao longo do ensaio de biodegradação	123
Figura 5.12	Módulo de Ruptura (MOR) dos compósitos ao longo do ensaio de biodegradação	123
Figura 5.13	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos B, C, D, E, F e G, retirados com 15 dias	124
Figura 5.14	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas do compósito A, retirado com 15 dias	125
Figura 5.15	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas das referências retiradas com 15 dias	125
Figura 5.16	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos B, C, D e E, retirados com 30 dias	126
Figura 5.17	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos A, F e G, retirados com 30 dias	127
Figura 5.18	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos C e E, retirados com 60 dias	129

Figura 5.19	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos D, F, G, A e da referência <i>Pinus sp</i> ., retirados com 60 dias	130
Figura 5.20	Fotomicrografias (MEV) de superfícies não-fraturadas das referências, retirados com 60 dias	131
Figura 5.21	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos retirados com 90 dias	132
Figura 5.22	Fotomicrografias (MEV) de superfícies não-fraturadas das referências retiradas com 90 dias	133
Figura 5.23	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos retirados com 120 dias	135
Figura 5.24	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos D e E, com e sem tratamento, retirados com 120 dias	136
Figura 5.25	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos C e D, com e sem tratamento, retirados com 120 dias	137
Figura 5.26	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos B e C, e das referências, com e sem tratamento, retirados com 120 dias	138
Figura 5.27	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas do compósito A retirado com 180 dias	139
Figura 5.28	Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas do compósito F retirado com 180 dias	139
Figura 5.29	Fotomicrografias (MEV) de superfícies não-fraturadas das referências retiradas com 180 dias	140
Figura 5.30	Espectros de infravermelho dos compósitos retirados com 90 dias do ensaio de biodegradação.	142
Figura 5.31	Espectros de infravermelho dos compósitos retirados com 180 dias do ensaio de biodegradação	142
Figura 5.32	Placas-mãe contendo os corpos-de-prova nos meios de cultura (a) malte-agar e (b) celulose-agar	144
Figura 5.33	Imagens de <i>Chaetomium sp.</i> obtidas através microscópio óptico, verificado no compósito B, meio celulose, lote II	149
Figura 5.34	Imagens de <i>Trichoderma sp.</i> obtidas através de microscópio óptico.	151
Figura 5.35	Imagens de <i>Penicillium sp.</i> obtidas através microscópio óptico	153

Figura 5.36	Imagens de microscópio óptico de algumas estruturas do Botryotrichum sp., verificado no compósito B	154
Figura 5.37	Imagens de microscópio óptico de algumas estruturas do Botryotrichum sp,, verificado no compósito A	155
Figura 5.38	Imagens de microscópio óptico de algumas estruturas do <i>Humicola sp</i> ,, verificado no compósito D	156
Figura 6.1	Modelo das interações entre as fibras de celulose e a matriz de PVA	160
Figura 6.2	Relação entre os valores de MOE e MOR e a proporção molar (Cel+PVA)/AF dos compósitos, antes do teste de durabilidade	164
Figura 6.3	Relação entre os valores de MOE e MOR e a proporção molar (Cel+PVA)/AF dos compósitos, após o teste de durabilidade	165
Figura 6.4	Relação entre a variação de densidade (%) e a proporção molar AF/PVA dos compósitos submetidos ao teste de durabilidade	166
Figura 6.5	Relação entre os valores de MOE e MOR e a proporção molar AF/PVA dos compósitos antes da submissão ao ensaio de biodegradação	167
Figura 6.6	Relação entre os valores de MOE e MOR e a proporção molar AF/PVA dos compósitos após submissão ao ensaio de biodegradação	168
Figura 6.7	Relação entre a perda de massa (%) e a proporção molar AF/PVA dos compósitos após submissão ao ensaio de biodegradação	169
Figura 6.8	Relação entre as variações no MOE e MOR e a perda percentual em massa.	170
Figura 6.9	Relação entre a variação de densidade no teste de durabilidade e a perda percentual de massa após o ensaio de biodegradação	171

ix

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Polímeros biodegradáveis	16
Tabela 2.2	Principais propriedades do PVA	25
Tabela 2.3	Especificações do PVA parcialmente hidrolisado	27
Tabela 3.1	Tempo de gelificação (minutos) dos sistemas AF/PVA utilizando diversos iniciadores	57
Tabela 4.1	Planejamento fatorial 3 ³ para os compósitos produzidos a partir de reagentes no estado sólido	84
Tabela 4.2	Planejamento fatorial 3 ³ para os compósitos produzidos a partir de soluções	86
Tabela 4.3	Efeitos e desvio padrão calculados para o planejamento fatorial 3 ³ para a produção dos compósitos	87
Tabela 4.4	Planejamento fatorial 2 ³ para avaliar a influência da pressão de prensagem e da concentração do iniciador sobre o MOR e o MOE	89
Tabela 4.5	Efeitos e desvio padrão calculados para o planejamento fatorial 2 ³ para a produção dos compósitos	89
Tabela 4.6	Proporção molar dos compósitos	91
Tabela 4.7	Densidade dos compósitos madeira-PVA antes e após o teste de durabilidade	95

Tabela 4.8	Absorções características no infravermelho	101
Tabela 4.9	Solubilidade dos compósitos de farinha de madeira-PVA modificado por anidrido ftálico	111
Tabela 5.1	Cronograma do ensaio de biodegradação por soterramento	114
Tabela 5.2	Perda percentual (em massa) dos compósitos e das referências, no ensaio de biodegradação	120
Tabela 5.3	Resumo dos fungos isolados e identificados em três lotes do ensaio de biodegradação	146
Tabela 6.1	Perda de massa (%) e MOR após o ensaio de biodegradação (em ordem crescente) e a ordem crescente da proporção AF/PVA dos compósitos	161

LISTA DE ABREVIAÇÕES

- AF Anidrido ftálico
- CA Ácido cítrico
- Cel Farinha de madeira de Sugi (Criptomeria japonica)
- DEAP 2,2-Dietóxiacetofenona
- DMAP 4- (N,N-Dimetilaminopiridina)
- DMF Dimetilformamida
- DMSO Dimetilsulfóxido
- DMTA Análise termomecânica dinâmica (do inglês: Dynamic Mechanical Thermal Analysis)
- DSC Calorimetria exploratória diferencial (do inglês: Differential Scanning Calorimetry
- E' Módulo de armazenamento
- E" Módulo de perda
- E* Módulo de Young dinâmico
- FTIR Análise espectroscópica na região do infravermelho, utilizando transformada de Fourier.
- GA Glutaraldeído
- GMA Glicidilmetacrilato
- IAP Instituto Ambiental do Paraná
- IR (do inglês: infrared) infravermelho
- HDPE (do inglês: High Density Poly Ethylene) Polietileno de alta densidade
- HDMS Hexametildisilizano
- LDPE (do inglês: Low Density Poly Ethylene) Polietileno de baixa densidade
- MDF (do inglês: Medium Density Fiberboard) Placas de fibras de densidade média
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- MOE Módulo de elasticidade (do inglês: Modulus of elasticity)
- MOR Módulo de ruptura (do inglês: Modulus of rupture)
- Mp Ponto de fusão (do inglês: Melting point)
- Mw Massa molecular (do inglês: Molecular weight)
- NMP N-metilpirrolidona

IFSC-USP SERVICO DE BIBLIOTECA

- OSB Placas de partículas orientadas (do inglês: Oriented Strand Board)
- PCL Poli (caprolactona)
- PE Polietileno
- PGA Poli (ácido glicólico)
- PHA Poli (hidróxi alcanoato)
- PHB Poli (hidróxi butirato)
- PHBV Poli (hidróxi butirato-co-valerato)
- PLA Poli (ácido lático)
- PMDI Difenilmetano diisocianato
- PP Polipropileno
- PSF Ponto de saturação das fibras
- PU Poliuretano
- PVA Poli (álcool vinílico)
- PVAc Poli (acetato de vinila)
- PVB Poli (vinil butiral)
- PVC Poli (cloreto de vinila)
- PVP Poli (vinil pirrolidona)
- Tg Temperatura de transição vítrea
- TG Termogravimetria ou Análise termogravimétrica
- Tf Temperatura de fusão
- UF Uréia-formaldeído

RESUMO

Os polímeros sintéticos compõem cerca de 20% do lixo urbano no Brasil. Além da não biodegradabilidade, formam uma camada impermeabilizante que impede a passagem de líquidos e gases originados no apodrecimento dos detritos, retardando a estabilização da matéria orgânica. A exploração da madeira produz uma grande quantidade de rejeitos que não são inteiramente aproveitados para gerar energia ou outros produtos, e acarreta sérios problemas ambientais. A finalidade deste trabalho é a produção de compósitos biodegradáveis reunindo rejeitos de madeira e um polímero biodegradável - o poli (álcool vinílico) [PVA]. Para facilitar a degradação do PVA, este foi modificado por anidrido ftálico (AF). A modificação foi estudada através de tempo de gelatinização, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termomecânica dinâmica (DMTA). Resíduos da madeira Sugi (Criptomeria japonica) foram refinados até a obtenção de uma farinha com partículas menores que 63 μ m. Esta farinha foi adicionada ao meio de reação AF/PVA. As proporções de AF e PVA, bem como os parâmetros utilizados na prensagem foram determinados segundo um planejamento estatístico fatorial. Os compósitos foram moldados a quente (180 °C e 50MPa). Variando-se a proporção AF/PVA, compósitos com valores de módulo de elasticidade (MOE) de ~10 GPa e módulo de ruptura (MOR) de ~90 MPa na flexão foram obtidos. Os valores são inferiores aos apresentados pelo polímero puro, seco e sem plasticizante (acima de 152 MPa), porém superiores às placas de madeira reconstituída de MDF e OSB, disponíveis comercialmente, que apresentam valores de

xiv

MOR em torno de 49 MPa. A degradação por microorganismos foi avaliada pelo ensaio de soterramento utilizando uma adaptação do método para avaliar a resistência de materiais lignocelulósicos aos fungos da podridão mole (Publicação IPT No. 1157 D5). Os fungos da podridão mole que ocorreram naturalmente nos compósitos foram isolados e identificados segundo a técnica do microcultivo. O gênero mais frequente foi o celulolítico Trichoderma spp. e o mais degradador foi o Chaetomium spp. As mudanças na estrutura e na morfologia dos compósitos foram estudadas através de espectroscopia de infravermelho (IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As perdas de massa e das propriedades mecânicas foram monitoradas em intervalos pré-Compósitos com altas concentrações de AF apresentaram estabelecidos. biodegradabilidades superiores à da madeira maciça de Pinus sp. e levemente inferiores à da madeira de Eucalyptus grandis, utilizadas como referências. A biodegradabilidade se deve à facilidade dos grupos ésteres, dos ftalatos de PVA e de celulose, de serem hidrolizados e de regenerar o ácido ftálico. Mesmo sob hidrólise enzimática, a estrutura PVA-AF-celulose, que forma ligações cruzadas entre microfibrilas de celulose, não se desintegra, conservando as propriedades mecânicas por muito tempo. Estas se mantêm superiores, ao término de 180 dias de exposição, às da madeira maciça de Sugi antes de entrar no processo de biodegradação. Uma correlação entre a estrutura, as propriedades físicas e mecânicas, e a taxa de biodegradação dos compósitos de rejeitos de madeira-PVA foi estabelecida.

ABSTRACT

Synthetic polymers constitute around 20% of urban solid waste in Brazil. Besides being non-biodegradable, they form an impermeable barrier that prevents the liberation of liquids and gas originated in the waste deterioration, retarding organic matter stabilization. The wood industry produces large amounts of waste wood which is not entirely utilized to produce energy or other products, and it brings several environmental problems. The aim of this study is the production of an environmentally friendly woodbased product composed of waste wood and poly (vinyl alcohol) [PVA]. PVA is the most widely produced water soluble and biodegradable synthetic polymer worldwide. However, PVA degradation in aqueous and soil environments has proved to be quite slow under unadapted conditions. To accelerate its degradation, the PVA has been modified by phthalic anhydride (AF). These modifications have been studied by means of gelation time, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and (Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). Sugi (Criptomeria japonica) flour (particles size < 63 µm) has been obtained by milling waste samples. Wood flour has been added into AF/PVA reaction medium. AF and PVA ratios and pressing conditions have been set by factorial design. The final pressing temperature and pressure have been set as 180 °C and 50MPa respectively. Varying AF/PVA ratios, composites presenting modulus of elasticity (MOE) values of ~10GPa and modulus of rupture (MOR) of ~90 MPa have been obtained. The MOR values are lower than that presented by the pure, dry, no plasticized PVA (higher than 152 MPa), but they are higher than commercial MDF

xvi

(medium density fiberboard) and OSB (oriented strand board) of around 49 MPa. Degradation by microorganisms has been performed by soil burial test (method adapted from IPT Edition No. 1157 D5). Naturally occurring soft rot fungi have been isolated and identified according to micro cultivation techniques. Most frequent genus has been the cellulolytic *Trichoderma spp*. and most degrader has been *Chaetomium spp*. Changes in the composites microstructures and morphology throughout the biodegradation process have been studied by IR and SEM and decreasing in the mechanical properties monitored. The weight loss shown by composites with high AF concentration has been higher than the softwood *Pinus sp*. and comparable to the hardwood Eucalyptus grandis, utilized as witnesses. Even under enzymatic hydrolysis, the PVA-AF-cellulose structure has been only slightly broken, preserving considerable mechanical properties that remain superior to solid Sugi before entering any biodegradation process, even after 180 days of exposure. A correlation has been the structure, physical and mechanical properties and biodegradation rate of waste wood-PVA composites.

xvii

1 INTRODUÇÃO

O amadurecimento da consciência ecológica e o aumento da pressão social por mais qualidade de vida, a nível global, tem norteado a transformação da indústria dos bens descartáveis para os reutilizáveis, recicláveis e biodegradáveis. Este esforço pode ser sentido na classificação, em graus de reciclabilidade, dado a polímeros sintéticos como o polietileno (PE) e polipropileno (PP), que têm atingido maiores proporções em matéria de reciclagem. O poli (cloreto de vinila) [PVC], as resinas epoxídicas e as poliuretanas (PU) aparecem em menor escala. No entanto, a falta de educação da grande maioria da população, que não atenta para a reutilização e para a reciclagem, e ainda descarta as embalagens de polímeros sintéticos sujos de gorduras e outros detritos, tem acarretado o acúmulo de material sólido no meio ambiente e provocado diversos problemas ecológicos.

As fibras de madeiras como *Pinus sp.* (~3 mm) ou *Eucalyptus sp.* (~1 mm), vêm sendo empregadas na fabricação de MDF - placas de fibras de densidade média (0.6 – 0.8 g/cm³) - utilizando resinas como a uréia-formaldeído (UF) e difenilmetano diisocianato (PMDI). Fibras mais longas como as do bambu, sisal, juta, cânhamo e rami, têm sido usadas como reforço de compósitos de matriz polimérica,

substituindo as fibras de vidro, grafite, kevlar e outras fibras sintéticas, com o objetivo de baixar os custos de produção e torná-los ambientalmente mais amigáveis. O uso de fibras naturais apresenta vantagens como não serem abrasivas aos equipamentos (em comparação às minerais), não produzirem resíduos tóxicos se incinerados, serem isolantes térmicos e acústicos naturais. Algumas montadoras de automóveis estão utilizando fibras de coco nos bancos, aliando as vantagens de leveza e desempenho. A isto soma-se a geração de renda para uma grande parcela da população de países subdesenvolvidos que tem no extrativismo sua principal fonte de renda.

A diminuição do montante de resíduos sólidos, como rejeitos de madeira, ao lado da reciclagem e utilização de polímeros biodegradáveis, são alternativas concretas para a diminuição do acúmulo de lixo em nosso planeta.

A utilização do pó de madeira, geralmente resíduo da indústria madeireira, com percentuais variando de 30 a 70%, para a produção dos chamados compósitos de madeira, em aplicações onde não há o requerimento de propriedades mecânicas extraordinárias, é conhecido há décadas. O problema do emprego de polímeros nãobiodegradáveis é que ao término de sua vida útil, sendo um compósito não biodegradável, também permanecerá por longo tempo no meio ambiente. O PVA [poli (álcool vinílico)] é um polímero sintético, solúvel em água, biodegradável e biocompatível. E, embora seja apontado como sendo completamente biodegradável, sua taxa de biodegradação é muito lenta para fins práticos (Pritchard, 1970; Bloembergen *et al.*,1994). Este trabalho visa a obtenção de um compósito de propriedades mecânicas e biodegradabilidade superiores à da madeira maciça, utilizando resíduo de madeira, finamente dividido, em composição com um polímero biodegradável em sua essência. Resíduo de Sugi (*Criptomeria japonica*),

transformado em farinha de madeira, foi empregado em diferentes composições com o poli (álcool vinílico) [PVA]. Para melhorar as propriedades de biodegradação do compósito final, o PVA foi modificado pelo anidrido ftálico (AF).

O trabalho foi dividido em 4 etapas:

1. Modificação do PVA -

Objetivos

- A. Estudar a modificação do PVA pelo AF;
- B. Estudar o comportamento térmico e mecânico do sistema PVA-AF-celulose.

Métodos como o tempo de gelificação, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise termomecânica dinâmica (DMTA), foram empregados para determinar meios eficientes e não agressivos para a reação de esterificação, a necessidade ou não da utilização de iniciador, a proporção dos reagentes e as condições de reação.

2. Produção dos compósitos moldados de pó de madeira/PVA -

Objetivos

- A. produzir um compósito moldável, baseado em farinha de madeira e PVA modificado pelo AF;
- B. determinar as propriedades mecânicas de compósitos com diferentes proporções de AF e PVA;
- C. avaliar o efeito da estrutura dos compósitos sobre as propriedades mecânicas.

O planejamento estatístico fatorial foi empregado para determinar a composição mais eficiente, isto é, a proporção entre a farinha de madeira, o anidrido ftálico e o poli (álcool vinílico); as condições de prensagem: a temperatura, a pressão e o tempo de reação; a dimensão das partículas da madeira; o processo de homogeneização e o programa de secagem. Os compósitos produzidos foram submetidos ao estudo das propriedades mecânicas (ASTM D790-96A) e de durabilidade (JIS A 5908, 1994) segundo padrões internacionais. Variações na morfologia devido ao teste de durabilidade foram monitoradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Modificações na estrutura foram estudadas por espectroscopia de infravermelho (IR). A estabilidade dos compósitos também foi estudada.

3. Testes de biodegradabilidade -

Objetivos

- A. Estudar a biodegradabilidade dos compósitos à base de madeira e PVA em ambiente natural, identificar a microflora de fungos filamentosos presente no processo, e comparar os resultados com as espécies de madeira maciça utilizadas como testemunhas;
- B. Monitorar as variações morfológicas, estruturais e de propriedades mecânicas dos compósitos.

O ensaio de biodegradação foi conduzido de acordo com uma adaptação do método utilizado para avaliar a resistência de madeiras e outros materiais lignocelulósicos aos fungos da podridão mole (Publicação IPT No. 1157 D5 – Ensaio

Acelerado de Laboratório para Determinação de Eficiência de Preservativos contra Fungos da Podridão Mole); o monitoramento das mudanças na morfologia dos compósitos foi realizada através de MEV; as variações na estrutura foram registradas por espectroscopia de infravermelho; as variações nas propriedades mecânicas foram monitoradas por ensaios mecânicos e o isolamento e identificação dos fungos degradadores que se desenvolvem naturalmente nos compósitos foram realizados segundo a técnica do microcultivo (Brazolin, 1997).

4. Discussão dos resultados -

Objetivos

- A. Estabelecer relações entre a estrutura dos compósitos, as propriedades mecânicas e a biodegradabilidade;
- B. avaliar o efeito da estrutura dos compósitos sobre as propriedades mecânicas e a taxa de biodegradabilidade.

A proporção entre AF e PVA é um dos fatores que mais influenciaram a durabilidade e a biodegradabilidade do compósito. Os compósitos com as maiores proporções AF/PVA são os que apresentam menor variação de densidade, melhores propriedades mecânicas e maior biodegradabilidade.

Os compósitos madeira-PVA apresentaram biodegradabilidade equivalente ao *Pinus sp.* e superiores ao *Eucalyptus grandis*, e propriedades mecânicas superiores às de muitas madeiras de rápido crescimento antes de entrar no processo de biodegradação. Com isso, podem ser indicados para inúmeras aplicações, incluindo o revestimento de paredes e portas, e de interiores de veículos, móveis, diversos produtos moldáveis de uso geral, bem como para fins estruturais.

2 Revisão da Literatura

2.1 Biomassa residual

A industria madeireira e a agroindústria produz uma grande quantidade de rejeitos. Rejeitos estes que são na maioria dos casos apenas aproveitados como combustíveis para fornos, ou simplesmente queimados, sem nenhum mecanismo de agregação de valor. E ainda acarretam problemas para o meio ambiente. Descobrir aplicações mais eficientes para os recursos naturais é desejável para que, de um lado, o impacto negativo causado por este tipo de atividade seja minimizado e, por outro, que a exploração destes recursos seja controlada (Youngquist & Hamilton, 1999).

Alguns países da Europa e os Estados Unidos concentram esforços no sentido de produzir sacos plásticos, principalmente para descarte de lixo, a partir da biomassa, devido aos resíduos da agricultura serem disponíveis em grandes quantidades a um custo relativamente baixo (Chiellini *et al.*, 1999;Chiellini *et al.*, 2001; Vaz *et al.*, 2003; Hepworth & Bruce, 2000). Estudar aplicações mais eficientes para a biomassa residual, para partículas de diversos tamanhos e para aplicações sem um rigoroso requerimento

de espécie ou propriedade, ao lado de agregar valor a uma das matérias primas mais abundantes - a madeira, que é responsável pela existência do polímero natural mais abundante (a celulose) - minimiza os problemas ambientais causados pelo acúmulo de rejeitos, como a proliferação de fungos e insetos, e controla a exploração deste recurso, contribuindo para minimizar os efeitos da crise florestal e aumentar a fonte de renda dos trabalhadores do setor (Youngquist & Hamilton, 1999).

2.1.1 Resíduos da indústria madeireira

O setor madeireiro brasileiro prevê uma crise no setor florestal que se estenderá por cerca de dez anos. As razões para esta afirmação, segundo o IAP (Instituto Ambiental do Paraná) é que não houve incentivos fiscais como a política adotada de 1966 a 1987 que permitia a aplicação de até 16% do imposto a pagar em reflorestamento. O setor já opera em déficit, pois possui uma demanda de 450 mil hectares/ano e só está reflorestando 170 mil hectares/ano. O consumo total de madeira para todos os fins (nativa + plantada) é de 310 milhões de m3/ano, sendo que as reflorestadas só chegam a 110 milhões de m³/ano. Dados de 2002 esclarecem que do total de 4,8 milhões de hectares de florestas plantadas, as indústrias de celulose e papel e o setor siderúrgico (que utiliza o carvão vegetal) possuem 1,4 milhões de hectares cada, correspondendo a 60%. A área de painéis e outros usos detém 15%, e os reflorestamentos independentes correspondem a 25%. Se considerarmos que a indústria de celulose e papel utiliza árvores cortadas entre 6 e 7 anos, e a indústria de madeira processada mecanicamente utiliza árvores de 15 a 25 anos, o déficit se agrava. Alguns pólos de consumo já estão importando madeiras de maior diâmetro da Argentina (ABIMCI, 2003).

A exploração da madeira produz uma grande quantidade de rejeitos. Os setores envolvidos falham ao deixar resíduos na floresta e também na fábrica. No corte, 20% da árvore é deixado na floresta. Nas serrarias o aproveitamento não é superior a 50% nas atividades de desdobro de toras, e a atividade de laminação desperdiça, em média, 30%. No processo de polpação Kraft aproximadamente 50% da madeira é desperdiçada. Como resíduos consideram-se: serragem, lascas, pedaços de peças, cascas, pó, galhos, folhagem, coroas, tocos e raiz (Hakkila, 1989).

Uma cidade do porte de São Carlos, no estado de São Paulo, com uma população de aproximadamente 210.000 habitantes, que conta com cerca de 20 empresas no setor madeireiro, produz cerca de 30 toneladas de serragem por mês. Estes resíduos são geralmente usados como combustível para fornos, ou simplesmente queimados, acarretando problemas ao meio ambiente (entrevista pessoal a empresários do setor, em 25/06/03). Iniciativas como a da criação da Bolsa de Resíduos, pela Fiesp/Ciesp, no estado de São Paulo, cadastrando empresas que vendem e as que compram resíduos e estabelecendo um canal de comunicação entre ambas, deveriam ser seguidas a fim de diminuir a guantidade de rejeitos no meio ambiente, e aumentando a fonte de renda com a comercialização deste resíduo. Um dos recursos empregados para efetivar a utilização de resíduos da industria madeireira é aproveitar a propriedade de moldabilidade da madeira transformada em fino pó. Esta farinha de madeira é passível de ser moldada na forma desejada sob a ação de temperatura e pressão, sem nenhum produto químico, apresentando aparência de plástico, mas é completamente desintegrado quando mergulhado em água fervente (Yamanaka et al., 2000). A utilização de colas e adesivos para agregar as partículas de madeira e conferir maior resistência à umidade já é conhecida de longa data e comercializadas como aglomerados.

2.1.2 Interação entre a madeira e os polímeros sintéticos

Diversos recursos têm sido empregados para efetivar a utilização de resíduos da industria madeireira. Um deles é a produção de fibras para o reforco de materiais poliméricos. As primeiras fibras a serem utilizadas como reforço de materiais poliméricos foram as de madeira (Rowell et al., 1993; Simonsen et al., 1998; Glasser et al., 1999). Antes disso, a farinha de madeira já vinha sendo utilizada como carga para baixar os custos do polipropileno (PP), dos polietilenos de alta e de baixa densidade (HDPE e LDPE) e do policloreto de vinila (PVC). O MDF (placa de fibra de média densidade - do inglês, medium density fiberboard) utiliza fibras de madeira, que pode ser proveniente de móveis usados ou da construção civil, madeiras de rápido crescimento como o Pinus sp. e Eucalyptus sp., e resinas como os isocianatos ou uréja-formaldeído (UF). Contudo, a comunidade ambientalista internacional tem chamado a atenção para o destino de polímeros não degradáveis depois de sua vida útil. Se o polímero sintético não for biodegradável, os compósitos que dele resultam serão não-biodegradáveis. E com a composição com o resíduo de madeira, dificilmente se prestará à reciclagem. Porém, se o polímero for biodegradável, o compósito também terá uma boa biodegradabilidade e após sua vida útil poderá ser descartada diretamente no meio ambiente (Scott, 2000).

2.1.3 Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras têm sido utilizados para muitas aplicações industriais devido à alta resistência específica comparada aos metais. Geralmente são empregadas resinas poliméricas não-biodegradáveis e fibras como as

de vidro, de carbono, aramida, nylon, PP e outras. A maioria provém de fonte não renovável (McHenry & Stachurski, 2003; Ichazo *et al.*, 2001).

Com o aumento da demanda de materiais ecologicamente menos agressivos, e com o surgimento de legislações requerendo e responsabilizando os fabricantes quanto ao destino dos produtos após a vida útil, a pesquisa de materiais poliméricos reforçados por fibras naturais vem crescendo e se estabelecendo como alternativa para muitas aplicações onde a resistência não seja crítica como em estruturas secundárias em construção civil e na indústria automobilística.

A utilização das fibras naturais tem grande apelo devido à renovabilidade, biodegradabilidade, disponibilidade para abastecer o mercado, não são abrasivas aos equipamentos, em comparação com as fibras minerais, apresentam melhoria da performance do compósito quanto ao isolamento térmico e acústico devido à natureza oca tubular, e apresentam baixo custo. Outro aspecto a considerar é que muitas fibras são oriundas de rejeito agro-industrial. Sua utilização, além de resolver um problema ambiental, também acarreta um aumento de receita para o campo. Na Índia se produz MDF com fibras de bagaço de cana. Nos Estados Unidos são comercializados MDFs produzidos a partir de fibras da palha de milho e de sementes de girassol. No Japão utiliza-se a técnica de explosão para obter fibras longas como as do bambu para a produção de compósitos com o PP (Thwe & Liao, 2003).

Há ainda muitos problemas a serem superados para que os compósitos reforçados por fibras vegetais sejam plenamente comercializados. Para começar, existem grandes desafios com a uniformidade da produção, que depende de fatores como:

 qualidade e eficiência da produção dependem das condições naturais (origem geográfica, quantidade de chuva);

- a preparação das fibras consome muito tempo e mão-de-obra;
- a estabilidade das propriedades e dimensões dos compósitos depende das propriedades físicas inerentes às fibras naturais (comprimento, diâmetro, conteúdo de celulose, polioses e lignina);
- necessidade de vastas áreas para o cultivo dos vegetais;
- baixa densidade da fibra vegetal é desvantajosa durante o processamento pela necessidade de energia para reduzir o volume;
- aito custo do transporte;
- fraca ligação entre a matriz e a fibra.

Os compósitos com fibras naturais longas como o sisal (Li *et al.*, 2000; Joseph *et al.*, 1999), rami, juta (Gowda *et al.*, 1999; Razzera *et al.*, 2000), cânhamo, curauá (Giacomini *et al.*, 2000), kenaf (Nishino *et al.*, 2003; Rowell *et al.*, 1998), bambu (Rowell *et al.*, 1998) e outras, deverão sofrer um enorme impulso para substituir os materiais atualmente empregados devido às grandes possibilidades na fabricação de chapas não inflamáveis e com boa isolação térmica e acústica, desejável para separar o compartimento mecânico do compartimento dos passageiros em automóveis. Além disso, outros setores como a construção civil, indústria moveleira, tapeçaria, biocompósitos, nanocompósitos, papel e celulose, e energia, vêm incrementando a utilização de fibras naturais (Ichazo *et al.*, 2001; Rowell *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2000).

As fibras vegetais poderão vir a substituir a fibra de amianto (que estará proibida a partir de 2005) na fabricação de telhas de fibrocimento (Savastano Jr. *et al.*, 2000).

Estes compósitos com fibras naturais e resinas não-degradáveis não podem ser reutilizadas devido à perda das propriedades, e nem descartadas no meio ambiente.

2.1.4 Compósitos inteiramente biodegradáveis

Compósitos inteiramente degradáveis combinam polímeros biodegradáveis com fibras biodegradáveis. O amido é o polímero natural biodegradável mais estudado para a produção de compósitos inteiramente biodegradáveis. Os compósitos de amido modificado reforçados por fibras de celulose, rami, bambu, cânhamo e juta são reportados como comparáveis a alguns aços (Takagi *et al.*, 2002). Luo (2000) reporta as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos de poli (hidróxibutirato-cohidróxivalerato) [PHBV] reforçados por fibras de abacaxi. Nishino *et al.* (2003) produziram compósitos biodegradáveis de poli (ácido L-láctico) reforçados com fibras de kenaf (70% em volume).

No entanto, a aceitação dos compósitos inteiramente biodegradáveis ainda está aquém do esperado. Uma das razões é que o custo destes compósitos é de três a cinco vezes superiores às resinas mais utilizadas atualmente como o PP, PE e PVC (Netravali & Chabba, 2003).

Com o crescimento da consciência global e pressão da sociedade para o consumo de produtos biodegradáveis, a tendência ao desenvolvimento de novas tecnologias que visem o aumento da produtividade e, consequentemente, torne os preços mais competitivos e impulsionem a aceitação destes produtos vem sendo observada.

2.2 Polímeros

Os polímeros sintéticos foram desenvolvidos para atender a diversas finalidades. Está presente na quase totalidade dos utensílios de uso doméstico bem como em

peças de automóveis, tapetes, vestuário, pneus, dispositivos eletrônicos, tubulações, artigos esportivos, móveis, e outros. E apesar do constante crescimento de consumo e do conceito da praticidade proporcionada com seu surgimento, a maioria deles é derivado do petróleo e de difícil degradação por microrganismos, o que os tornam um sério problema ambiental. Os conceitos de biodegradabilidade e análise do ciclo de vida (do inglês: life cycle assesment) devem ser muito bem pesados no desenvolvimento de novos materiais. Cada vez mais as pessoas estão convencidas de que o uso de materiais de vida pós-consumo muito longa em aplicações de vida útil muito curta é um contra-senso.

Os polímeros sintéticos representam cerca de 10% de todo o lixo urbano na cidade de São Paulo (Associação Brasileira da Indústria do Plástico). Os mais estáveis são as embalagens, principalmente de comida (que são as mais difíceis de reciclar). São responsáveis por aproximadamente 7% em massa (~18% em volume) dos resíduos sólidos municipais, a maioria proveniente de embalagens. Formam uma camada impermeabilizante que impede a passagem de líquidos e gases originados no apodrecimento dos detritos, retardando a estabilização da matéria orgânica. O mercado mundial de polímeros sintéticos é da ordem de 200 milhões de toneladas/ano. Destes, 15 milhões são liberados ao meio ambiente como resíduos sólidos. Só o Japão produz 5 milhões ton/ano de lixo plástico (Chiellini et al., 2001). Estima-se que cada habitante dos Estados Unidos produza atualmente 70 kg de resíduo plástico por ano; o europeu 38 kg e o brasileiro 10 kg (Rosa & Pântano Filho, 2003). Scott (1990) prevê que nos Estados Unidos, por volta de 2015, não haverá mais áreas disponíveis para descarte de lixo. Na Comunidade Européia há legislação concernente às áreas para descarte de lixo e prevê uma redução gradativa até o ano de 2030 quando não mais haverá área disponível para descarte (Directive 1999/31/EC). As alternativas viáveis
para o não-acúmulo de resíduos sólidos se constituem na incineração e na reciclagem. No Brasil a legislação ainda não fixou prazos para deixar de praticar o descarte e a compostagem de resíduos como vêm sendo praticados até o presente, não tanto devido ao apelo ambientalista, mas porque a reciclagem tem se apresentado como alternativa econômica para os milhões de desempregados. A atividade dos catadores de lixo tem alçado o país a boas colocações no ranking das reciclagens de polímeros sintéticos e outros resíduos sólidos (principalmente o alumínio). O fenômeno dos catadores de lixo, dos recicladores e das cooperativas para comercializar resíduos e produtos reciclados é relativamente recente e já se tornou parte da cadeia produtiva de cidades de médio e grande porte. Disciplinar as atividades destes segmentos, associando os interesses econômicos e ambientais com a melhoria da qualidade de vida do povo brasileiro é o desafio deste início de milênio para governantes e a sociedade civil. Programas de incentivo à reciclagem, diminuição das tarifas na comercialização de produtos reciclados e sanções aos agentes ou ações que comprometam o equilíbrio ambiental demandam regulamentação de leis e esforços integrados entre órgãos de pesquisa, governo e sociedade civil. Ao lado disto, extensivos estudos sobre a biodegradação de plásticos têm sido efetuados com a finalidade de superar os problemas ambientais associados com o acúmulo de lixo de difícil reabsorção pelo meio ambiente.

2.2.1 Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros são ditos biodegradáveis quando podem ser degradados pela ação de microorganismos como bactérias, algas e fungos. A maioria dos polímeros

biodegradáveis foi descoberta durante as últimas décadas. Sua aplicação se dá principalmente nos campos da medicina, das embalagens de alimentos e da agricultura. Os primeiros polímeros investigados para a engenharia de órgãos e tecidos foram o poli (ácido lático) [PLA], o poli (ácido glicólico) [PGA] e seus copolímeros. Mais recentemente inúmeros outros polímeros têm sido estudados: as poliuretanas com fosfoésteres hidrolisáveis ou com (metil éster lisina) (Dahiyat et al., 1992); os poli (hidróxi alcanoatos) [PHA] (Williams et al., 1999); poli (anidridos) (Muggli et al., 1999); poli (éter anidridos) (Kim et al., 2000) e hidrogéis à base de dextran (Zhang & Chu, 2001). Todos eles contêm ligações hidrolisáveis tais como: amida, éster, uréia e uretano. Os polímeros contendo ligações flexíveis éster têm atraído particular atenção devido à eficiente biodegradabilidade e versatilidade em relação às propriedades físicas, químicas e biológicas. Os polímeros degradam-se através de vários mecanismos. A maioria degrada através de reações enzimáticas quando exposto ao meio ambiente. E muitos degradam em ambiente externo úmido ou encharcado, através de ataque microbial e bacterial (Shimao, 2001). Huang et al. (1994) discorreram sobre similaridades e diferenças entre as degradações enzimáticas e nãoenzimáticas e apontaram como similaridades o fato de ambas serem afetadas pela morfologia e outras propriedades físicas como área superficial, forma e dimensão do material polimérico. As regiões amorfas são degradadas primeiro que as cristalinas. Estas propriedades afetam a taxa de degradação do material polimérico. A hidrólise não-enzimática é facilitada pela hidrofilicidade enquanto que a enzimática e microbial depende do balanço hidrófobo/hidrófilo na estrutura polimérica. E os catalisadores enzimáticos processam com estereoespecificidade. Vaz et al. (2001) estabeleceram um modelo para a degradação de compósitos à base de amido e poli (etileno-co-vinil álcool) [EVOH]. Em outro trabalho, Vaz et al. (2003) compararam a degradação

enzimática e não-enzimática de materiais derivados de soja: não-entrecruzado, entrecruzado e com tratamento térmico. A degradação enzimática mostrou-se mais rápida nos materiais não-entrecruzados.

Um dos obstáculos para a expansão da comercialização de polímeros biodegradáveis ainda é o alto custo. Porém, com a demanda por materiais ambientalmente mais amigáveis, os investimentos na área vêm aumentando e muitos produtos já são disponíveis comercialmente. Entre os polímeros biodegradáveis naturais, aqui incluídas as que utilizam matérias-prima renováveis, estão o amido, a celulose e a quitina. Entre os sintéticos mais conhecidos estão os poliésteres: poli(ácido lático), poli(caprolactona) e poli(ácido glicólico). A tabela 2.1 lista os polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos mais conhecidos.

Polímeros Biodegradáveis					
Naturais	Sintéticos				
1. Polisacarídeos	1. Poli (amidas)				
o Amido	2. Poli (anidridos)				
o Quitina	3. Poli (amida-enaminas)				
o Pululana	4. Poli (álcool vinílico) 6. Poli (acetato de vinila)				
o Levana					
o Elsinana	7 Poliéstoros				
2. Proteínas o Colágeno/gelatina o Elastina o Proteínas de grãos	 Poli (ácido glicólico) Poli (ácido lático) Poli (caprolactona) Poli (orto ésteres) 				
3 Poliésteres	8. Poli (óxido de etileno)				
 Poli (hidróxi alcanoatos) 	9. Algumas poliuretanas				
4. Outros polímeros	10. Poli (fosfazinas)				
o Lignina o Lipídeos	11. Poli (imino carbamatos)				
 Goma laca Borracha natural 	12. Alguns poli (acrilatos)				

Tabela 2.1 - Polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos (Fonte: Netravali & Chabba, 2003).

A seguir, estão listadas as principais características destes polímeros biodegradáveis.

2.2.1a Amido

O amido é um polímero natural que ocorre largamente nas plantas e é a principal estrutura formadora dos hidrocolóides dos alimentos. Sua unidade monomérica é a α-D-glicose, o que torna sua cadeia de forma helicoidal. É uma mistura polimérica de amilose e amilopectina. A amilose é linear e cristalina, solúvel em água fervente, e possui massa molecular média da ordem de 5 X 10⁵ g/mol. Está presente em aproximadamente 20% no amido. A amilopectina está presente em maior proporção (80%), é ramificada, insolúvel em água fervente e possui massa molecular média da ordem de 1 a 4 X 10⁸ g/mol. Em plantas como a batata, o milho e o arroz, o amido é produzido em grânulos que variam em forma e composição. A fase amorfa do amido granular também é heterogênea, consistindo de amilose amorfa e regiões intercristalinas de amilopectina muito ramificadas. Pequenas quantidades de constituintes não-carbohidratos como lipídeos, fósforo e proteínas, presentes no amido nativo também contribuem para sua funcionalidade. O amido é hidrofílico e o conteúdo de umidade depende da umidade relativa do ambiente em que está estocado. Sua temperatura de transição vítrea tem forte dependência com a umidade. Não é termicamente estável, decompondo-se em temperaturas maiores que 150°C. Apresenta dois importantes grupos funcionais: o grupo -OH, que é suscetível às reações de substituição, e o grupo C-O-C que é suscetível à clivagem. Devido ao seu baixo custo e bom desempenho, o amido tem sido utilizado na produção de embalagens para alimentos. Ele pode ser processado como termoplástico, ou pode ser incorporado em polímeros convencionais como o poliestireno (PS), HDPE, PVC e,

principalmente, o LDPE (Villar et al., 1995; Chandra & Rustgi, 1998).

2.2.1b Celulose

A celulose é o principal polímero na estrutura da madeira e de outras fontes vegetais. Presente em bactérias, fungos, em algumas espécies de algas, e também em animais, apresenta cadeia linear longa constituída de unidades de (1-4) β-D-glicopiranose, cada uma contendo um grupo hidroxila primário e dois grupos hidroxilas secundários. É higroscópica. Apresenta grau de polimerização entre 5 X 10³ e 1 X 10⁴. A unidade repetitiva é chamada celobiose, constituída de duas unidades β-D-glicopiranose. É altamente cristalina (50-70%) e insolúvel na maioria dos solventes. As regiões cristalinas consistem de muitas camadas de cadeias de celulose onde as ligações covalentes intra e intermoleculares dão origem a uma molécula rígida, de grande resistência. A celulose é também um importante substrato para os fungos. Alguns fungos celulolíticos, incluindo o Trichoderma sp. são capazes de utilizar a celulose cristalina sozinha como fonte de carbono. Outros, pseudo-celulolíticos, dos quais faz parte o Aspergillus sp., atacam as porções amorfas da celulose. Endo celulases, comumente referidas como Cx de acordo com Wood & McCrae (1979), catalizam a hidrólise randômica das ligações β-1,4 glicosídicas das regiões amorfas do interior das cadeias de celulose. As celulases são muito mais eficientes se a deslignificação for aplicada antes.

2.2.1c Quitina

Quitina e quitosana são polímeros atóxicos, biodegradáveis e biocompatíveis. A quitina é conhecida como um biopolímero potencialmente útil encontrado nos exoesqueletos de insetos e de crustáceos. Em sua estrutura predominam as unidades 2-acetamido-2deoxi-D-glicopiranose enquanto que na quitosana predominam as unidades 2-amino-2deoxi-D-glicopiranose. A quitina é insolúvel na maioria dos solventes. São encontradas três formas polimórficas: as estruturas α , $\beta \in \gamma$. As estruturas α são mais compactas, na maioria na forma ortorrômbica cristalina onde as cadeias estão orientadas antiparalelamente. A β -quitina tem forma monoclínica e cadeias paralelas. É solúvel em água e ácido fórmico. γ -quitina é uma mistura de $\alpha \in \beta$. Apresenta baixa solubilidade e reatividade e fisicamente são rígidas e quebradiças (Lee *et al.*, 1996). As aplicações mais usuais são: pele artificial, sutura, material de revestimento e carreador de drogas.

2.2.1d Quitosana

A quitosana pode ocorrer naturalmente em alguns fungos mas, geralmente, é obtida através da desacetilação da quitina. É solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e inorgânicos. Aplicações: floculante em tratamentos de efluentes líquidos, resinas quelantes na remoção de metais pesados, em sistemas poliméricos para liberação controlada de fármacos, membranas para separação de água e etanol por pervaporação, imobilização de enzimas, transporte de espécies iônicas, separação e concentração de proteínas (Campana & Signini, 2001).

2.2.1e Poliésteres

Os poliésteres são polímeros nos quais os componentes monoméricos estão ligados via ligações éster. Vários tipos de ésteres ocorrem na natureza e as enzimas que os degradam, esterases, são onipresentes em organismos vivos. Vários poliésteres alifáticos sintéticos são comprovadamente biodegradáveis. Os polihidróxiácidos como o poli (ácido glicólico) [PGA] e o poli (ácido lático) [PLA] em particular possuem importantes aplicações. O PGA é o material das suturas biodegradáveis. Os

polihidróxialcanoatos (PHA)s, sintetizados por bactérias, já estão sendo comercializados.

2.2.1f Poli (hidróxialcanoatos) [PHA]s

O poli (hidróxibutirato) [PHB] é um polímero que se acumula em células bacteriais de Alcaligenes eutrophus p.e. como compostos de reserva de carbono e de energia. Também é possível sintetizá-lo quimicamente a partir da β -butirolactona, na presenca de catalisadores de alumínio ou zinco. O PHB é altamente cristalino, funde- se a 176°C, apresenta Tg de 5 °C e possui propriedades mecânicas similares às do polipropileno (PP). Pode ser processado como termoplástico, é resistente à água e é biocompatível. O PHB e outros PHAs são depolimerizados por várias bactérias, e as depolimerases são serina hidrolases e suas següências de proteínas, sendo que elas podem apresentar um ou dois domínios substrato-ligantes. Com dois domínios aumenta-se a especificidade do substrato ou melhora-se a absorção de enzimas. As PHB depolimerases são capazes de degradar todas as cadeias (-R), os oligômeros cíclicos (-R) e os polímeros compostos por hidróxialcanoatos racêmicos. Não degradam os polímeros sindiotáticos. O PHB e os copolímeros contendo outros hidróxialcanoatos como o 3-hidróxivalerato são produzidos introduzindo-se o outro hidróxialcanoato na nutrição dos microorganismos. A proporção do valerato pode variar significativamente, afetando a velocidade de biodegradação do copolímero, de algumas semanas para até vários anos (Shimao, 2001; Rosa & Pantano Filho, 2003). Blendas PHB/PVA degradam mais rapidamente que o PHB ou o PVA em separado porque os microorganismos que degradam um são diferentes daqueles que degradam o outro (lkejima et al., 1998).

2.2.1g Poli (ácido lático) [PLA]

O poli (ácido lático) [PLA] é um polímero que é absorvido em tecidos animais e humanos. É amplamente empregado na medicina. A degradação é feita preferencialmente por via não enzimática pois, em comparação com as bactérias degradadoras do PCL, a proporção de bactérias degradadoras de PLA é muito pequena. Uma delas, a *Bacillus brevis*, isolada de solos, degrada moléculas de PCL de maneira aleatória e causa redução de 20% em filmes de PLA. Bactérias degradadoras do PLA também foram registradas em conjunto com bactérias degradadoras do PHB (Shimao, 2001).

2.2.1h Poli (caprolactona) [PCL]

O poli (caprolactona) [PCL] é um poliéster alifático, altamente cristalino, tenaz, e flexível. Possui baixa temperatura de transição vítrea (Tg) e temperatura de fusão (Tf). A baixa Tf, em torno de 60 °C, é um dos fatores que torna difícil o seu processamento. A maioria das blendas de PCL é moldada por sopro. Encontra aplicação em recipientes para sementes e plantas, e, devido à biocompatibilidade, no campo médico. É compatível com vários tipos de polímeros mas é um dos mais hidrofóbicos entre os polímeros biodegradáveis disponíveis comercialmente. Sua biodegradação enzimática é mais lenta que os polihidróxiácidos e as bactérias degradadoras do PCL também são largamente distribuídas no meio ambiente. O PCL é degradado por lipases e esterases. Alguns fungos fitopatogênicos degradam o PCL e possivelmente suas cutinases agem como PCL depolimerases (Koenig & Huang, 1995; Shimao, 2001).

2.2.1i Poliuretana (PU)

A poliuretana (PU) é produzida pelo processo de poliadição de diisocianato. A ligação

uretana geralmente liga seqüências de éter polialquileno e/ou poliéster. A biodegradação das PU não é completa e requer outras fontes de carbono. Algumas das PU depolimerases são geralmente esterases como as produzidas por *Comamonas acidovorans*. A enzima PU depolimerase isolada da *C. acidovorans* hidrolisa cadeias de poliésteres da PU a dietileno glicol e ácido adípico. A enzima também pode degradar o adipato de dietileno glicol, a tributirina e PLA de baixa massa molecular. Mas é incapaz de degradar o PHB, bem como o PLA de alta massa molecular e a trioleína. A degradação da PU é inibida pela presença de um detergente que não inibe a hidrólise de um composto éster solúvel em água, sugerindo que a degradação se processa em duas etapas: a adsorção hidrofóbica à superfície do polímero seguida pela hidrólise da ligação éster da PU (Shimao, 2001).

2.2.1j Nylon e Polietileno (PE)

Membranas de nylon-66 de alta massa molecular mostraram-se significativamente degradadas por fungos da podridão branca em limitadas condições de glucose e tartarato de amônio. As enzimas isoladas de cepas de IZU-154 foram identicadas como manganês peroxidase, mas exames mais detalhados provaram que o mecanismo de reação para a degradação do nylon-66 difere dos usualmente descritos para manganês peroxidase. As fibras de Nylon-6 também são degradadas pela enzima. A erosão regular e drástica da superfície sugere que o nylon é degradado a oligômeros solúveis. O HDPE de alta massa molecular também é degradado por fungos da podridão branca em condições de nitrogênio ou carbono limitados, e por manganês peroxidase parcialmente purificada de cepas de *Phanerochaete chrysosporium* (Shimao, 2001). O LDPE pode se tornar biodegradável com aditivos pró-oxidantes (como compostos poliinsaturados, íons de metal de transição e complexos metálicos tais como o

ditiocarbamato) e pela incorporação de grupos carbonilas (Chiellini *et al*, 2003). A taxa de degradação depende da quantidade de aditivos e da temperatura (Jakubowicz, 2003).

2.2.2 Poli (álcool vinílico) - PVA

O Poli (álcool vinílico) [PVA] – assim denominado por Schildknecht (1988) - é a resina sintética solúvel em água produzida em maior volume no mundo. É um polímero de cadeia linear flexível, potencialmente útil para o empacotamento molecular e cristalização, e um dos poucos polímeros sintéticos completamente biodegradável, conhecido desde a década de 1930. Foi obtido por Herrman e Haehnel (1928), pela hidrólise do poli (acetato de vinila), que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje (Moritani *et al.*, 1972; Cho *et al.*, 1999; Tosh *et al.*, 1999). A partir do acetileno (CAS 74-86-2) ou do etileno (CAS 74-85-1) reagindo com ácido acético, em presença de catalisadores tais como o acetato de zinco, obtém-se o acetato de vinila (CAS 108-05-4) que é, então, polimerizado em metanol. O poli (acetato de vinila) – PVAc - é submetido à metanólise com hidróxido de sódio, em quantidades estequiométricas, e o poli (álcool vinílico) é precipitado da solução de metanol (Kirk-Othmer Encyclopedia,1994). A figura 2.1 ilustra as etapas para a obtenção do PVA.



Acetato de vinilaPoli (acetato de vinila)Poli (álcool vinílico)Figura 2.1Etapas da obtenção do PVA a partir do acetato de vinila.

Alternativamente, o PVA pode ser sintetizado por transesterificação na qual

somente uma quantidade catalítica de base e de álcool é requerida, e o PVA resultante possui maior pureza (Fedtke, 1992).

O PVA pode ser descrito como um álcool polihídrico com grupos hidroxilas secundários ligados em carbonos alternados. Sua estrutura como um poli (1,3-glicol) foi elucidado por Staudinger, Frey e Starck em1927 (Fedtke, 1992).

~
$$[-CH_2 - CH - CH_2 - CH_]_n$$
 ~
OH OH

Sendo suas hidroxilas secundárias facilmente eterificadas ou esterificadas, pode ser usado como reagente para a preparação de outros polímeros, bem como promover outras reações (Liou & Wang, 1996; Azevedo *et al.*,1998). As propriedades físicas e químicas são largamente dependentes do poli (acetato de vinila) de origem, e também do método de hidrólise (PVA com ampla distribuição de massa molecular é obtido pela polimerização por suspensão). A utilização de peróxido de oleíla como iniciador da polimerização do acetato de vinila introduz longas cadeias alquila como grupos terminais no PVA resultante. A freqüência de polimerização cabeça-a-cabeça e cauda-a-cauda do acetato de vinila, resultando em agrupamentos 1,2 glicol em vez de 1,3-glicol, é dependente da temperatura (Fedtke, 1992).

Em escala técnica, o PVA pode ser produzido pelos processos contínuo e por batelada. Os processos contínuos, que podem empregar o sistema de cascata, apresentam a vantagem de menor tempo de reação e obtenção de partículas de PVA mais duras porém mais solúveis em água. Os processos em batelada são mais empregados para a obtenção de PVA utilizados como colóides protetores para as emulsões poliméricas de acetato de vinila.

O PVA pode ainda ser obtido pelo processo de acidólise, envolvendo tanto a transesterificação, quando um sistema anidro é empregado, como a hidrólise, quando

uma emulsão de PVAc é empregada. O ácido sulfúrico ou um outro ácido forte é empregado como catalisador (Fedtke, 1992).

Propriedades físicas:

O PVA se apresenta como um pó branco ou amarelo pálido quando puro, que se decompõe a temperaturas próximas a 250 °C. É um polímero infusível e solúvel em água (Mano & Mendes, 2000). As principais propriedades físicas estão resumidas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Principais propriedades do PV	A (Fonte: Modi, T. W., 1980).
Forma	Granular ou pó
Cor	Branco ou amarelo pálido
Gravidade específica	1.26 – 1.31
Volume específico, m ³ /kg	7.95 – 7.62 X 10 ⁻⁴
Índice de refração, n _D ²⁵	1.49 – 1.53
Elongação, %, filme plasticizado	Acima de 600
Resistência à flexão, MPa, seco, não plasticizado	Acima de 152
Dureza Shore, plasticizado	10 – 100
Temperatura heat-sealing, °C, seco, não plasticizado	165 – 210
Temperatura de moldagem por compressão, °C, plastic	100 – 150
Estabilidade térmica	Escurece lentamente acima de 100°C
	Escurece rapidamente acima de 150°C
	Decompõe-se acima de 200°C
Estabilidade de armazenamento	Não deteriora mesmo após vários anos
Coeficiente térmico de expansão linear, 0 - 45 °C	7 X 10 ⁻⁵ - 12 X 10 ⁻⁵
Calor específico, cal /(g. °C)	0.4
Inflamabilidade	Queima com taxa semelhante ao do papel
Efeito da luz	Desprezível
Efeito de ácidos fortes	Dissolve ou decompõe
Efeito de álcalis fortes	Amolece ou dissolve
Efeito de ácidos fracos	Amolece ou dissolve
Efeito de álcalis fracos	Amolece ou dissolve
Efeito de solventes orgânicos	Resistente à maioria dos solventes

Classificação:

- a) quanto ao grau de hidrólise:
- parcialmente hidrolisado;

completamente hidrolisado;

A concentração molar ou grau de hidrólise é dado pela equação (2.1) (Briscoe *et al.*, 2000):

Grau de hidrólise =
$$\frac{x}{x+y}$$
100% (2.1)

onde:

x = fração molar de grupos hidroxilas e

y = fração molar de grupos acetatos

~[CH₂-ÇH]_x – [CH₂-ÇH]_y OH O-C-CH₃ " O

Quando a razão x para y excede 4:1, o produto resultante apresenta propriedades como alta tenacidade e resistência e impermeabilidade à maioria dos gases mais comuns como o oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono e vapores de solventes. Porém, a permeabilidade à água, ao metanol e a outros solventes fortemente polares continua a existir (Pritchard, 1970). Quanto maior o número de grupos acetato, i.e., menor o grau de hidrólise, maior a desconexão inter e intraligações de hidrogênio e, conseqüentemente, entre as cadeias de polímeros, aumentando a solubilidade do PVA. A diminuição das associações entre as cadeias de polímeros, também reduz a viscosidade aparente da solução de PVA (Briscoe *et al.*, 1999; Pritchard, 1970).

b) quanto ao grau de polimerização:

baixa viscosidade;

média viscosidade;

alta viscosidade.

A viscosidade das soluções aquosas de PVA varia dependendo do grau de hidrólise, da concentração e da temperatura. Aumentando o número de grupos acetato, isto é, diminuindo o grau de hidrólise, ocorre a desconexão intra e inter cadeias, e a solubilidade aumenta. Quanto maior a massa molecular, maior a interação entre soluto e solvente e maior a viscosidade da solução. Aumentando-se a temperatura, bem como a pressão, desconectam-se as ligações de hidrogênio entre soluto e solvente e a viscosidade diminui (Pritchard, 1970, Briscoe *et al.*, 2000).

Dentro de uma mesma faixa de grau de hidrólise, é possível combinar as especificações para se obter produtos com diferentes viscosidades (tabela 2.3).

		1900/					
Propriedades típicas							
Grau de Polimerização	Viscosidade* (cP)	Hidrólise mol (%)+	рН	Voláteis % máx.	Cinzas % máx.♦		
Alta	35 - 45	87 - 89	5.0 - 7.0	5	0.5		
Média	21 – 25	86 - 89	5.0 - 7.0	5	0.5		
Baixa	4-6	86 - 89	5.0 - 7.0	5	0.5		

Tabela 2.3 – Especificações de PVA parcialmente hidrolisados (Fonte: Modi, T. W.,

*Viscosidade da solução aquosa (4%), a 20°C, determinada pelo método Hoeppler falling-ball. ♣base seca; ♦ base seca, calculada como % Na₂O.

Comportamento quanto à solubilidade

O PVA é usado principalmente em solução. É solúvel em solventes altamente polares e hidrófilos, tais como dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e N-

metilpirrolidona (NMP), sendo a água o melhor solvente. É insolúvel na maioria dos solventes comuns tais como o acetato de etila, acetona, benzeno, clorofórmio, tetrahidrofurano, heptano e metanol. As soluções de PVA em misturas DMSO-água são instáveis e tornam-se túrbidas em repouso. Usando-se 3g/L de PVA em DMSO-água (6:4) a 30 °C, a taxa de crescimento da turvação é proporcional ao grau de polimerização e é dependente da regularidade estrutural do PVA. DMSO e DMF a quente dissolvem o PVA e o polímero permanece em solução após o resfriamento, o que não ocorre com a glicerina. Dietilenotriamina e trietilenotriamina dissolvem o PVA à temperatura ambiente. Outros solventes são difíceis de trabalhar: ácido tri-dimetilamido fosfórico, piperazina, glicóis a quente, fenóis levemente aquosos e outras misturas de solventes (Aranha & Lucas, 2001; Mano & Mendes, 2000; Moritani *et al.*, 1972).

A solubilidade em água depende do grau de hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução. No PVA completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas leva à formação de ligações de hidrogênio fortes entre grupos hidroxilas intra e intermoleculares, impedindo sua solubilização em água. Os grupos acetatos residuais no PVA parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrófobos e enfraquecem as ligações intra e inter moleculares dos grupos hidroxilas vizinhos. Portanto, a presença de uma quantidade adequada de grupos acetato aumenta a solubilidade em água, a frio. A solubilização do PVA completamente hidrolisado (100%) em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução a quente, o PVA mantém-se em solução aquosa, mesmo em temperatura ambiente. A diminuição das associações entre as cadeias de polímeros também reduz a viscosidade aparente da solução de PVA.

Além disso, o efeito da temperatura na solubilização está associado à quebra de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Com o aumento da temperatura, as

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

ligações de hidrogênio são rompidas diminuindo as forças intra e intermoleculares e, com isso, a solubilidade aumenta.

Para o PVA 98% hidrolisado, a solubilidade aumenta com a diminuição do grau de polimerização. Para o 88% hidrolisado, a solubilidade é relativamente independente do grau de polimerização. E para o 80% hidrolisado, a solubilidade a baixa temperatura é muito maior que para o 88% hidrolisado, mas decresce rapidamente a partir de 30°C. A elevadas temperaturas ocorre um decréscimo brusco na viscosidade causado por um processo de separação de fases (Briscoe, 2000; Pritchard, 1970)

As relações entre interações intra e intermoleculares, resistência à tensão, solubilidade e viscosidade e a variação da massa molecular e do grau de hidrólise estão resumidas na Figura 2.2.





Propriedades químicas:

Decomposição térmica

O PVA funde em uma ampla faixa de temperatura que vai de 160 a 230 °C. A degradação do polímero e o aparecimento das ligações cruzadas se sobrepõem a

partir do fim da faixa de fusão, e vapores ácidos, resultantes da depolimerização dos grupos acetilas residuais, são evolvidos.

O aquecimento de PVA puro, em vácuo, mostrou a total liberação de água que se inicia lentamente a temperaturas mais baixas. Outros produtos comumente relatados são: acetaldeído (de 250 – 300 °C), crotonaldeído, benzaldeído e acetofenona. A altas temperaturas (de 500 – 800 °C) são produzidos hidrocarbonetos aromáticos e monóxido de carbono.

Quando aquecido ao ar ou em atmosfera de oxigênio, aos produtos acima mencionados acrescenta-se o ácido acético. A temperaturas suficientemente altas, os produtos da pirólise inflamam-se.

A lenta degradação de filmes finos de PVA em ar, a 175 °C, resulta no desenvolvimento gradual de coloração amarela devido à formação de ligações duplas conjugadas. A decomposição térmica é inibida pela atmosfera de dióxido de carbono (Pritchard, 1970).

Desidratação do PVA

O PVA pode ser facilmente desidratado em solução aquosa contendo 10 - 20% de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido cloridrico (HCl) a baixas temperaturas (60 - 100 °C) e em contato com o ar. A desidratação é catalisada pela contaminação com ácidos e iniciada pela oxidação dos grupos hidroxilas a grupos cetona. Os álcalis também possuem ação catalisadora, porém bem fraca (Pritchard, 1970).

Oxidação por agentes químicos

O PVA é facilmente oxidado pelo ar, oxigênio, ozônio, ou peróxido de hidrogênio, que se processa com a formação de carbonilas ao longo da cadeia, em temperaturas

entre 60 e 100°C. O peróxido de hidrogênio, na presença de álcalis, provoca a cisão das cadeias. O mesmo ocorre com soluções aquecidas de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) (Pritchard, 1970).

Efeitos da irradiação

A irradiação com raios-γ, à temperatura ambiente e em contato com o ar, induz à oxidação dos grupos hidroxilas a grupos carbonilas. Fenômenos como a cisão das cadeias, produção de grupos terminais carbonílicos e carboxílicos, e de ligações cruzadas, são particularmente verificadas a elevadas temperaturas. A exposição à luz ultravioleta produz os mesmos efeitos (Pritchard, 1970; Peppas & Merril, 1977).

Absorção

A maioria dos PVAs comerciais absorve energia eletromagnética fortemente na região de 200 - 400 μm do espectro de ultravioleta, sendo que os de baixa massa molecular apresentam maiores absorções que os de alta massa molecular. A absorção é devida aos grupos carbonilas sempre presentes no polímero (Fredtke, 1992).

Reações do PVA

- Ésteres de PVA
- Ésteres de ácidos carboxílicos

A conversão do PVA a seus acetatos pela ação de ácido acético, anidrido acético ou cloreto de acetila se processa facilmente. A condensação de Schotten-Baumann foi empregada por Aranha & Lucas (2001) para esterificar o PVA com os ácidos láurico e esteárico por garantir um produto mais puro e pela possibilidade de realizar a reação a baixas temperaturas. A esterificação com cloreto de cinamoíla, a baixas temperaturas e

em presença de piridina, resulta num polímero reticulável usado na microeletrônica e na impressão de embalagens plásticas (Maruhashi,1992; Fedtke, 1992). Gimenez *et al.* (1996) produziram a esterificação do PVA usando dianidridos e DMAP como iniciador.

Sulfato e Xantato

A introdução de grupos sulfatos ao PVA pode ser feita a partir de ácido clorosulfônico em piridina a quente, ou solução H_2SO_4 85% abaixo de 10 °C. Outros reagentes utilizados são: trióxido de enxofre e H_2SO_4 dissolvido em dióxido de enxofre líquido. Com sulfato de cobre forma um complexo verde em solução neutra ou levemente alcalina, insolúvel em água mas solúvel em amônia.

PVA pode ser esterificado a poli (xantato sódico de vinila) pela ação de dissulfeto de carbono e hidróxido de sódio (Pritchard, 1970).

Nitrato

O poli (nitrato de vinila) pode ser obtido a 0 °C com solução de ácido nítrico em anidrido acético opcionalmente diluído em tetracloreto de carbono (CCl₄). Este produto tem sido empregado como propelente para foguetes. A adição do PVA ao ácido nítrico (HNO₃) fumegante, mesmo a temperaturas abaixo de 0 °C, pode causar combustão (Pritchard, 1970).

Boratos

A esterificação é espontânea em solução aquosa e a formação de ésteres boratos cíclicos é favorecida. A presença de grupos boratos cíclicos desconecta a usual cristalinidade do PVA e polímeros com os mais elevados graus de esterificação são completamente vítreos. Com ácido bórico e solução de iodeto de potássio, o PVA dá

um produto de coloração verde característica (Pritchard, 1970).

Fosfatos e fosfonatos

Ésteres fosfatos cíclicos podem ser produzidos pela reação do PVA com ácido fosfórico. O hidrogênio delocalizável do grupo éster fosfato cíclico parece ficar ionizado em água, o que faz com que o polímero esterificado se comporte como um polieletrólito. A substituição éster difenilfosfonato é obtida reagindo-se o PVA com cloreto de difenilfosforila em piridina a 50 °C. Os produtos são insolúveis em água e resistentes à chama (Pritchard, 1970).

Sulfonatos

Sulfonatos de PVA podem ser obtidos pela reação com cloreto de sulfonila em piridina, ou com arilsulfonilazidas substituídas.

O PVA pode ser alcoxilado com CH₃SOCH₂Na e posteriormente substituir o Na por grupos alquilsulfonatos (Pritchard, 1970):



Figura 2.3 Alcoxilação do PVA com CH₃SOCH₂Na e posteriormente substituição do Na por grupos alquilsulfonatos.

Éteres de PVA

A epoxidação de compostos polihidroxílicos por fase vapor é muito usada para

modificar o PVA. Soluções concentradas de NaOH a 0 °C são utilizadas para reagir o óxido de etileno com o PVA, para se obter um produto contendo acima de 65% de grupos hidroxietílicos. O cloreto de trifenilcarbinil condensa com PVA em piridina, assim como o cloreto de benzila e o dimetilbutilaminosilano, este último sendo extremamente aderente a metais e vidro. A acrilonitrila adicionada ao PVA, em meio alcalino, rende produtos cianoetilados com interessantes propriedades dielétricas (Pritchard, 1970).

Acetais do PVA

A reação mais importante do PVA é com aldeídos para a formação de acetais polivinílicos, empregados na fabricação de fibras de PVA (Grubb & Keanery, 1990; Fedtke, 1992). A reação se processa em solução aquosa, catalisada por ácido forte. As ligações acetais são fortes, estáveis sob condições básicas e neutras, e reversíveis sob condições ácidas. Substâncias orgânicas contendo dois ou mais grupos aldeídicos são agentes de formação de ligações cruzadas. Fibras acetaladas com formaldeído, acetaldeído, benzaldeído, formaldeído e butiraldeído, e outros, são fortemente entrecruzadas, resistentes à água quente, aumentam o reganho elástico e a estabilidade térmica (Pritchard, 1970; Cho *et al.*, 1999; Breitenbach *et al.*, 2000; Chauvelon *et al.*, 2000). Items como redes para pescaria, roupas esportivas, telas, casacos de pele artificiais, barracas, carpetes anti-alérgicos, roupas à prova de fogo e tanques de armazenamento de solventes em indústrias utilizam as fibras de PVA. Com o butiraldeído o produto resultante, poli(vinil butiral) [PVB], constitui um importante produto comercial – o vidro de segurança dos pára-brisas (Fedtke, 1992).

Três diferentes reações podem ocorrer:

a) acetalização intramolecular do grupo 1,3 glicol;



b) acetalização intermolecular do grupo 1,3 glicol;



c)

acetalização intramolecular do grupo 1,2 glicol.





Com glutaraldeído (GA), o PVA forma um sistema que apresenta excelentes propriedades mecânicas e onde o inchamento pode ser controlado pelo grau de ligações cruzadas. Ao PVA acetalado com dialdeído maleico em solução aquosa podem ser adicionados grupos hidroperóxidos (Azevedo *et al.*, 1999).

Outras reações do PVA

O PVA reage com a uréia como qualquer outro álcool para formar uretanas.

A reação de duas hidroxilas vizinhas com bromocianeto resulta em um composto capaz de promover a ligação de proteínas (Pritchard, 1970).



Figura 2.5 Reação do PVA com BrCN. (Fonte: Pritchard, 1970).

Propriedades:

As propriedades básicas do PVA dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Quanto maior o grau de hidrólise, menor a solubilidade da solução de PVA.

Impermeabilidade a gases

A resistência do PVA à passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido. A copolimerização com etileno combina a performance do PVA como barreira contra gases (principalmente o oxigênio) mas não contra a água, com a do

polietileno que é excelente barreira para a água mas limitado contra gases. A glicose é permeável aos filmes de PVA (Villar *et al.*, 1995;Maruhashi, 1992).

Resistência a óleos e solventes em geral

O PVA tem excelentes propriedades como o de formar filmes, adesão, emulsificante, resistência a óleos, graxas e à maioria dos solventes comuns (Pritchard, 1970; Maruhashi, 1992).

Biocompatibilidade

Devido a propriedades de elasticidade, flexibilidade e alta resistência mecânica, o PVA tem sido utilizado como membrana seletiva, hidrogéis para tecidos sintéticos, tendões artificiais, válvulas cardíacas, cosméticos e outros É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas (Maruhashi, 1992; *et al.*, 1972; Hirai *et al.*, 1989; Nuttelman *et al.*, 2002).

Resistência mecânica

O PVA é conhecido por sua alta resistência à flexão (superior a 152 MPa, v. tabela 2.2) e ao impacto, apesar de solúvel em água (Cho *et al.*, 2000; Tubbs & Wu, 1973; Dunn, 1973; Modi, 1980). Hidrogéis de PVA retêm parte de sua resistência mecânica, mesmo com significativa quantidade de água (Moritani *et al.*, 1972; Hirai *et al.*, 1989).

Com a proibição do uso do amianto, caixas d'água e telhas de fibrocimento passaram a ser fabricadas com fibras de PVA (Santos *et al.*, 1999). Estas são conhecidas pela alta resistência à tensão e ao impacto bem como resistência a álcalis,

óleos e solventes (Cho *et al.*, 1999; Breitenbach *et al.*, 2000; Chauvelon *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 1999) e forte adesão ao cimento (Santos *et al.*, 1999).

Toxicologia

O PVA pode formar concentrações de pó combustível no ar. O pó pode incomodar e recomenda-se o uso de óculos e avental.

Inalação: quando aquecido a 200°C libera fumaça que irrita os olhos, causando lacrimejamento, coceira e vermelhidão nos olhos e dor e ardência na garganta e no nariz.

Ingestão: não causa malefícios se ingerido.

Contato com a pele: não causa malefícios.

Índices:

Saúde: 0 (nenhum)

Flamabilidade: 2 (moderado)

Reatividade: 0 (nenhum)

Contato: 0 (nenhum)

(Fonte: Biblioteca virtual UNESP - <u>www.qca.ibilce.unesp.br/prevencao/produtos/alcoolpoliviilico;</u> página visitada em 28/11/03).

Estudos epidemiológicos

O PVA foi avaliado e classificado no Grupo 3, isto é, não é carcinogênico e nem suspeito de ser carcinogênico (IARC, 1979).

Nos estados Unidos o FDA aprovou a utilização do PVA para embalar alimentos, mas não para consumo (De Raeve *et al.*, 2001).

Estudos da Sociedade Japonesa de Mutagênese Ambiental demonstraram que as fibras de PVA não causam aberrações cromossômicas em cultivos de células de mamíferos, e aumento da freqüência de poliplóides (Hayashi & Arai, 2002). Rosenbruch *et al.* (1992) injetaram fibras de PVA intraperitonialmente em fêmeas de ratos e não observaram ocorrência significativa de tumores. Estudos de Morinaga *et al.* (1999) e De Raeve *et al.* (2001) demonstraram que as fibras de PVA não causam câncer de pulmão aos trabalhadores expostos a ela nas fábricas devido ao baixo potencial de liberar fibras de dimensões críticas (geralmente de diâmetros abaixo de 3 μm, enquanto que as fibras de PVA geralmente apresentam diâmetros maiores que 10 μm; as fibras de amianto, no entanto, são menores que 1 μm).

Aplicações

Desde a década de 1950 estudam-se as fibras hidrofílicas de PVA, comercialmente denominadas de Vinylon, principalmente no Japão (Sakurada & Nakamura, 1951).

As propriedades de estabilização estérica peculiares do PVA aliadas à gradativa redução nos custos de sua produção têm contribuído para incrementar sua penetração no mercado e a aplicabilidade para diversos fins. Os items descartáveis de PVA (filmes absorventes, caixas de embalagem, sacos para lixo, e outros) podem ser descartados diretamente ao meio ambiente sem necessidade de integrar um sistema especifico de tratamento de rejeitos. Os maiores segmentos de consumo de PVA incluem a industria de tecelagem, adesivos, recobrimento de papel, luvas de proteção, tela de televisão colorida, compostos cerâmicos, revestimentos protetores, desmoldantes, lubrificantes, componente de tintas de impressão de embalagens plásticas, embalagens para

alimentos, filmes, como estabilizante de emulsão (Pritchard, 1970; Dunn, 1973), material para tendões, pele e laringe artificiais (Liou & Wang, 1996; Bodugoz *et al.*, 1999), membrana para diálises renais e proteção de ferimentos (Grubb & Kearney, 1990; Ovenall, 1984), válvulas cardíacas, preparações oftálmicas tópicas, contraceptivo intravaginal (De Raeve *et al.*, 2001) e adição a materiais cimentícios (Santos *et al.*, 1999).

Devido às propriedades de biodegradabilidade e não toxidez, o PVA tem sido utilizado como veículo para liberação controlada de drogas (Okaya & Sato, 1992). Filmes de PVA-amido têm sido utilizados como proteção de culturas na agricultura (Otey *et al.*, 1974). e géis para a liberação biológica de material médico de maneira controlada. O PVA contendo grupos terminais carboxílicos é usado como imobilizador de pigmentos na industria de papel devido às propriedades como fluência a altas taxas de cisalhamento e boa resistência à absorção de água (Chiellini *et al.*, 1999; Okaya *et al.*, 1992; Maruhashi, 1992). Esta propriedade de adesão a substâncias polares, aliada às satisfatórias propriedades mecânicas (alta resistência e dureza), o torna amplamente aplicado em vários campos (Okaya *et al.*, 1992; Hepworth *et al.*, 2000; Iman *et al.*, 1999).

A principal dificuldade no processamento do PVA é a baixa resistência térmica, que não o recomenda para emprego em processos como a extrusão ou injeção em molde, como a maioria dos polímeros.

Biodegradabilidade

O PVA é o mais prontamente biodegradável dentre os polímeros vinílicos. Embora o PVA seja biodegradável tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas, a taxa de degradação é muito lenta para aplicações práticas (Takasu *et al.*, 2002; Corti

et al., 2002a; Corti *et al.*, 2002b; Chiellini *et al.*, 2001). Numa comparação em ensaio de biodegradação, sob condições de compostagem controlada, entre vários materiais poliméricos, Bloembergen *et al.* (1994) constataram que enquanto o amido e a poli(caprolactona) chegam a 70% de degradação e o PHBV (poli hidróxi butirato/ β-hidróxi valerato) a 60%, o PVA degrada apenas 10%. E Tudorachi *et al.* (2000) propuseram aumentar a biodegradabilidade do PVA com a incorporação do amido.

Gimenez, Mantecon e Cadiz (1996), usando dianidridos e DMAP (N,N-dimetil-4-aminopiridina), melhoraram as propriedades mecânicas e a biodegradabilidade do PVA. Comprovaram que o PVA não curado degrada em apenas um estágio, enquanto que o PVA curado degrada em vários estágios. As causas da cura incompleta estão relacionadas com a escolha e a quantidade do iniciador (termo usado para definir agentes que liberam radicais livres, que entram na reação e são consumidos por ela), com a temperatura em que a reação é processada e com a disponibilidade de sítios para reagir.

Items como filmes absorventes, embalagens descartáveis, esponjas, hidrogéis e soluções de PVA podem ser descartados diretamente ao meio ambiente, sem a necessidade de integrar um sistema específico de tratamento de rejeitos (Chiellini *et al.*, 1999; Takasu *et al.*, 1999; Takasu *et al.*, 2002).

2.2.2.1 Possíveis mecanismos de degradação do PVA

A biodegradação de polímeros ocorre via hidrólise e oxidação. E pode ser direta, pela ação de enzimas, ou indireta, envolvendo a oxidação e a metabolização do polímero. Tanto a degradação microbial como a degradação enzimática através de peroxidase isolado de bactérias de solo como, p.e., as cepas de *Pseudomonas sp.*, e

outras como *Flavobacterium sp.* e *Acinetobacter sp.*, indicam a ocorrência de oxidação dos grupos hidroxilas de carbonos secundários a grupos cetona (Lee & Kim, 2003).

O trabalho de Suzuki (1979), conduzido com microorganismos isolados, propõe duas rotas de degradação. Em ambos os casos, o polímero é oxidado por um sistema enzimático do tipo oxidase com evolução de peróxido de hidrogênio e consumo de oxigênio. O resultado do ataque enzimático é a produção de grupos carbonila ao longo da cadeia polimérica. β-dicetonas ou α-ceto grupos ativados são subseqüentemente hidrolisados com fissão do esqueleto polimérico. No processo de biodegradação simbiótico, considera-se que as desidrogenases ligadas às membranas estão envolvidas na oxidação inicial das cadeias poliméricas. Sugere-se que um dos microorganismos produza PVA-desidrogenase como apo-enzima que se converte em holo-enzima pela inclusão de um co-fator essencial produzido pelo parceiro simbionte. Matsumura et al. (1999) propuseram um novo mecanismo através da oxidação de um grupo hidroxila e reação de aldolase de uma estrutura monocetona, resultando na clivagem da cadeia carbônica. Porém, qualquer que seja a rota de degradação, o PVA é oxidado e segue-se a clivagem da cadeia carbônica. Ou seja, o fator primário na degradação enzimática do PVA é a transição da massa de longas cadeias para moléculas de baixa massa molecular.

2.2.2.2 Modificação do PVA

Ao lado da produção de blendas poliméricas multifuncionais e de diferentes graus de biodegradabilidades, a regulagem da estrutura química constitui um dos meios de controlar a biodegradabilidade dos polímeros. A modificação do PVA com a

introdução de grupos carbonilas pode aumentar sua biodegradabilidade e também torná-lo mecanicamente mais resistente. Os anidridos são eficientes como agentes de compatibilização entre polímeros sintéticos e fibras naturais e também como agentes de esterificação da madeira (Rowell *et al.*, 1998; Clemons *et al.*, 1992). A esterificação da madeira com anidrido maleico ou ftálico é muito simples e pode ser processado com aquecimento, sem a utilização de solventes (Matsuda *et al.*, 1984). Estes anidridos apresentam custos menores que o anidrido acético e não liberam ácido acético, indesejável, pois ataca os constituintes da madeira. Além disso, não é necessário o uso de catalisadores. Normalmente quando se faz necessário o uso de catalisador, o carbonato de sódio pode ser empregado com resultados satisfatórios (Shiraishi, 1991). Fujimoto *et al.* (1991) utilizaram anidrido maleico e glicerol para tornar as placas de partículas dimensionalmente mais estáveis. A esterificação do PVA com anidridos ácidos foi estudada por Maruhashi (1992). Quando o anidrido maleico foi utilizado, obtém-se um gel com grande capacidade de absorção de água.

O anidrido ftálico (AF) foi escolhido por sua facilidade de condensação com compostos aromáticos, por se tratar de um agente funcional de promoção de ligações cruzadas e por ser passível de reagir também com as macromoléculas da madeira (Fuson, 1962). É um excelente agente plasticizante (Shiraishi, 1991) e endurecedor. É obtido pela oxidação do naftaleno sob atmosfera de pentóxido de divanádio (V₂O₅) 450-500 °C (Fuson, 1962), ou pela oxidação parcial do *o*-xileno. É o precursor da antraquinona, ftaleína, rodamina, ftalocianina, fluoresceína, aminas primárias, fungicida "Phaltan" e do medicamento "Thalidomida". É um importante intermediário na indústria de polímeros. É o monômero para a síntese de resinas alquídicas, gliptal e as resinas poliéster. A hidrólise do AF produz o ácido ftálico ou 1,2 ácido benzeno dicarboxílico,

capaz de reagir tanto com o poli (álcool vinílico) quanto com os polímeros naturais da madeira.

Como iniciadores foram escolhidos o DMAP (N,N-dimetil-4-aminopiridina), o CA (ácido cítrico) e o DEAP (dietóxiacetofenona). O DMAP foi utilizado por Gimenez *et al.* (1996) para esterificar o PVA usando dianidridos; Hennink *et al.* (2002) o utilizaram na transesterificação do dextran (dissolvido em DMSO) com glicidilmetacrilato (GMA); também é utilizado em sistemas com o Cloreto de lítio (LiCl) na esterificação da celulose com ácidos graxos (Satgé *et al.*, 2002). O DEAP (0,4%) foi utilizado por Liou & Wang (1996) como iniciador da reação de entrecruzamento entre PVA e anidrido maleico. O CA foi utilizado por Iman *et al.* (2001); Chiellini *et al.* (2001) e Bodugoz *et al.* (1999) como grafitizador e como agente para sensibilizar o PVA em relação ao pH.

Reações

A possível reação do anidrido ftálico com o PVA está representada na Figura 2.2.





Ésteres de ácidos policarboxílicos tais como ácidos ftálicos e succínicos podem ser preparados de maneira semelhante às dos ésteres de celulose a partir de ácidos monobásicos. Neste caso ligações cruzadas podem ocorrer, com a formação de ésteres de celulose semiácidos, dependendo das condições em que se processa a reação (Allen & Cuculo, 1973; Yang & Xu, 1998). A reação com as hemiceluloses se dá pela quebra das ligações β -glicosídicas. Allen & Cuculo (1973) descrevem a formação do ftalato de celulose (figura 2.3).



Figura 2.7 Reação de esterificação da celulose pelo anidrido ftálico (AF). (Azul = C; vermelho = O).

2.3 Degradação de Materiais

A degradação de um material é um processo que pode ser causado tanto pelo seu

próprio processamento e estrutura química quanto por efeito do meio ambiente. Ela pode ser química, física ou biológica. Reações de hidrólise e oxidação são consideradas degradações químicas quando não são desejadas. Desgastes e fissuras constituem degradações físicas. A biológica pode ser macro ou micro. Animais e insetos provocam a degradação dos materiais quando os ingerem, mastigam e evacuam. Porém, o termo biodegradação geralmente refere-se à degradação microbiológica, aquela causada por bactérias ou fungos, em ambientes aeróbios ou anaeróbios. A biodegradação, portanto, é o processo segundo o qual um composto orgânico é convertido em compostos mais simples como o gás carbônico e a água, sob a ação enzimática destes microorganismos (Scott & Gilead, 1995). Alguns autores ainda diferenciam a degradação biológica em benéfica ou desejada, denominada biodegradação, da indesejada ou maléfica, denominada biodeterioração (De Lelis *et al.*, 2001). Outros termos relacionados encontram-se listados no glossário.

2.3.1 Microorganismos capazes de degradar materiais poliméricos e lignocelulósicos

Os principais microorganismos degradadores de materiais poliméricos e lignocelulósicos constituem-se de bactérias, fungos e algas.

2.3.1.1 Bactérias

Bactérias são microorganismos constituídos de uma ou várias células, sem formação de micélios definidos. Estima-se que no solo existam cerca de 100.000 bactérias por cm³. Produzem um ataque vagaroso, podendo levar anos para que se notem alterações consideráveis na estrutura dos materiais. A madeira é considerada

segundo Monties (1991), um compósito natural heterogêneo e anisotrópico, formado de fibras (celulose), uma matriz (poliose e lignina) e aditivos (água e extrativos). As bactérias são os primeiros agentes a colonizar em ambientes úmidos. Elas iniciam o ataque pelo material de reserva das células dos raios (elementos transversais condutores de fluidos) e, posteriormente, passam a atacar as próprias células dos raios. Somente em estágios mais avançados atacam as fibras e os traqueideos (elementos longitudinais condutores de fluidos nas angiospermas ou madeiras duras, e nas gimnospermas ou madeiras macias, respectivamente). Exercem grande influência sobre outros organismos, podendo atacá-los ou inibir seu crescimento. Diferem dos fungos por possuírem como substância de reserva o amido, enquanto que a dos fungos é o glicogênio. As bactérias presentes no solo são importantes agentes no processo de degradação de materiais poliméricos. Ocorrem em todos os tipos de habitats, apresentam grande versatilidade metabólica, podendo sobreviver em ambientes que não sustentam outras formas de vida.

As bactérias degradadoras do PVA mais freqüentemente relatadas são as *Pseudomonas sp., Bacillus magaterium; Flavobacterium sp.; Acinetiobactor sp., Alcaligenes sp., Xanthomonas sp., Phanerochaete chrysosporium* (Lee & Kim, 2003). A ação degradativa é devida à ação de enzimas por elas produzidas para assim obterem nutrientes. Na falta de nitrogênio não podem sintetizar proteínas nem ácidos nucleicos, mas podem acumular o carbono excedente sob a forma de polímeros como o PHB e o amido. Os processos biodegradativos tanto podem ser aeróbios quanto anaeróbios.

2.3.1.2 Fungos

Fungos são organismos que necessitam de compostos orgânicos como fonte de alimento. A madeira e outros substratos celulósicos são ricos em compostos orgânicos

e várias espécies de fungos a utilizam como suprimento de alimento e energia. Em 1863, o alemão Hermann Schacht anunciou que o apodrecimento da madeira era causada por fungos. Os fungos são disseminados no ambiente por meio de esporos. Estes penetram e se alastram na madeira na forma de fio ou filamento chamado de hifa, que consiste de várias células conectadas nas suas terminações, que crescem e se ramificam, constituindo uma estrutura denominada micélio. O micélio dá origem a novas estruturas produtoras de esporos denominadas de corpos-de-frutificação. A infecção da madeira pode ocorrer a partir do momento em que árvore é abatida, e prosseguir em diferentes estágios de seu processamento e durante sua utilização. Óleos vegetais, minerais e animais, foram utilizados por chineses, egípcios, gregos e romanos, para proteger as habitações de madeira.

Os fungos xilófagos (que utilizam a madeira como alimento) estão reunidos em grupos conforme sua estratégia de ataque à madeira.

2.3.1.2.1 Fungos emboloradores e manchadores

A maioria das manchas, mofo e bolor em madeiras é causada por espécies de fungos imperfeitos e ascomicetos, que se desenvolvem na superfície dos materiais, produzindo estruturas de reprodução que conferem uma aparência superficial lanosa ou empoeirada.

Os fungos emboloradores e manchadores colonizam profundamente o alburno (região do tronco de uma árvore compreendida entre o cerne e a casca), principalmente logo após o abate da árvore e durante o período de secagem, quando a madeira encontra-se com elevado teor de umidade. Madeiras secas, com teor de

umidade abaixo de 30%, podem ser colonizadas por estes fungos se submetidas a reumedecimento.

Os fungos emboloradores são responsáveis por uma importante alteração na superfície da madeira, conhecida popularmente por bolor. O bolor é resultante de intensa produção de esporos, que possuem cores variadas como o *Fusarium spp*. (rosada à púrpura), de acordo com a espécie de fungo. Deixam a madeira com aspecto algodoado. Apesar dos esporos ficarem na superfície da madeira, as hifas penetram fundo e podem afetar a estrutura da parede celular, em estágio avançado de ataque, quando ocorre a formação de apressório (espessamento das hifas) e consequente perfuração da parede (Eaton & Irvine, 1972; Eaton & Hale, 1993).

Os fungos manchadores provocam manchas profundas no alburno das madeiras, que podem resultar da presença de hifas pigmentadas ou de pigmentos liberados pelo próprio fungo. Este tipo de ataque, também conhecido como mancha azul, é responsável por consideráveis prejuízos, principalmente de ordem estética, em madeiras como o pinus (*Pinus spp.*). Algumas vezes as manchas não são visíveis na superfície da madeira, porém aparecem nas camadas mais profundas. Eventualmente podem afetar a parede celular em estágios mais avançados. Alguns chegam a provocar a podridão mole. A colonização se dá através do lume e as hifas atravessam a parede celular através das pontuações ou de pequenos orifícios feitos por elas. Em alguns casos, o volume da hifa aumenta formando um apressório de onde sai uma hifa de diâmetro menor que readquire seu diâmetro normal ao atravessar a parede celular.

Os fungos emboloradores e manchadores utilizam substâncias de fácil assimilação, como açúcares simples, proteínas e gorduras, encontradas no lume das células da madeira. As propriedades mecânicas da madeira, como sua resistência à tração e à flexão, são pouco alteradas, pois estes fungos não possuem complexos
enzimáticos capazes de degradar as moléculas de celulose, hemicelulose e lignina que constituem as paredes celulares. Entretanto, madeiras intensamente atacadas por estes fungos apresentam redução em sua resistência ao impacto e considerável aumento em sua permeabilidade (De Lelis et al., 2001). A infecção por esporos ou hifas pode ser devida aos danos causados à casca da árvore durante o abate ou a remoção e a transmissão dos fungos por vetores como os besouros. Também pode ser a retirada da casca, que expõe toda a superfície à infestação. Em adição ao escurecimento da madeira após o abate, outros fungos provocam colorações variadas. Em muitos casos a coloração é devida à pigmentação extracelular de gêneros como o Chlorociboria, Trichoderma (esverdeada), Cytospora (amarelada) e Thielaviopsis (acastanhada). As manchas azuis são comumente causadas por Aureobasidium pullulans, que é onipresente em substratos celulósicos, e também por Cladosporium herbarum, Cladosporium cladosporioides, Cladosporium herbarum, Alternaria tenuis, Alternaria alternata, Stemphylium verrucolosum, Phialophora spp. entre outros. Muitos destes gêneros são também classificados como fungos da podridão mole. Em madeiras de zonas temperadas os gêneros mais comuns de manchadores, segundo Kaarik (1980).são: Ceratocvstis. Graphium, Leptographium, Phialophora, Verticicladiella, Diplodia, Phoma. E os emboloradores: Aspergillus, Trichoderma, Penicillium, Giocladium e Paecilomyces. Em madeiras de zonas tropicais os gêneros de manchadores mais frequentemente encontrados são: Lasiodiplodia, Botryosphaeria, Diplodia. E os emboloradores: Aspergillus, Trichoderma, Penicillium, entre outros.

Muitas espécies de fungos emboloradores e manchadores toleram altas concentrações de produtos preservantes, podendo, inclusive, detoxificar alguns destes produtos, ou seja, alterar suas propriedades tornando-os não-tóxicos.

2.3.1.2.2 Fungos apodrecedores

Os fungos apodrecedores são responsáveis por profundas alterações nas propriedades físicas e mecânicas da madeira, devido à progressiva destruição das moléculas que constituem as paredes celulares. Os fungos apodrecedores distinguemse entre si pelo tipo de ataque que produzem e que se traduz em alterações no aspecto macroscópico da madeira.

Fungos da Podridão Branca

Os fungos da podridão branca degradam todos os componentes químicos estruturais da madeira, incluindo a celulose, embora, em alguns casos, a lignina seja removida preferencialmente. A madeira atacada por este grupo de fungos perde seu aspecto lustroso e sua cor natural, tornando-se esbranquiçada e de aparência esponjosa. Em alguns casos, linhas escuras demarcam a região atacada (De Lelis *et al.*, 2001). O ataque se inicia no lume e progride em direção à lamela média (camada entre as camadas primárias de células adjacentes, que as cola entre si, formando o tecido vegetal). Pode ocorrer aumento no diâmetro das pontuações (orifícios nas bordas dos traqueídeos que permitem o fluxo entre células adjacentes), fissuras radiais na parede celular, separação entre as células na região da lamela média, e pequenas cavidades rombóides na parede secundária. Os exemplos mais comuns são: *Coriolus versicolor; Trametes versicolor; Phanerochaete chrysosporium; Pleurotus ostreatus; Bjerkandera adusta; Polyporus sanguineus; Shizophyllum commune.*

• Fungos da Podridão Parda

Os fungos da podridão parda utilizam, tipicamente, moléculas de celulose e hemicelulose da madeira, deixando a lignina quase intacta. Por isso a madeira atacada apresenta coloração pardo-escura e aspecto de madeira levemente queimada. A madeira perde peso progressivamente e, em consequência disto, perde resistência mecânica. Como a lignina não é atacada, mantém-se a estrutura da célula e não ocorre a degradação na direção lume-lamela média. Os fungos produzem perfurações na parede celular. As enzimas secretadas difundem-se através da parede celular, destruindo os carbohidratos. Em estágios mais avançados observa-se, além da alteração na cor, as fissuras paralelas e perpendiculares às fibras que adquirem consistência quebradiça e friável, e tornam-se passíveis de colapsar com facilidade. O colapso ocorre quando a lignina residual não suporta as forças exercidas sobre a célula.

Os exemplos mais comuns são: Tyromyces palustris; Lentinus lepideus; Lenzites trabea; Poria monticola; Coniophora puteana; Gloephyllum trabeum; Antrodia vaillantii.

• Fungos da Podridão Mole

Os fungos da podridão mole se nutrem de materiais de reserva, não causando, nos estágios iniciais de seu ataque, a degradação da parede celular, como fazem os da subdivisão Basidiomycotina (fungos da podridão branca e parda). Mas, assim como alguns basidiomicetos, formam cavidades na parede celular, primeiro nos raios e vasos, e depois penetram na lumina dos traqueídeos ou das fibras. Seu ataque é restrito à superfície da madeira, dificilmente penetrando além de 20 mm de profundidade, deixando a lamela média composta e partes da camada terciária. No entanto, a porção atacada pode se destacar com facilidade, expondo novas regiões à

ação dos fungos. Quando úmidas, as peças de madeira atacada por fungos da podridão mole apresentam aspecto superficial amolecido que, ao secar, escurece e tende a apresentar pequenas fissuras paralelas e perpendiculares às fibras. Alguns gêneros são considerados manchadores e emboloradores nos estágios iniciais do ataque e, com a diminuição da oferta de carbohidratos livres e facilmente metabolizáveis no lume, buscam-nos na parede celular onde podem vir a produzir as cavidades (Oliveira et al., 1986). Alguns fungos como o Aspergillus sp. e o Trichoderma sp. têm limitada habilidade para atacar a lignina na madeira. A madeira deslignificada e a celulose pura são mais acessíveis. Mesmo onde o ataque foi muito intenso, particularmente em madeiras duras, com a camada S2 completamente destruída, a lamela média parece pouco afetada. A nível celular, as hifas colonizam o lume das células e passam de uma a outra através das pontuações. A degradação pode se iniciar da parede para o lume também. Ocorre a degradação em forma de "V", onde hifas de diâmetro diminuto nascem lateralmente da hifa mãe e atravessam a parede celular. No caso da degradação em forma de "T", da hifa-mãe partem hifas menores que penetram a camada S₂ da parede secundária. Cada braço cresce em sentido oposto e penetra na camada S₂ no sentido das microfibrilas da celulose, formando cavidades rombóides. A Phialophora fastigiata promove a podridão mole com ausência de cavidades. A podridão mole ocorre sob condições em que o desenvolvimento dos basidiomicetos é retardado ou inibido, como umidade muito elevada, ou pouca disponibilidade de oxigênio, ou ainda a presença de preservativos ou de extrativos. Altas temperaturas e elevadas concentrações de nitrogênio solúvel favorecem-na. O ataque destes fungos é sempre retratado como uma sucessão ou comunidade, diferentemente dos basidiomicetos onde uma espécie prevalece sobre outras. As espécies mais comuns neste processo são: Chaetomium globosum, Lecythophora

hofmannii, Trichoderma viiride, Monodictys putredinis, Penicillium spp., Aspergillus spp., Humicola alopallonella.

A madeira de carvalho degradada por *Chaetomium globosum* apresentou menor conteúdo de lignina na camada S₂ e não apresentou acúmulo de compostos aromáticos. As polioses são removidas com taxa crescente com o avanço da degradação.

Alguns fungos removem a lignina mais rapidamente que os carbohidratos. Ex.: *Thielavia terrestris*.

2.3.1.3 Fatores que interferem no processo de deterioração por fungos

Vários são os fatores que interferem no processo de deterioração da madeira por fungos. Dentre eles, a umidade pode ser considerada como o fator mais importante, pois a água é essencial para o desenvolvimento desses organismos. Madeiras com teores de umidade abaixo do ponto de saturação das fibras (PSF), cujo valor situa-se próximo a 25%, não são degradadas por fungos. Entretanto, altos teores de umidade na madeira podem influenciar as condições de aeração do substrato, limitando o crescimento dos fungos que, por serem organismos aeróbios, necessitam de oxigênio para sua sobrevivência.

A temperatura ideal para o desenvolvimento dos fungos na madeira varia de acordo com a espécie destes. Temperaturas na faixa de 5 a 65 °C permitem o desenvolvimento de fungos na madeira. Porém, a grande maioria tem seu desenvolvimento otimizado entre 20 e 35 °C. Baixas temperaturas diminuem a velocidade de degradação da madeira; e altas temperaturas podem ser letais aos fungos.

A faixa de pH que permite o desenvolvimento de fungos situa-se entre 2,0 e 7,0, sendo que os valores ótimos situam-se entre 4,5 e 5,5.

A quantidade e os tipos de extrativos presentes no cerne da madeira, e outras características próprias, podem favorecer ou inibir o desenvolvimento dos fungos (Eaton & Hale, 1993).

3 Modificação do PVA

3.1 Técnicas de caracterização dos compósitos

Diversas técnicas são utilizadas para a caracterização de materiais. Por exemplo a espectroscopia de infravermelho, a DSC e a DMTA. A DSC e a DMTA serão brevemente introduzidas pois foram utilizadas para o monitoramento das propriedades abordadas neste trabalho. O tempo de gelificação foi o teste preliminar para verificar a viabilidade do sistema [AF/PVA].

3.1.1 Tempo de gelificação

Este teste foi conduzido de acordo com a norma JIS K 6833 – General Testing Methods for Adhesives, utilizando um banho termostatizado de glicerina, termômetro, tubos de ensaio, bastões de vidro e cronômetro. O banho é ajustado na temperatura desejada. O polímero e o agente modificador são medidos nas proporções préestabelecidas. O iniciador é adicionado na proporção de 8% para todas as medidas. O tubo é imerso no banho por meio de um suporte metálico. Com o bastão de vidro é feita a verificação de seu estado físico, agitando-se cuidadosamente. A medida do tempo gasto para alcançar o estado gelatinoso é feita com o cronômetro. Os resultados estão na tabela 3.1.

3.1.1.1 Materiais e Métodos

Poli (álcool vinílico) - PVA (Mw = 2000), com valor de saponificação: 99 -100 mol%, viscosidade (solução 4% a 20 °C): 35-45 Cps, pH: 5,0 a 7,5, Mp: 200 °C; Anidrido Ftálico - AF (Mw = 148.12), Mp:131-133°C; Ácido Cítrico anidro - CA (Mw = 192.12), Mp :153 °C e 4-Dimetilaminopiridina - DMAP (Mw=122.17) foram adquiridos da Nacalai Tesque (Japão). 2,2 Dietoxiacetofenona - DEAP (Mw = 208.25) foi adquirido da Wakenyaku (Japão).

Proporção molar AF/PVA	CA		DEAP		DMAP		
	180 °C	200 °C	180 °C	200 °C	180 °C	200 °C	
50 : 50	8:33	4:26	4:20	6:09	2:59	2:55	
60 : 40	12:44	5:28	4:38	6:18	3:07	2:53	
65 : 35	11:15	6:10	5:01	4:17	3:09	2: 46	
70 : 30	11:00	7:00	5:16	4:13	2:57	3:30	

Tabela 3.1 Tempo de gelificação (minutos) dos sistemas AF/PVA utilizando diversos iniciadores. (temperaturas: 180 e 200 °C.)

Os resultados da tabela 3.1 mostram que a utilização do DMAP como iniciador acelera a reação entre PVA e AF e não se nota diferença significativa na velocidade de formação do gel com os meios de reação sendo conduzidos a 200 e a 180 °C como ocorre com os outros iniciadores.

3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A aplicação de DSC em análises térmicas é amplamente conhecida. Os principais eventos térmicos para os polímeros estão resumidos na figura 3.1.



Figura 3.1 Principais eventos térmicos verificados para os polímeros.

A maioria dos polímeros sólidos é formada segundo a técnica do "quenching" que consiste em resfriar rapidamente o polímero fundido. O polímero encontra-se então no estado vítreo. A transição do estado vítreo para o elástico, chamada de transição vítrea, na qual um polímero amorfo começa a amolecer, é um exemplo de transição de fase de segunda ordem. Tais transições são acompanhadas por mudanças na capacidade calorífica, mas não ocorrem variações de entalpia ($\Delta H = 0$). A transição vítrea aparece na curva de DSC como uma descontinuidade na linha de base na temperatura de transição vítrea (Tg). Com o aumento gradual da temperatura o polímero pode recristalizar (mostrado pelo aparecimento de um pico exotérmico) antes de ocorrer a fusão. A temperatura de fusão é o principal pico da curva endotérmica. A altas temperaturas, o polímero pode decompor (degradar) ou oxidar-se, dependendo da atmosfera a que estiver exposto (Heba-Laref *et al.*, 1999; Brown, 1988; Tubbs & Wu, 1973; Wang *et al.*, 1988).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi conduzida utilizando-se o aparelho DSC 2910 (TA Instruments, USA), pertencente ao Laboratório de Compósitos, do Instituto de Pesquisas de Madeira, Universidade de Kyoto, Japão. Uma alíquota (5 mg) da amostra foi selada sob pressão nos porta-amostras de alumínio. Os termogramas foram obtidos com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com varredura da temperatura ambiente até 500 °C.

A figura 3.2 mostra os termogramas do AF e do PVA sólidos, antes da reação. O pico da fusão do AF em 131 °C seguida pela degradação em 200 °C é bem visível. A degradação térmica provavelmente produz o ácido ftálico que se decompõe nesta faixa de temperatura. Para o PVA puro, a curva de DSC apresenta a temperatura de fusão começando em 210 °C e a degradação com início em 280 °C, seguida de oxidação.

O sistema AF/PVA sem nenhum tipo de iniciador apresenta oxidação muito rápida (temperaturas abaixo de 300 °C). Nas proporções apresentadas na figura 3.3, somente quando se utiliza 65/35 uma leve estabilidade é alcançada. Essa relação corresponde a aproximadamente 1,5 :1. Nas simulações seguintes, as proporções de 1:1; 1,5 :1 e 2:1 foram adotadas. A adição de substâncias que proporcionem maior estabilidade térmica foram consideradas: o ácido cítrico (CA), o 4-dimetilaminopiridina (DMAP) e o 2,2 dietóxiacetofenona (DEAP).



Figura 3.2 Termogramas do AF e PVA, sólidos. A seta indica o sentido endotérmico.



Figura 3.3 Termogramas do sistema AF/PVA, sem iniciador. As proporções AF/PVA estão indicadas em massa. A seta indica o sentido endotérmico.

Com a adição de CA e de DEAP (figuras 3.4 e 3.5) a temperatura de fusão continua na mesma faixa do sistema sem iniciador (~200 °C), enquanto que com a adição de DMAP, na proporção 2:1, a fusão do polímero não ocorre e outros fenômenos relacionados à degradação deste produto começam a ocorrer a temperaturas acima de 280 °C (figura 3.6). Nesta proporção, o sistema AF/PVA apresenta a eliminação do pico relativo à fusão do DMAP (110-113 °C) e do AF (131 - 133°C), aparecendo apenas um pico relativo ao processo de degradação de ligações mais fortes que podem ser ligações cruzadas, em temperaturas acima de 280 °C (figura 3.6).



Figura 3.4 Termogramas do sistema AF/PVA, nas proporções de 1/1, 1,5/1 e 2/1, utilizando o CA como iniciador. A seta indica o sentido endotérmico.



Figura 3.5 Termogramas do sistema AF/PVA, nas proporções de 1/1, 1,5/1 e 2/1, utilizando o DEAP como iniciador. A seta indica o sentido endotérmico.



Figura 3.6 Termogramas do sistema AF/PVA, nas proporções de 1/1, 1,5/1 e 2/1, utilizando o DMAP como iniciador. A seta indica o sentido endotérmico.

3.1.3 Análises Termomecânicas Dinâmicas

Análises Termomecânicas dinâmicas têm sido empregadas para estudar a mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas e, conseqüentemente, as propriedades de interfase de compósitos. Estas propriedades são influenciadas por fatores tais como (Alvarez *et al.*, 2003):

- Taxa de aquecimento;
- Dimensões dos corpos-de-prova;
- Adesão da interface matriz-fibras;
- Alinhamento das fibras;
- Homogeneidade das amostras;
- Presença de vazios.

As curvas tensão-solicitação são diferentes para cada tipo de material. A natureza destas curvas sofre influência da temperatura na qual as medidas são tomadas e da freqüência aplicada.

Para um material polimérico sujeito a uma tensão sinusoidal, a tensão e pode ser representada pela equação (3.1):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \tag{3.1}$$

onde ω = freqüência angular de vibração

t = tempo

 $\epsilon_0 = amplitude da tensão$

A freqüência angular de vibração (ω) varia em função da amplitude do stress inicial (σ_0) e do ângulo de fase (δ) [equação (3.2)]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp i (\omega t + \delta)$$
(3.2)

O Módulo Dinâmico do material (E*) ou Módulo de Young Dinâmico é expresso como um número complexo [equações (3.3, 3.4 e 3.5)]:

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0 \exp(i\delta)}{\varepsilon_0}$$
(3.3)

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{\delta_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$
(3.4)

$$E^* = E' + iE'' \tag{3.5}$$

E' - é a energia que é armazenada no material como a energia que é responsável pela resposta elástica do material.

E" - é a energia que é convertida em calor como resultado da fricção interna.

E' e E" são funções da freqüência e da temperatura.

T (E["]_{max}) - o pico expressa o nível de interação interfacial entre os componentes.

A relação entre o módulo de perda (E^{*}) e o módulo de armazenamento é definida como tan δ . O valor máximo de tan δ caracteriza a temperatura de transição vítrea (Tg).

Tan δ (tangente de perda) é uma das expressões do módulo dinâmico (E*) do material [equações (3.6, 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10)].

$$E^* = (1+i \tan \delta) E'$$
 (3.6)

$$E^* = E' + i \tan \delta \tag{3.7}$$

$$\frac{E''}{E'} = \tan\delta \tag{3.8}$$

$$\tan \delta \cdot E' = E'' \tag{3.9}$$

$$E^* = E' + iE''$$
 (3.10)

No esquema abaixo, E' e E' de um polímero amorfo estão representados como função da temperatura, à freqüência constante.



Absorções α (pico maior à direita) são devidas ao inicio dos movimentos microbrownianos dos segmentos da cadeia polimérica, imobilizados na vizinhança da superfície sólida.

As demais absorções, β , γ e outros (os picos menores à esquerda), são devidas aos movimentos dos segmentos ordinários do polímero.

O pico de T (E^{*}_{max}) de absorções α dos polímeros nos sistemas compósitos é mais alto que o do polímero quando puro, sugerindo que cadeias poliméricas nas superfícies de materiais celulósicos são imobilizados de alguma forma, fato resultante das interações moleculares entre elas e o substrato celulósico, ou resultado da ocorrência de ligações cruzadas. Este pico de T (E^{*}_{max}) é um dos parâmetros adequados para expressar o nível de interação entre os dois componentes. Quanto

mais os parâmetros de solubilidade forem próximos, os materiais serão mais compatíveis e as moléculas do polímero serão mais firmemente adsorvidas na superfície do sólido, e a ΔT (E^{max}) aumenta. ΔT (E^{max}) é aproximadamente igual à ΔT_{g} , ou à diferença da T_g do polímero no interior do compósito para a Tg do polímero propriamente dito (Mizumachi, 1991). O aumento na ΔTg pode ser explicada pela localização das tensões acumuladas quando do resfriamento do compósito (de 180 °C. na prensagem do sistema compósito, á temperatura ambiente). Com as cadeias poliméricas interagindo com as partículas de madeira, as tensões provavelmente se localizam ao redor destas partículas de madeira que, por possuírem baixo coeficiente de expansão, causam o aumento dos movimentos das cadeias poliméricas, implicando no abaixamento da Tg do polímero neste sistema compósito. Quanto maiores as interações, maior será a ΔT_{g} . Alfthan *et al.* (1973) e Oksman & Lindberg (1995) também se referem a T (tan δ_{max}) como "Tg", mostrando que a mudança na Tg é diretamente proporcional à extensão da energia de interação polímero-fibra. Com o aumento da proporção de fibras, a ΔT (E^{*}_{max}) cresce, assim como quando componentes da madeira são adicionados no lugar das fibras, significando que todos eles modificam as propriedades físicas das moléculas de polímeros em sua vizinhança. No polietileno este efeito é mais acentuado que no polibutadieno, e a xilana é mais ativa que a celulose e a lignina (Mizumachi, 1991).

Basicamente, a análise consiste em submeter a amostra a uma tensão oscilatória e medir a resposta mecânica. A tensão aplicada é, geralmente, dependendo do material e da geometria da amostra, de baixo valor, permitindo a detecção de variações mínimas no comportamento mecânico.

3.1.3.1 Materiais e Métodos

As propriedades termodinâmicas mecânicas foram estudadas utilizando-se papéis de filtro GF75 (Advantec, Japan) impregnados com as soluções de polímeros, submissão a vácuo e secagem em estufa, utilizando-se os diferentes iniciadores, para simular as interações entre celulose, PVA e AF. Os papéis de filtro impregnados foram submetidos à análise termo-mecânica dinâmica, utilizando-se o Viscoelastômetro Dinâmico Automático Rheovibron, Modelo DDV-25FP (Orientec, Japão), pertencente ao Laboratório de Melhoramento das Propriedades da Madeira, do Instituto de Pesquisas de Madeira, Universidade de Kyoto, Japão, em diferentes freqüências (1, 11 e 33 Hz), varrendo uma faixa abrangendo da temperatura ambiente até 350 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min e carga de 5,0gf.

As análises termomecânicas mostraram que houve um deslocamento do pico da temperatura nas transições α e deslocamento nas transições β . A amplitude, porém, sofre deflexão se o sistema não contém um iniciador.

A figura 3.7 mostra o comportamento do módulo de perda (E^{*}) do papel de filtro seco em estufa (105 °C) por 8 horas, nas freqüências de 1, 11 e 33 Hz. Os picos não aparecem nas freqüências de 1 e 11 Hz, e com freqüência mais alta (33 Hz) começa a se definir dois pequenos picos na faixa de 150 a 200°C que podem ser creditados à perda de água do sistema.



Figura 3.7 Relação entre o Módulo de perda [E"] (GPa) e a temperatura do papel de filtro seco em estufa a 105 °C por 8 horas. Curva superior: 1 Hz; curva do meio: 11 Hz; curva inferior: 33 Hz.



Figura 3.8 Relação entre E" (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%) seco em estufa a 105 °C por 8 horas. 1, 11 e 33 Hz como na fig. 3.7.

No gráfico relacionando o E" e a temperatura do papel de filtro impregnado com solução AF 5%, seco em estufa a 105 °C por 8 horas, verificou-se a formação do pico em 180 °C, demonstrando que ocorreu um aumento no nível de flexibilização das cadeias de celulose, devido à liberação de água e à esterificação promovida pelo AF (figura 3.8).

Com os papéis de filtro impregnados com a mesma solução AF 5%, mas seco em estufa a 180 °C por 2 horas, verificou-se a formação de dois picos, o primeiro entre 130 e 150 °C e outro largo, de amplitude menor que o primeiro, acima de 270 °C (figura 3.9).

A maior amplitude do pico em temperaturas menores indica que em todas as freqüências está ocorrendo movimento das cadeias de celulose. A formação do segundo pico em temperatura mais elevada indica que há início de movimentos microbrownianos restritos, mas que não há imobilização ou ligações cruzadas entre a celulose e o AF.

Com a secagem em estufa a 200 °C por 2 horas C (figura 3.10), verificou-se o desaparecimento dos picos formados tanto em 105 quanto em 180 °C, e as curvas ficaram muito parecidas com as do papel de filtro sem impregnação (figura 3.7). Este fato se deve à hidrólise do anidrido ftálico a ácido ftálico, que se decompõe a 200 °C. Logo, poucas cadeias de celulose foram modificadas pelo AF.



Figura 3.9 Relação entre E" (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%) seco em estufa a 180 °C por 2 horas. 1, 11 e 33 Hz como na fig. 3.7.



Figura 3.10 Relação entre E" (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%) seco em estufa a 200 °C por 2 horas. 1, 11 e 33 Hz como na fig. 3.7.

A figura 3.11 mostra os papéis de filtro impregnados com solução PVA 4% e secos em estufa a 105 °C por 8 horas. O movimento de cadeias aumenta muito e também aparece o pico associado à imobilização do polímero sintético ou à formação de ligações cruzadas, de amplitude um pouco menor que a das cadeias ordinárias. Em freqüências mais elevadas, o pico em temperatura mais alta se afina, fazendo supor que em freqüência mais baixa pode estar havendo a sobreposição de dois picos.



Figura 3.11 Relação entre E" (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com PVA (4%) seco em estufa a 105 °C por 8 horas. 1, 11 e 33 Hz como na fig. 3.7.



Figura 3.12 Relação entre E" (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com PVA (4%) seco em estufa a (a) 180 °C e (b) 200 °C por 2 horas. 1, 11 e 33 Hz como na fig. 3.7.

Com a secagem a 180 °C por 2 horas (figura 3.12a), o pico em temperatura mais baixa se alarga e aumenta, indicando que pode estar havendo sobreposição das absorções $\beta \in \gamma$. As absorções $\beta \in \gamma$ ficam evidenciadas quando a impregnação é feita com secagem a 200 °C (figura 3.12b).

No sistema [AF – PVA – celulose], sem a utilização de iniciador, processado a 105 °C, mesmo deixando por 8 horas, ainda predomina a absorção β, principalmente aumentando-se as freqüências (figura 3.13).

Quando a reação se processa a elevadas temperaturas, as absorções secundárias $\beta e \gamma$ sofrem deflexão, indicando que há predomínio das interações substrato-polímero e das ligações cruzadas (figura 3.14a e 3.14b). Quando a reação é deixada para processar por 2 horas a 200 °C, as absorções $\beta e \gamma$ praticamente desaparecem, ficando apenas a absorção α .



Figura 3.13 Relação entre E" (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%) e PVA (4%) seco em estufa a 105 °C por 8 horas. 1, 11 e 33 Hz como na figura 3.7.



Figura 3.14 Relação entre E" (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF 5(%) e PVA (4%) seco em estufa a (a) 180 °C e (b) 200 °C por 2 horas. 1, 11 e 33 Hz como na fig. 3.7.

Para os sistemas [AF – PVA – celulose] tanto com como sem iniciador, processados a 105 °C por 8 horas, os picos permaneceram situados na mesma região de temperatura, só variando na amplitude das absorções α . No sistema onde o DEAP foi utilizado como iniciador (Figura 3.16) eles aparecem praticamente com a mesma amplitude que a absorção β , muito semelhante ao sistema sem o iniciador. Nos outros casos, as absorções secundárias predominaram (Figuras 3.15a e Figura 3.16b).



Figura 3.15 Relação entre E" (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com (a) AF (5%), PVA (4%) e CA (0,2%) e (b) AF 5%), PVA (4%) e DMAP (0,2%), secos em estufa a 105 °C por 8 horas. 1, 11 e 33 Hz como na fig. 3.7.



Figura 3.16 Relação entre E" (GPa) e a temperatura do papel de filtro impregnado com AF (5%), PVA (4%) e DEAP (0,2%), seco em estufa a 105 °C por 8 horas. 1, 11 e 33Hz como na fig. 3.7.



Figura 3.17 Comparação entre E" (GPa) do papel de filtro impregnado com PVA (4%) e com os sistemas [AF-PVA] com e sem iniciador, seco em estufa a 180 °C por 2 horas. Freq.: 1Hz.

Para o sistema [AF – PVA] sem o iniciador, conduzido a 180 °C, o pico da absorção α permaneceu situado na mesma região de temperatura do pico do PVA, um

pouco deslocado à esquerda, porém a amplitude aumentou (figura 3.16). Para a análise em freqüência mais elevada – 33 Hz (figura 3.17), no entanto, a amplitude diminuiu. A diminuição para temperaturas mais baixas foi mais acentuada com o iniciador DEAP tanto em 1 Hz como em 33 Hz.

Deslocamentos para regiões de temperaturas mais elevadas foram verificados para os sistemas curados a 180 °C utilizando os iniciadores CA e DMAP, em qualquer freqüência, o que significa que as perdas demoram mais a ocorrer e que estes iniciadores conferem maior estabilidade mecânica ao sistema [AF-PVA]. O DEAP, por sua vez, não contribui para promover a estabilidade entre o substrato celulósico e o polímero.



Figura 3.18 Comparação entre E" (GPa) do papel de filtro impregnado com PVA (4%) e com os sistemas [AF-PVA] com e sem iniciador, seco em estufa a 180 °C por 2 horas. Freq. 33 Hz.



Figura 3.19 Comparação entre E" (GPa) do papel de filtro impregnado com PVA (4%) e com os sistemas [AF-PVA] com e sem iniciador, seco em estufa a 200 °C por 2 horas. Freq.: 1 Hz.

Os sistemas [AF – PVA] tanto com como sem o iniciador, conduzidos a 200 °C por 2 horas, mostraram que os picos permaneceram situados na mesma região ou abaixo da temperatura de pico do PVA, evidenciando que a decomposição do AF ocorreu tanto no sistema sem o iniciador como naqueles com os iniciadores (figura 3.19).

Quando o sistema é conduzido a 170 °C por 2 horas, os iniciadores CA e DMAP também se mostraram mais eficazes que o DEAP (figura 3.20), porém, não evidenciaram a diferença de mais de 20 °C entre as temperaturas dos picos de E" entre os sistemas com CA e com o DMAP que aparece com a cura a 180°C por 2 horas (figura 3.17 e 3.18).



Figura 3.20 Comparação entre E" (GPa) do papel de filtro impregnado com os sistemas [AF-PVA] com iniciador, seco em estufa a 170 °C por 2 horas. (a) Freqüência: 1 Hz. (b) 33 Hz.

Os ganhos percentuais em massa e as perdas por lixiviação dão idéia de como eram fortes ou fracas as interações substrato-matriz polimérica. A figura 3.21 mostra que o AF é incorporado intensamente ao substrato quando curado a 105 e 180 °C. Mas a 200 °C praticamente não é incorporado. Como mencionado na análise por DSC, o AF, em tratamento térmico, se transforma em ácido ftálico que sofre decomposição nesta temperatura. O PVA apresenta o mesmo ganho (~25%) nas diferentes temperaturas de cura. Os sistemas AF/PVA apresentam um decréscimo de ganho em massa de acordo com o aumento da temperatura de cura.

As fortes interações ficam evidenciadas quando se faz um teste de lixiviação, submetendo os papéis de filtro impregnados a água fervente por 2 horas, com agitação constante. Os papéis de filtro impregnados com PVA e com AF/PVA apresentam perda de massa abaixo de 4% (figura 3.22) quando curado a 180 °C. Os papéis de filtro impregnados somente com AF perdem em torno de 30% em massa. Quando curados a 200 °C, os papéis impregnados com AF perdem menos, mas o ganho também tinha sido insignificante.



Figura 3.21 Relação entre temperatura de cura e ganho percentual em massa dos papéis de filtro impregnados com AF, com PVA e com os sistemas AF/PVA.



Figura 3.22 Relação entre temperatura de cura e perda percentual em massa dos papéis de filtro impregnados com AF, PVA e os sistemas AF/PVA, quando submetidos à lixiviação com água fervente.

Existe uma faixa de temperatura em que o AF é mais eficiente no sistema AF/PVA. Acima de 105 °C e abaixo de 200 °C. Acima desta temperatura ele se decompõe e não atua como esperado.

4 Compósitos madeira-PVA

4.1 Processamento do Compósito madeira-PVA

No capítulo anterior, o sistema AF/PVA foi estudado. A necessidade de utilizar um iniciador para que o produto tenha maior estabilidade térmica e propriedade mecânica satisfatória para determinadas finalidades ficou comprovada. Neste capítulo a proposta é a produção de um compósito de matriz polimérica biodegradável, utilizando os resíduos de madeira como reforço, que apresente boas propriedades mecânicas, e que mantenha a característica de biodegradabilidade.

Neste capítulo, a produção do compósito farinha de madeira-PVA foi estudada segundo o roteiro:

- 4.1 Preparo da farinha de madeira
- 4.2 Planejamento fatorial
- 4.3 Ensaios mecânicos
- 4.4 Teste de durabilidade
- 4.5 Espectroscopia de infravermelho
- 4.6 DSC

4.1.1 Preparo da farinha de madeira

Cavacos de Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don), proveniente da província de Akita – Japão, com gravidade especifica de 0,3 g/cm³; conteúdo de umidade: 10,32%; teor médio de lignina e de holocelulose: 32,3% e 73,3%; e de cinzas: 0,72% (Wood Industry Handbook); rejeitos do processamento da madeira para confecção de corpos-de-prova para o Wood Research Institute, foram triturados em moinho de facas e secos em estufa a 105 °C por 48 horas. Depois de resfriado em dessecador à temperatura ambiente, o pó passou por um sistema de peneiras (Bertel) com 4 ciclos de uma hora cada de agitação. Cada fração foi acondicionada em recipiente hermeticamente fechado. As frações separadas foram:

25 mesh (500 μm); 60 mesh (250 μm); 120 mesh (125 μm); 235 mesh (63 μm); 330 mesh (45 μm); 440 mesh (32 μm).

4.2 Planejamento Fatorial

Para a produção dos compósitos foi feito um planejamento estatístico fatorial (Box & Hunter, 1978) do tipo 3³, onde o expoente representa o número de variáveis independentes e a base representa o número de níveis. Os testes preliminares foram

efetuados com os reagentes no estado sólido: farinha de sugi, AF e PVA. As proporções (em massa) foram: farinha de sugi = 50% e AF = PVA = 25%.

Materiais utilizados:

Poli (álcool vinilico) [PVA] (Mw=2000) Valor de saponificação: 99 -100 mol% Viscosidade (solução 4% a 20°C): 35-45 Cps pH: 5.0 a 7.5 T_f: 200 °C Nacalai Tesque (Japão)

Anidrido Ftálico [AF]

(Mw=148.12 g/mol)

T_f: 131-133 ℃;



Nacalai Tesque (Japão)

Ácido Cítrico anidro [CA] Tr:153 °C (Mw=192.12 g/mol)

Nacalai Tesque (Japão)



4-Dimetilaminopiridina [DMAP]

(Mw=122.17 g/mol)

T_f: 110 – 113 ℃



Nacalai Tesque (Japão).

2,2 Dietoxiacetofenona [DEAP]

(Mw=208.25 g/mol)



Wakenyaku (Japão).

Os iniciadores CA, DMAP e DEAP foram empregados na proporção de 4,7% (em massa). A pressão e o tempo de prensagem foram de 50 MPa e 30 minutos, respectivamente. Todas as variáveis e seus níveis foram combinados três a três, e todas as combinações foram submetidas a ensaios mecânicos com três repetições. As variáveis adotadas foram:

T - temperatura;

S - dimensão das partículas de madeira;

I - iniciadores.

Os valores adotados para os níveis foram: T = 140, 160 e 180 °C;

Como parâmetro para aferir a resposta foi considerado o módulo de ruptura (MOR) na resistência à flexão. Os corpos-de-prova foram submetidos ao ensaio de flexão utilizando a Instron 5500R – USA, pertencente ao Laboratório de Compósitos do Instituto de Pesquisas de Madeira, WRI, de acordo com norma ASTM D 790-96A. A tabela 4.1 mostra a influência dos parâmetros T, S e I sobre o MOR, para os compósitos produzidos com os reagentes no estado sólido.

Tabela 4.1 – Planejamento fatorial 3^3 para a produção de compósitos a partir de reagentes no estado sólido. P = 50 MPa e t = 30 minutos.

	······································	0		
	1	5	1	
	1 – 140 °C	1 – 250 μm	1 – CA	MOR (MPa)
Experimento	2 – 160 °C	2 – 125 um	2 – DEAP	(media)
	3 – 180 °C	3 – 45 um	3 – D M AP	
1	1	1	1	43
2	1	1	2	45
3	1	1	3	41
4	1	2	1	38
5	1	2	2	36
6	1	2	3	37
7	1	3	1	35
8	1	3	2	34
9	1	3	3	35
10	2	1	1	44
11	2	1	2	48
12	2	1	3	47
13	2	2	1	42
14	2	2	2	43
15	2	2	3	44
16	2	3	1	40
17	2	3	2	43
18	2	3	3	42
19	3	11	1	46
20	3	11	2	45
21	3	11	3	47
22	3	2	11	48
23	3	2	2	47
24	3	2	3	49
25	3	3	1	47
26	3	3	2	49
27	3	3	3	48

Cada medida de MOR refere-se a uma média de três medidas.

Considerando que todos os compósitos produzidos a partir de reagentes sólidos apresentaram densidade variando de 1,38 a 1,40 g/cm³, aparência insatisfatória devido à não homogeneização da mistura, com regiões claras pontilhadas por regiões escuras, e também os baixos valores de MOR, decidiu-se produzir os compósitos a partir de soluções, garantindo que o PVA, AF e as partículas de madeira entrem em contato íntimo. Para a nova série de experimentos foram preparadas as seguintes soluções: PVA 4%;

AF 5%; DMAP 1%; CA 1%; DEAP 1%;

Volumes destas soluções foram medidas de modo a obter as proporções (em massa) requeridas. Em todos os experimentos a concentração de sugi foi de 50% e de AF e PVA de 25% (em massa). A massa dos iniciadores foi 4% da massa total. A farinha de sugi foi adicionada à mistura das soluções de PVA, AF e iniciador, e agitada vigorosamente sob leve aquecimento. A massa obtida foi transferida para um recipiente plano e seca em estufa a 50 °C por 15 horas. As crostas foram sendo removidas durante a secagem. O material seco foi submetido a 4 ciclos de 15 minutos no homogeneizador de alta potência. Para assegurar a homogeneização da mistura, o tamanho das partículas foi controlado por uma peneira (100 mesh). O material foi seco em estufa novamente, a 105 °C, por 12 horas. Depois de resfriado em dessecador, as peças foram moldadas na prensa automática Siwa (Japão), com capacidade para 15 toneladas, em moldes de 70 mm de diâmetro. A pressão foi fixada em 50 MPa e o tempo de prensagem em 30 minutos. A temperatura, o tamanho das partículas de sugi
e os iniciadores foram variados. Os corpos-de-prova foram cortados da peça circular. De cada peça foram utilizados 4 corpos-de-prova retangulares, da parte central, medindo 50mm X 10mm X 2mm, que foram lixadas para evitar a propagação de microtrincas. A tabela 4.2 mostra a influência do tamanho das partículas, temperatura e proporção AF/PVA sobre o MOR dos compósitos produzidos a partir de soluções. A pressão e o tempo de prensagem foram de 50 MPa e 30 minutos, respectivamente.

	Т	S	1	
	1 – 140 °C	1 – 250 um	1 – CA	MOR (MPa)
Experimento	2 – 160 °C	2 – 125 um	2 – DEAP	$(média \pm SD)$
•	3 – 180 °C	$3 - 45 \mu m$	3 – DMAP	(
1	1	<u> </u>	1	53 + 2
2	1	1	2	55 ± 3
3	1	1	3	51 + 3
4	1	2	1	53 + 3
5	1	2	2	55 + 3
6	1	2	3	57 + 3
7	1	3	1	57 + 4
8	1	3	2	58 + 3
9	1	3	3	57 + 5
10	2	1	1	63 + 6
11	2	1	2	64 + 4
12	2	1	3	65 + 6
13	2	2	1	65 ± 4
14	2	2	2	64 + 5
15	2	2	3	66 ± 3
16	2	3	1	67 ± 7
17	2	3	2	<u>66 ± 5</u>
18	2	3	3	67 ± 6
19	3	1	1	64 ± 6
20	3	1	2	65 + 5
21	3	11	3	64 + 4
22	3	2	1	<u>68 + 3</u>
23	3	2	2	<u>69 + 2</u>
24	3	2	3	72 + 5
25	3	3	11	66 + 4
26	3	3	2	71+3
27	3	3	3	72 + 6

Tabela 4.2 - Planejamento fatorial 3³ utilizado para os compósitos produzidos a partir de soluções. P = 50 MPa e t = 30 minutos.

Cada valor de MOR refere-se a uma média de três medidas.

Nesta série os valores de MOR obtidos foram superiores àqueles obtidos a partir de reagentes no estado sólido. A média foi de 63 MPa e o desvio padrão foi de 6 MPa. Valores superiores de MOR foram obtidos para os compósitos produzidos a 180 °C com dimensões de partículas de sugi de 125 e 45 µm. A produção dos compósitos a partir das soluções foi escolhida como a melhor opção para garantir melhores propriedades mecânicas. A tabela 4.3 mostra os resultados da análise fatorial.

Efeitos	Valor estimado \pm desvio padrão
Média	63 ± 6
Efeitos principais	
Tamanho das partículas (S)	-3 ± 12
Iniciador (I)	-1 ± 12
Temperatura (T)	-11 ± 12
Interações de dois fatores	
TXS	-0,3 ± 12
ТХІ	0,05 ± 12
SXI	-0,1 ± 12
Interações de três fatores	
TXSXI	-1,2 ± 12

Tabela 4.3 – Efeitos e desvio padrão calculados para o planejamento fatorial 3³ para a produção dos compósitos.

Os efeitos se localizam abaixo do erro estatístico. A temperatura foi o parâmetro mais importante na busca de um compósito que apresente satisfatórias propriedades mecânicas. Para os compósitos produzidos a 140 °C (temperatura de prensagem), os valores de MOR ficaram abaixo de 60 MPa para qualquer tamanho de partículas e para qualquer iniciador. Aumentando-se a temperatura de prensagem, valores de MOR de 70 MPa foram atingidos quando os compósitos foram produzidos com farinha de sugi apresentando dimensões de partículas de 125 e c/e 45 µm, e com os iniciadores DMAP e DEAP. De acordo com os resultados das análises de DSC e DMTA (Figuras 3.6 e

3.17), o DMAP mostrou resultados mais satisfatórios como o iniciador que melhor promove a interação entre o substrato celulósico e a matriz polimérica. E também como estabilizador térmico, pois, quando este foi utilizado, o pico relativo ao amolecimento do polímero desapareceu sugerindo que o polímero inicial já não estaria presente, e mostrando o aparecimento do pico relativo ao processo de formação de ligações cruzadas. Com mais este resultado, o DMAP foi escolhido como o iniciador para a produção dos compósitos. A dimensão das partículas de 45 µm foi determinada já que este parâmetro não influencia de modo decisivo na produção dos compósitos, e também por ser a fração mais abundante.

A temperatura foi o parâmetro mais importante mostrado pelos planejamentos estatísticos. Uma série de compósitos foi produzida para se obter mais informações sobre sua influência sobre este sistema. Os compósitos foram produzidos com a farinha de madeira (tamanho das partículas de **j4tô**), utilizando o iniciador DMAP (4%), P = 80 MPa e t = 30 minutos. Após submissão aos ensaios de flexão, os resultados mostraram que o MOR aumentou com o aumento da temperatura de prensagem, atingindo o valor máximo de ~70MPa com a temperatura de 180°C. Acima desta temperatura os valores de MOR sofreram decréscimo (Fig. 4.1), verificando-se a ocorrência do fenômeno da fluência dos compósitos durante a prensagem.



Figura 4.1 - Efeito da temperatura de prensagem sobre o MOR. I = DP = 80 MPa e t = 30 minutos.

A tabela 4.4 mostra o planejamento fatorial usado para avaliar a influência da pressão de prensagem, do tempo de prensagem e da concentração do iniciador sobre o MOR dos compósitos produzidos a partir de soluções. A temperatura de prensagem foi de 180 °C.

Tabela 4.4 - Planejamento fatorial 2^3 para avaliar a influência da pressão de prensagem e da concentração do iniciador sobre o MOR dos compósitos. T = 180 °C.

	Р	С	t	
Experimento	1 – 50 MPa	1 – 1,5 %	1 – 20 min	MOR (MPa)
	2 – 80 MPa	2 – 3,0 %	2 – 30 min	(média ±SD)
1	1	1	1	91 + 3
2	1	1	2	87 ± 3
3	1	2	1	88 ± 4
4	1	2	2	79 + 4
5	2	1	1	76 + 3
6	2	1	2	87 + 4
77	2	2	1	78 + 5
8	2	2	2	75 ± 3

A média foi de 83 MPa e o desvio padrão foi de 6 MPa. Os resultados da análise fatorial estão resumidos na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Efeitos e desvio	padrão calculados para	a o planejamento fatorial 23	' para a
	produção dos compósi	tos.	

Efeitos	Valor estimado \pm desvio padrão
Média	83±6
Efeitos principais	
Pressão (P)	7 ± 12
Concentração do iniciador (C)	-5 ± 12
Tempo de prensagem (t)	-1 ± 12
Interações de dois fatores	
СХР	-0,3 ± 12
CXt	5 ± 12
PXt	5 ± 12
Interação de três fatores	
CXPXt	0,5 ± 12

į

- -- -

Todos os efeitos estão abaixo do erro estatístico. A pressão de prensagem foi o parâmetro que mais influenciou na resistência mecânica, seguida pela concentração do iniciador. O tempo de prensagem não exerce grande influência. Utilizando-se pressões próximas a 100 MPa ocorre a fluência do compósito. Isto se deve ao fato de que quando um material polimérico amolece, freqüentemente torna-se pegajoso e apresenta-se como adesivo. Este fato deve-se ao aumento da área de contato aliado à interdifusão das cadeias poliméricas, causado pelo aumento do movimento molecular que se estabelece acima do ponto de transição vítrea.

Com os resultados obtidos, os parâmetros para a produção dos compósitos foram assim fixados:

Iniciador: DMAP

Tamanho das partículas de madeira: 45 µm;

Temperatura de prensagem: 180 °C;

Pressão de prensagem: 50 MPa;

tempo de prensagem: 20 minutos.

A proporção de farinha de madeira (Cel), de PVA e de AF foi fixada segundo a tabela 4.6. Sete composições foram determinadas como A, B, C, D, E F e G. A proporção de farinha de madeira (Cel) foi calculada considerando-se o teor de celulose na espécie *Criptomeria japonica* (~40%) da qual foi utilizado o resíduo, e considerando como monômero da celulose uma unidade de anidroglicose (Mw = 162 g/mol). Esta proporção de farinha de madeira é constante em massa. As proporções de AF e de PVA são variáveis embora a soma AF + PVA seja constante (em massa). Soluções aquosas de AF 5% e PVA 4% foram preparadas sob aquecimento a 70 °C e

agitação constante utilizando-se um agitador magnético. As soluções foram misturadas nas proporções requeridas sob agitação constante e aquecimento a 70 °C. A farinha de madeira foi acrescentada à solução e homogeneizada, mantendo-se a temperatura constante. Por último acrescentou-se o iniciador, agitando continuamente até que uma mistura totalmente homogênea fosse formada. A solução foi transferida para um recipiente plano e levada para a estufa com circulação de ar a 70°C por 12 horas. Elevou-se a temperatura para 105 °C e manteve-se por mais 8 horas. A solução foi retirada e resfriada em temperatura ambiente. Depois, a solução sólida foi raspada com uma espátula e homogeneizada em 4 ciclos de 15 minutos em homogeneizador de alta potência. A mistura homogênea foi passada em peneira de 100 mesh (150μm). O pó assim obtido retornou à estufa a 105 °C por mais 3 horas. Depois de retirado e resfriado em dessecador, os compósitos foram prensados a quente (180 °C e 50 MPa) na prensa hidráulica Siwa (Japão), pertencente ao Laboratório de Compósitos (do Wood Research Institute-WRI), Kyoto, Japão, por 20 minutos e resfriados por 10 minutos com circulação de água.

	Compósitos						
	A	В	С	D	Ε	F	G
Cel*	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
PVA *	0	11,0	10,0	9,0	8,0	6,0	4,0
AF *	0	0	0,3	0,7	1,1	1,8	3,3
Cel/PVA**	80	0,11	0,12	0,13	0,15	0,20	0,30
AF/PVA **	0	0	0,03	0,08	0,14	0,30	0,83
<u>Cel + PVA</u> **	00	00	37	15	8	4	2

Tabela 4.6	3 - Pro	porcão	molar	dos	compósitos.
------------	---------	--------	-------	-----	-------------

*em mol. Farinha de madeira (Cel); Celulose = 162g/mol; PVA = 44g/mol; AF = 148g/mol. **proporção molar.

A farinha de madeira prensada a quente (180°C e 50MPa) por 20 minutos, sem a utilização de adesivos ou outro produto químico, foi denominada de compósito A. É um

produto de aparência plástica e cor clara. Os compósitos de farinha de madeira/PVA apresentam tonalidades variadas, de acordo com a proporção de AF. Aqueles com maiores proporções de AF apresentam cor escura, superfície lisa e brilhante e aparência plástica (Fig. 4.2).



Figura 4.2 – Aparência visual dos compósitos de farinha de madeira – PVA prensados a quente (180°C e 50MPa) por 20 minutos, com as proporções de AF, PVA e AF/PVA.

4.3 Ensaios mecânicos

Da amostra obtida de forma circular de 70 mm de diâmetro foram cortados quatro corpos de prova de aproximadamente 50mm de comprimento e 10 mm de largura, com aproximadamente 2mm de espessura. Uma parte destes corpos-de-prova foi destinada ao tratamento com água quente e posterior avaliação de resistência mecânica, outra aos testes de biodegradação e outra aos testes mecânicos.

Os corpos-de-prova destinados aos ensaios mecânicos foram cuidadosamente lixados para eliminar as microtrincas e depois secos em estufa a 60 °C por 8 horas. Os testes mecânicos foram conduzidos de acordo com a norma da ASTM D 790-96A, com

uma Máquina Universal de Testes Instron 5500R (Instron Co., USA), pertencente ao Laboratório de Compósitos do Instituto de Pesquisas em Madeira, Universidade de Kyoto, Japão. A taxa de extensão foi de 20000pts/secs, a velocidade da cruzeta: 5mm/min, a distância entre os suportes (span): 40mm, a temperatura ambiente e a umidade relativa de 50%. 20 corpos-de-prova de cada classe foram ensaiadas.

Do ensaio de flexão estática, obteve-se o módulo de ruptura (MOR, em Kgf/cm²) pela expressão (4.1):

$$MOR = \frac{3Pl}{2bd^2} \tag{4.1}$$

onde I = comprimento

b = largura

d = espessura

P = carga de ruptura (em Kgf)

E o módulo de elasticidade (MOE, em Kgf/cm²) pela expressão (4.2):

$$MOE = \frac{P_l l^3}{4bd^3 v_l}$$
(4.2)

onde P_1 = carga no limite da proporcionalidade (em Kgf)

 y_1 = deformação no limite da proporcionalidade (em mm)

O valor inédio (\overline{y}) foi calculado pela expressão (4.3):

$$-\frac{1}{y} = \frac{\sum y}{n}$$
(4.3)

considerando: y = valor medido

 \overline{y} = valor médio

n = número de valores medidos

O desvio padrão (s) foi calculado pela expressão (4.4):

$$s = \sqrt{\frac{\sum (y - \bar{y})^2}{n - 1}}$$
 (4.4)

As figuras 4.7 e 4.8 mostram os resultados do ensaio de flexão antes e após o teste de durabilidade.

4.4 Teste de durabilidade

O teste de durabilidade foi efetuado segundo o padrão JIS A 5908 (1994), colocando-se os corpos de prova em um béquer com água destilada a 70 °C por duas horas, com agitação constante (400 rpm). As dimensões, as massas e as propriedades mecânicas foram medidas antes e após o teste. A tabela 4.7 mostra a variação de densidade dos compósitos ao serem submetidos ao teste de durabilidade. O tratamento com água quente aumenta a propensão ao inchamento da madeira. Apesar de moldado a quente e da aparência plástica, o compósito A não resiste à água ou à umidade. Ao submete-lo ao teste con água quente, este intumesce, perde a adesão, diminuindo sua densidade. Os compósitos B e C, apesar de apresentarem coloração

devido à presença de PVA (compósito B) e de PVA e AF (compósito C) também apresentam intumescimento e grande variação na densidade (Tabela 4.7).

durabilidade.								
Compósito	Densidade	(g/cm^3)	Variação de					
	Antes	Após	Densidade (%)					
A	1.28	1.15	10,2					
В	1.28	1.15	10,2					
С	1.25	1.22	12,8					
D	1.24	1.15	7,3					
E	1,25	1,09	2,4					
F	1.27	1.26	0,8					
G	1.27	1.26	0,8					

Tabela 4.7 – Densidades dos compósitos madeira-PVA antes e após o teste de durabilidade.

A farinha de madeira prensada (compósito A), não tendo a proteção do polímero, ao término do teste de durabilidade apresenta lixiviação (Figura 4.5b). Os demais compósitos de madeira-PVA apresentam separação das partículas de madeira. A separação obedece uma ordem decrescente com o aumento da proporção de AF no compósito (Figuras 4.3 e 4.4).



Figura 4.3 –Micrografias (MEV) dos compósitos antes do teste de durabilidade. Compósitos: (a) B; (b) C; (c) D; (d) E; (e) F; (f) G; Aumento de 2000X.



Figura 4.4 – Micrografias (MEV) dos compósitos após o teste de durabilidade. Compósitos: (a) B; (b) C; (c) D; (d) E; (e) F; (f) G; Aumento de 2000X.



Figura 4.5 – Micrografias (MEV) do compósito A (farinha de madeira prensada): (a) antes e (b) após o teste de durabilidade. Aumento de 2000X.

A resistência à água ou à umidade pode ser devido à ocorrência de ligações cruzadas que impedem que a água penetre entre as cadeias de celulose. As variações das densidades dos compósitos quando submetidos ao teste de durabilidade estão apresentados na tabela 4.6. A variação verificada na densidade do compósito B foi do mesmo nível daquela do compósito A. O compósito C foi o que mais perdeu massa,

superando os compósitos A e B. A presença de pequena percentagem de anidrido ftálico reagiu com o PVA, favorecendo a saída de moléculas de água da rede de ligações de hidrogênio entre as cadeias de PVA. Os compósitos D e E apresentam diminuição das interações partículas de madeira-matriz de PVA ao término do teste (Fig. 4.4c e 4.4d). Os compósitos F e G, que apresentam as mais altas concentrações de AF, foram os que apresentaram menores variações na densidade, e as interações entre partículas de madeira continuam fortes (Fig. 4.4e, 4.4f e 4.6).

Quando a proporção [Cel + PVA /AF] se aproxima de 2, os compósitos apresentam pouca variação de densidade, significando que todo o AF reagiu com os outros produtos com sítios reativos disponíveis, a madeira e o PVA (Fig. 4.6).



Figura 4.6 – Relação entre a variação da densidade (%) e a proporção molar [Cel+PVA]/AF dos compósitos madeira-PVA.

Os compósitos B e C foram os que apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade (MOE), com valores em torno de 10 GPa. O compósito B, no entanto, perde quase 90% de seu valor de MOE ao ser submetido ao teste de durabilidade (Figuras 4.7 e 4.8).



Figura 4.7 – Módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos farinha de madeira-PVA antes e após o teste de durabilidade.



Uma das possíveis razões está na sua estrutura, pois quando o anidrido ftálico não é utilizado não ocorrem ligações diretas entre a matriz polimérica e as partículas de madeira. Neste caso, as perdas tanto em MOR quanto em MOE são mais drásticas que nos outros compósitos. As perdas só não são maiores que as do compósito A que apresenta perda de ~100% de seu valor tanto em MOR quanto em MOE . Os compósitos F e G apresentaram valores de MOE em torno de 9,0 GPa e de MOR em torno de 85 MPa. Após o teste de durabilidade, os valores apresentados foram de aproximadamente 6,0 GPa e 60 MPa, com retenção de 66,6 e 70,6% dos valores de MOE e MOR originais.

4.5 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica importante na caracterização da estrutura química de compostos. A interação da fração infravermelha da radiação eletromagnética (entre o visível e o microondas) com um composto resulta na absorção de certos comprimentos de ondas característicos correspondentes a energia de transição entre vários estados vibracionais-rotacionais dos grupos de átomos presentes no composto. Ou seja, os grupos funcionais produzem bandas de absorção características. Quando a radiação é absorvida pela matéria, em geral é convertida em energia de vibração ou de rotação molecular, dependendo da faixa de frequência . As vibrações moleculares podem ser de dois tipos: as deformações axiais ou deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento periódico ao longo do eixo da ligação. Uma vibração de deformação angular é um movimento no qual ocorre uma variação interna do ângulo de ligação num grupo de átomos ou deste em relação à molécula como um todo. O comprimento de onda de uma absorção depende das

massas relativas das moléculas, das constantes de força das ligações e também da geometria das moléculas.

Os espectros de absorção vibracionais e rotacionais costumam aparecer como uma série de linhas ou bandas. As intensidades das bandas são expressas em transmitância ou em absorbância. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é definida como o logarítmo do recíproco da transmitância (Silverstein *et al.*, 1994).

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica útil para a análise das modificações na estrutura dos produtos antes e após a reação química e também nas modificações que ocorrem no processo de biodegradação.

Os espectros de infravermelho do sugi, PVA e do AF, antes da reação, foram obtidos pela técnica da pastilha de brometo de potássio (KBr) com os reagentes sólidos. A figura 4.9 apresenta os espectros. No espectro do sugi observa-se a região de impressão digital da lignina e das polioses (800 –1800 cm⁻¹), grupos hidroxilas (3360–3480 cm¹), grupos carboxilas (acima de 3500 cm⁻¹), assim como o estiramento da carbonila (C=O) em ~1740 cm⁻¹ (Colom *et al.*, 2003; Pouchert, 1985). As principais bandas de absorção da lignina estão entre 1510 e 1610 cm⁻¹ (relativo às vibrações do anel aromático) e entre 1460 e 1470 cm⁻¹ (relativo às deformações simétricas no C-H) (Fengel & Wegener, 1989). No espectro do PVA estão assinalados os grupos de OHs intermoleculares em torno de 3400 cm⁻¹ e os OHs livres, não-associados (acima de 3600 cm⁻¹). O pico abaixo de 1000 cm⁻¹ está relacionado ao estiramento de grupos carboxilas e de grupos acetila, remanescentes do processo de hidrólise do acetato de vinila. Os grupos acetatos (1735 -1750 cm⁻¹) estão presentes em pequena quantidade. Quanto menor o grau de hidrólise, mais acentuado este pico. Neste caso, como o PVA é 99% hidrolizado, aparece pouco acentuado. Q anidrido ftálico (AF) apresenta picos

abaixo de 1500 cm⁻¹ relativos a vibrações do anel aromático e às duplas ligações, e em

~1380 cm⁻¹ relativo ao estiramento acoplado de C-CO-O-CO-C.

As absorções características de infravermelho estão assinaladas na tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Absorções características no infravermelho (Colom *et al.*, 2003; Pouchert, 1985).

<u>Número de onda (cm⁻¹)</u>	Absorcões devidas
Acima de 3600	Estiramento de grupos OH livres, não associados
3360 - 3480	Estiramento de grupos OH
2800 - 3000	Estiramento do OH em grupos metílicos e metilênicos
1740	Estiramento de grupos C=O de acetila ou ácidos
1510 – 1610	Estiramento de C=C do anel aromático (lignina)
1460 - 1470	Deformação assimétrica no C-H
1426	Deformação do CH ₂ (celulose)
1380	Estiramento do C-O-C
1360 - 1370	Deformação simétrica no C-H (lignina)
1335	Deformação do OH no plano (celulose)
1330	Estiramento acoplado do C-CO-O-CO-C (AF)
1316	Vibração do CH ₂
1158	Estiramento assimétrico C-O-C (celulose)
982	Estiramento das ligações C=C das cadeias de poliésteres
898	Estiramento assimétrico dos anéis fora do plano (celulose)
851	Deformação do C-H do anel aromático

A Fig. 4.10 mostra os espectros de infravermelho dos produtos resultantes da reação entre PVA e AF, entre AF e farinha de madeira (Cel), e entre PVA e Cel, produzidos nas mesmas condições dos compósitos. Para pequenas concentrações de AF (AF/PVA = 0,6), o produto resultante foi um material esbranquiçado, grumoso, que não forma filmes. As ligações de hidrogênio do PVA não são desfeitas e a absorção na faixa de 3000 - 3200 cm⁻¹ permanece inalterada. Com o aumento da concentração de AF (AF/PVA = 6,0), o produto forma filme (Fig. 4.12). O filme foi retirado e cortado. A espectroscopia foi realizada diretamente com o filme (Fig. 4.13). As absorções devidas aos anéis aromáticos e ao estiramento acoplado C-CO-O-CO-C predominam, sugerindo a formação do ftalato de PVA junto com os produtos de decomposição do AF tais como ésteres ftálicos (1755 cm⁻¹), C=C (1510 – 1610 cm⁻¹), carbonila (C=O) em ~1740 cm⁻¹, deformação do C – H do anel aromático (851 cm⁻¹) e estiramento do grupo

carboxila (acima de 3500 cm⁻¹). Além disso, é registrado um aumento expressivo na absorção devida às duplas ligações de cadeias de poliésteres (982 cm⁻¹) (Colom *et al.*, 2003; Pouchert, 1985).

Considerando-se que a hidrólise do AF rende dois grupos carboxílicos prontos a reagirem, a proporção eficiente para que todo o AF fosse consumido e promovesse a rigidez das cadeias poliméricas seria de duas unidades monoméricas de PVA para cada molécula de AF, ou de uma unidade de anidroglicose para cada molécula de AF, considerando que cada unidade pode ter grau de substituição até 3. Os compósitos que apresentam a melhor condição para o completo consumo de AF seriam aqueles em que a soma [Cel + PVA] fosse igual à quantidade de AF (em mol), isto é, [Cel+PVA]/AF = 1. Dentre os compósitos madeira-PVA, o que mais se aproxima desta relação é o compósito G [(Cel + PVA)/AF = 2].



Figura 4.9 Espectros de FTIR da farinha de madeira de sugi, poli (álcool vinílico) [PVA], anidrido ftálico [AF] e dimetilaminopiridina [DMAP], obtidos pela técnica do KBr.

A reação da farinha de Madeira com o PVA (1:1 em massa de farinha de madeira) resulta em compósitos que também não resistem à umidade (fig. 4.16). O espectro de infravermelho mostra que parte dos grupos OH intermoleculares do PVA é conservada mas grande parte se transforma em OH livre e ainda aparecem os picos relacionados aos estiramentos do CH em grupos metílicos e metilênicos, devidos às polioses (2800 – 3000 cm⁻¹).



Figura 4.10 – Espectros de FTIR do PVA reagido com a farinha de madeira, PVA reagido com o AF, e da farinha de madeira com o AF. Valores entre parênteses indicam as proporções molares entre os componentes.

Os espectros dos compósitos moldados sob pressão e temperatura estão mostrados na Figura 4.11. A presença do pico do OH do PVA pode ser visto em todos os compósitos, junto com C=O e C-O de ligações ésteres (1700 -1750 e ~1160 cm⁻¹) e os picos relacionados aos estiramentos do CH em grupos metílicos e metilênicos, devidos às polioses (2800 – 3000 cm⁻¹). A região de impressão digital da lignina e

hemiceluloses desapareceu, significando que ela reagiu com o PVA e com o AF. O compósito A é o único que apresenta absorções características da lignina (1510 –1610 e 1460 a 1470 cm⁻¹). Quando adicionado ao sistema AF/PVA, os grupos OH da farinha de madeira (polioses, fibrilas de celulose e lignina) reagem com o PVA contendo grupos carboxílicos. Quando a disponibilidade de AF é grande (compósitos F e G), na etapa da compressão as cadeias de PVA modificadas por AF promovem ligações cruzadas entre as fibrilas de celulose. Este fato é comprovado pela formação do ftalato de celulose quando Cel/AF = 6,0, quando os picos entre 3360 e 3480 cm⁻¹ devidos aos OH intermoleculares da celulose desaparecem e aparece o pico em ~1740 cm⁻¹ devido ao estiramento de grupos O-C=O de ésteres. Também é registrada a absorção devida às duplas ligações de cadeias de poliésteres (982 cm⁻¹).



Figura 4.11 - Espectros de FTIR dos compósitos madeira-PVA .

O compósito formado pela farinha de madeira e AF (3% em relação à massa de farinha de madeira) apresenta aspecto semelhante ao do compósito A (Fig. 4.14), mas a densidade é bem inferior (0,68 ± 0,04 g/cm³). Submetido ao teste de durabilidade, todos os corpos-de-prova se desintegraram bem antes das 2 horas a 70 °C (Fig. 4.15). O espectro da farinha de madeira reagida com o AF mostra que os picos relacionados aos grupos OH intermoleculares da celulose são drasticamente reduzidos, significando que o AF causou a esterificação da celulose.



Figura 4.12 – Produto da reação do AF com o PVA (AF/PVA = 6,0).



Figura 4.13 - Produto da reação do AF com o PVA (AF/PVA = 6,0) cortado para a espectroscopia de infravermelho.



Figura 4.14 - Produto da reação do AF com a farinha de madeira (Cel/AF = 6,0), antes da prensagem a quente.



Figura 4.15 - Produto da reação do AF com a farinha de madeira (Cel/AF = 6,0), após o teste de durabilidade.



Figura 4.16 - Produto da reação do PVA com a farinha de madeira (Cel/PVA = 0,1), após o teste de durabilidade.

4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A DSC foi conduzida no Laboratório de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (IFSC), utilizando o Modern Thermal Analyst 2000 DSC 2910, TA Instruments, com atmosfera dinâmica de nitrogênio (30 cm³/min) e taxa de aquecimento de 5 °C/min. Os termogramas estão apresentados na Figura 4.17. Todos os compósitos apresentaram um evento térmico relacionado à perda de água em temperaturas abaixo de 100 °C. No compósito D este evento foi mais acentuado que no compósito A, onde já seria esperado pois se trata de farinha de madeira sem adição de nenhum outro agente que impedisse a saída de vapores de produtos da decomposição térmica dos constituintes da madeira. Embora o pico esteja situado acima de 100 °C, estes compósitos apresentam menor estabilidade térmica tanto na magnitude do evento como na estabilização após o evento. No compósito F após o evento já em 120 °C volta a apresentar estabilidade.

O pico de fusão do AF não aparece em nenhum dos compósitos, significando que todo o AF reagiu. Os demais eventos térmicos não foram captados pois se processam a temperaturas mais elevadas que 200 °C como a decomposição do sistema PVA-AF-celulose em proporções AF/PVA de 1,5/1 ou mais elevadas (figura 3.5) ou as principais exotérmicas da madeira: a 350 °C atribuído aos polissacarídeos amorfos ou a 475 °C atribuído à matriz lignina-polioses (Tsujiyama & Miyamori, 2000).



Figura 4.17 – Termogramas de DSC dos compósitos madeira-PVA. A seta indica o sentido endotérmico.

4.7 Análise termo-gravimétrica (TG)

A TG foi conduzida no Laboratório de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (IFSC), varrendo da temperatura ambiente a 700 °C, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (30 cm³/min) e taxa de aquecimento de 5 °C/min. Os termogramas de TG estão apresentados na Figura 4.18. Os resultados mostram que até os 250 °C só o compósito A é instável, enquanto que a maior estabilidade é apresentada pelos compósitos F e G. O compósito C que apresenta boa estabilidade enquanto que o compósito D apresenta instabilidade superior ao compósito A após 250 °C . O ponto onde a maioria começa a perder massa (~260 °C) corresponde à temperatura em que se inicia a degradação do PVA (Alexy *et al.*, 2002). Os compósitos

E, F e G apresentam perda de massa mais acelerada que os demais compósitos, porém, também apresentam maiores massas residuais, provavelmente devido às estruturas de ligações cruzadas entre celulose, AF e PVA.



Figura 4.18 – Termogramas de TG dos compósitos madeira-PVA, realizada em atmosfera de nitrogênio, com taxa de 5 °C/min.

4.8 Solubilidade dos compósitos

O processo de dissolução de compósitos à base de madeira pode ser interessante no preparo de adesivos, espumas e na remoldagem dos compósitos. A madeira esterificada com ácidos graxos pode ser dissolvida em: éter benzílico, óxido de estireno, fenol, resorcinol, benzaldeído, mistura clorofórmio-dioxano e mistura benzeno-acetona, em condições drásticas (200 – 270 °C, por 20 - 40 minutos). Madeiras modificadas por metilação, etilação, hidróxietilação e acetilação podem ser dissolvidas em álcoois polihídricos tais como: 1,6 hexanodiol, 1,4 butanodiol, 1,2,3 propanotriol ou bisfenol A, nas mesmas condições citadas anteriormente (Shiraishi, 1991).

Os compósitos de farinha de madeira e poli (álcool vinílico) modificado por anidrido ftálico foram submetidos ao teste de solubilidade com os seguintes solventes: dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), clorofórmio, benzeno e as misturas clorofórmio-dioxano e benzeno-acetona. Os corpos-de-prova foram mergulhados no solvente e levados a um leve aquecimento (em torno de 60 °C) por duas horas.

Os resultados estão apresentados na tabela 4.9.

(60 °C, por 2 horas).						
Solvente	Resultado	Observações				
DMSO	solúvel	Todos são solúveis				
DMF	insolúvel	Só o compósito A intumesce				
clorofórmio	insolúvel	Todos são insolúveis				
benzeno	insolúvel	Todos são insolúveis				
clorofórmio-dioxano	insolúvel	Todos são insolúveis				
benzeno-acetona	insolúvel	Todos são insolúveis				
		والكريك والمراجع والقبوالتي المراجع ومنتجر ومناجع والمراجع				

Tabela 4.9 – Solubilidade dos compósitos farinha de madeira-PVA modificado por AF.

No DMSO e com aquecimento leve (60C), em duas horas todos apresentaram alto grau de inchamento, principalmente o A, sendo que os compósitos B e C se desintegram completamente.

No DMF a frio só o compósito A apresenta alto grau de inchamento. Com aquecimento leve (60 °C) o compósito A se desintegra totalmente (Fig. 4.19) em menos de duas horas. Os compósitos B e C apresentam fraca solubilidade, e os compósitos

D, E, F e G se mantiveram em sua forma original, não apresentando sinais de dissolução e perda de massa (Fig. 4.20 e 4.21).

Nos demais solventes, todos são insolúveis.



Figura 4.19 Compósito A após o teste de solubilidade em DMF.



Figura 4.20 Compósito D após o teste de solubilidade em DMF.



Figura 4.21 Compósito F após o teste de solubilidade em DMF.

5 Ensaio de biodegradação

5.1 Experimental

O ensaio de biodegradação foi conduzido no Laboratório de Micologia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), de acordo com uma adaptação do Método IPT Nº 1157 D5 – Ensaio Acelerado de Laboratório para Determinação de Eficiência de Preservativos contra Fungos da Podridão Mole. Corposde-prova medindo 50 X 10 X 2 mm foram condicionados em câmara sob temperatura de 23 ± 1 °C e umidade relativa de 50 ± 1 % até atingir massa constante. Após a climatização, os compósitos foram soterrados em frascos de vidro transparentes de boca larga (~1000mL) contendo solo de jardim não estéril. A umidade foi ajustada para 100 % da capacidade de retenção de água. Os compósitos foram expostos, em condições aeróbicas, à ação da microflora natural existente neste solo (fig. 5.1 e 5.2). Os frascos, contendo 3 corpos-de-prova paralelos e distantes 20 mm entre si, com a face superior a 20 mm de profundidade, foram mantidos em estufa de cultura sob temperatura aproximada de 27±2 °C e umidade de 70% durante 16 semanas. No decorrer do período, os lotes compostos por cinco corpos-de-prova cada, dos compósitos e das referências *Pinus sp.* e *Eucalyptus grandis*, foram sendo removidos a intervalos definidos. Depois da limpeza, foram climatizados e avaliados segundo o critério de perda percentual de massa em relação à massa inicial. O tempo de exposição aos fungos e a identificação dos corpos-de-prova constam da tabela 5.1.

Lote	I	11		IV	V	VI
Tempo de						
Exposição (dias)	15	30	60	90	120	180

Tabela 5.1 Cronograma do ensaio de biodegradação por soterramento.



Figura 5.1 Soterramento dos corpos-de-prova nos frascos-testes.



Figura 5.2 Frascos contendo corpos-de-prova soterrados a 20 mm de profundidade, em solo de jardim ativo.

Corpos-de-prova de cada lote foram examinados ao estereomicroscópio Leica MZ APO, acoplado a um software de aquisição de imagens AnalySIS, isolados e identificados. A figura 5.3 mostra o aspecto físico dos corpos-de-prova retirados com 15 dias de soterramento. O compósito A apresenta já neste período uma grande variação dimensional e fragilidade, notada por fissuras, trincamentos e fraturas na maioria dos corpos-de-prova do lote.

As principais modificações na estrutura química dos compósitos foram monitoradas mensalmente por espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os espectros de IV foram obtidos no FT-Spectrometer BOMEM DA8, do Laboratório de Óptica Não-Linear do IFSC, utilizando como material de observação finas partículas raspadas da superfície dos compósitos prensadas em pastilhas com brometo de potássio (KBr). Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa – UFSCar), utilizando a Máquina Universal de Testes Instron 5500R, USA, de acordo com a norma ASTM D790-96A, com taxa de extensão de 20000 pts/sec; velocidade da cruzeta: 5 mm/min; distância entre os suportes: 40 mm; à temperatura ambiente, e umidade relativa de 50%. Cinco corpos-de-prova de cada classe de compósitos foram utilizadas para este ensaio. A variação da resistência mecânica ao longo do período de soterramento foi verificada a cada desmonte. As mudanças na morfologia do compósito foram monitoradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o Digital Scanning Microscope DSM 960, Zeiss, Germany, do Laboratório de Microscopia e Análises do IFSC, com corrente de 0,80 μA e potência de aceleração de 20kV. O último grupo foi analisado no Instituto de Química de São Carlos, com o microscópio LEO-440 Scanning Electron Microscope, Oberkocher, Germany, utilizando corrente de 0,80 μA, potência de aceleração de 20kV e detector SE1. As superfícies fraturadas no ensaio de flexão foram cobertas por uma película de ouro de 26 nm.



Figura 5.3 Compósitos retirados com 15 dias do ensaio de biodegradação.

O exame a olho nu denota que os compósitos B, C e D apresentam considerável variação dimensional e perda da aparência plástica brilhante após 120 dias soterrados em solo (figura 5.4). Ao término do ensaio (180 dias) todos os compósitos perdem a aparência plástica (figura 5.5).



Figura 5.4 Compósitos retirados com 120 dias de ensaio de biodegradação.



Figura 5.5 Compósitos retirados com 180 dias de ensaio de biodegradação.

A ocorrência de fungos degradadores na superfície dos compósitos foi registrada desde os primeiros 15 dias de soterramento. Este registro foi feito para a certificação de que o solo era ativo e apresentava intensa atividade fúngica. As espécies mais verificadas foram: *Chaetomium sp.*, *Penicillium sp.* e *Trichoderma sp.* (fig 5.6 – 5.9).

,

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA



Figura 5.6 Imagem de frutificação de *Chaetomium sp.* no compósito A, retirado com 15 dias do ensaio de biodegradação. Foto obtida por estereomicroscópio (80X).



Figura 5.7 Imagem de frutificação de *Chaetomium sp.* no compósito B, retirado com 15 dias do ensaio de biodegradação. Foto obtida por estereomicroscópio (80X).



Figura 5.8 Imagem de frutificação de *Penicillium sp.* no compósito G, retirado com 30 dias do ensaio de biodegradação. Foto obtida por estereomicroscópio (40X).



Figura 5.9 Imagem de frutificação de *Chaetomium sp.* e *Penicillium sp.* na testemunha *Eucalyptus grandis*, retirado com 120 dias do ensaio de biodegradação. Foto obtida por estereomicroscópio (60X).

Os resultados do monitoramento do processo de biodegradação através da perda percentual em massa estão apresentados na tabela 5.2.

 Tabela 5.2
 Perda percentual (em massa) dos compósitos e das referências, no ensaio

 ______de biodegradação (média ± desvio padrão), após 180 dias de soterramento.

Lote		Perda de massa (%)							
	A	В	С	D	E	F	G	р	eu
I	5,0 (3,0)	1,7 (0,2)	2,1 (0,4)	2,1 (0,3)	2,5 (0,1)	4,6 (0,50	3,6 (0,3)	-1,0 (1,0)	0,4 (0,6)
11	2,0 (0,6)	4,5 (0,5)	2,2 (0,6)	2,0 (0,6)	2,8 (0,5)	5,7 (0,7)	5,6 (0,3)	1,2 (0,4)	3,0 (1,0)
III	6,0 (2,0)	2,6 (0,5)	3,9 (0,6)	4,0 (0,2)	5,5 (0,4)	9,4 (0,2)	9,6 (0,3)	3,1 (0,5)	12,0 (3,0)
IV	6,0 (1,0)	2,6 (0,2)	4,3 (0,6)	5,5 (0,3)	7,4 (0,2)	11,0 (0,4)	11,4 (0,7)	5,2 (0,6)	12,0 (1,0)
۷	10,0 (5,0)	3,0 (0,3)	4,5 (0,6)	5,8 (0,1)	7,6 (0,7)	12,4 (0,3)	11,7 (0,3)	6,0 (1,0)	14,0 (4,0)
VI	12,0 (5,0)	3,1 (0,4)	4,4 (0,6)	5,9 (0,1)	8,0 (2,0)	12,7 (0,2)	12,8 (0,6)	7,3 (0,8)	16,0 (1,0)

A figura 5.10 apresenta os valores médios da perda percentual em massa de todos os grupos de compósitos e das testemunhas após o término do ensaio de biodegradação. Os resultados apresentam concordância com a literatura no que concerne à maior susceptibilidade das madeiras de folhosas ao ataque dos fungos da podridão mole, em relação às de coníferas. A espécie *Eucalyptus grandis* (eu) demonstrou ser uma boa referência para este ensaio (perda de massa de ~16%) enquanto que a espécie *Pinus sp.* (p) não se mostrou tão susceptível ao ataque dos fungos da podridão mole quanto os compósitos testados, não sendo eficaz como referência. O fato das folhosas serem mais susceptíveis ao ataque dos fungos da podridão mole pode estar associado ao teor de lignina nestas espécies ser menor que nas coníferas.

Os compósitos B, C, D e E apresentaram perda de massa nos mesmos níveis a partir do lote IV. Os compósitos F e G continuam a apresentar perda de massa até os últimos lotes. A perda de massa total foi maior que o compósito A. Em relação às testemunhas de madeira sólida, os compósitos F e G apresentaram perda de massa 21% menor que o *Eucalyptus grandis* e 74% maior que o *Pinus sp*.



Figura 5.10 Perda percentual em massa dos compósitos e das referências ao término do ensaio de biodegradação (180 dias) por soterramento.

5.2 Ensaios mecânicos ao longo do ensaio de biodegradação

A cada desmonte, um conjunto de amostras de cada grupo foi selecionado para serem submetidos aos ensaios de flexão de três pontos. Estes corpos-de-prova fraturados foram observados no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

As figuras 5.11 e 5.12 apresentam a variação no módulo de elasticidade (MOE) e no módulo de ruptura (MOR) dos compósitos ao longo do ensaio de biodegradação.

As variações em MOE foram mais complexas que em MOR. Para os compósitos A e B os primeiros 20 dias de ensaio foram determinantes para os valores de MOE ao término do ensaio. Houve uma queda acentuada nestes valores, chegando a quase 100% de perda no caso do compósito A. Para o compósito B a queda ficou em torno de 50%. O compósito C, que apresentou o valor inicial de MOE mais elevado, em 60

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
dias apresentou queda de quase 50% deste valor, estabilizando-se a partir de então. Comportamento semelhante apresentou o compósito E. Os compósitos F e G apresentaram um comportamento ímpar, com um visível aumento nos valores de MOE nos primeiros 20 dias, seguido de queda até os 60 dias e estabilização dos valores até os 120 dias. Nos últimos 60 dias, porém, voltam a apresentar aumento de MOE. O compósito D apresentou os maiores valores de MOE em relação aos outros grupos no intervalo de 30 a 120 dias. Porém, diferentemente dos demais grupos, não apresentou aumento nos últimos 60 dias e, ao término do período de soterramento, o valor de MOE foi reduzido à metade (em torno de 4.5 GPa) de seu valor inicial.

As variações em MOR apresentadas pelos compósitos foram mais uniformes que em MOE. A maioria dos compósitos apresentou as maiores perdas nos valores de MOR nos primeiros 20 dias. Para o compósito A as perdas foram próximas a 100%. Os compósitos F e G apresentaram tendência de queda nos primeiros 60 dias, seguida de aumento até próximo aos valores iniciais de MOR, até os 120 dias, e novamente queda nos últimos 60 dias, o que os fez terminar o período de soterramento com os valores mais elevados de MOR (~ 80 MPa). O compósito C mostrou-se muito estável até os 120 dias. A partir daí observou-se uma leve queda. Ao contrário deste grupo, os compósitos B, D e E apresentaram maior estabilidade a partir de 90 dias. O compósito B, porém, que já havia perdido em torno de 50% do valor de MOR até esta data, termina o período de soterramento com o menor valor de MOR (em torno de 30 MPa) entre os compósitos.



Figura 5.11 Módulo de Elasticidade (MOE) dos compósitos ao longo do ensaio de biodegradação.



,

Figura 5.12 Módulo de Ruptura (MOR) dos compósitos ao longo do ensaio de biodegradação.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As variações na morfologia dos compósitos foram registradas através de fotos obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Todos os compósitos apresentaram mudanças ao longo do ensaio de soterramento, sendo que alguns apresentaram separação entre as camadas de material lignocelulósico desde os primeiros dias de soterramento (Figura 5.13a e 5.13e).

Mev 15 dias



Figura 5.13 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos (a) B; (b) C; (c) D; (d) E; (e) F e (f) G, retirados com 15 dias. Aumento de 2000X. O compósito A apresenta fraca adesão entre as partículas de madeira e o polímero. Após 15 dias, já é visível a separação das partículas da madeira e o início da fase de fragilização deste compósito, quando começa a se esfarelar (Figura 5.14a e 5.14b).



Figura 5.14 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas do compósito A (farinha de madeira prensada), retirado com 15 dias. (a) 500X ; (b) 2000X.



Figura 5.15 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas das referências, retiradas com 15 dias do ensaio de biodegradação. (a) *Eucalyptus grandis*; (b) *Pinus sp.* 2000X.

A figura 5.14 mostra que a madeira prensada sem o polímero sofre lixiviação e as camadas prensadas vão se separando. A separação das camadas, ao nível microscópico, pode ser sentido macroscopicamente no esfarelamento que se segue.

Madeiras maciças das espécies *Eucalyptus grandis* e *Pinus sp.* foram usadas como testemunhas. A figura 5.15(a) mostra o topo da madeira de *Eucalyptus grandis*, apenas livre de sujeiras grosseiras, após 15 dias de soterramento. Aqui também é possível visualizar a delaminação, isto é, a separação entre as camadas que constituem a parede celular. Na espécie *Pinus sp.* (figura 5.15b) este processo é mais acelerado que na espécie *Eucalyptus grandis*.

Mev 30 dias



Figura 5.16 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos (a) B; (b) C; (c) D; (d) E, retirados com 30 dias. Aumento de 2000X.

Com 30 dias, a separação entre camadas continua avançando no compósito constituído apenas por farinha de madeira prensada (compósito A) (Figura 5.17c e

5.17d). O compósito B apresenta inchamento (Fig. 5.16a). As camadas parecem estar protegidas superficialmente pelo polímero inchado. D apresenta um aspecto muito frágil, com as camadas sem proteção e tendendo a se quebrar ou rasgar (Fig. 5.16c).
Os compósitos F e G apresentam forte coesão entre as partículas constituintes (Fig. 5.17a e 5.17b).



A X 500

A X 2000

Figura 5.17 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos (a) F 2000X; (b) G 2000X; (c) A 500X e (d) A, retirados com 30 dias. Aumento de 2000X.

Até 30 dias de soterramento as análises por microscópio eletrônico não mostravam a presença de fungos. Os testes mecânicos, porém, já acusavam variações desde os primeiros 15 dias. Normalmente para fungos degradadores a queda da resistência mecânica seria notada mesmo não sendo possível a verificação pela microscopia eletrônica. Mas para os fungos da podridão mole, a queda não seria notada de pronto. Por isso os efeitos são considerados perniciosos para uma peça em uso. Por serem contínuos, a cada camada removida o ataque prosseguia nas camadas seguintes.

Mev 60 dias

Com 60 dias de soterramento, em vários compósitos a ocorrência de fungos filamentosos foi verificada (Fig. 5.18 e 5.19). As testemunhas mostram intensa infestação superficial. (Fig. 5.19f e 5.20).

A espécie *Eucalyptus grandis* (eu) é atacada intensamente por *Chaetomium sp.* (figura 5.20a). A figura 5.20b mostra os cabelos periteciais em detalhes. Os ascósporos estão presentes em grande quantidade (figura 5.20c). Na espécie *Pinus sp.* (p) a infestação foi por outra espécie, possivelmente o *Trichoderma sp.* (figura 5.20d).

Entre os compósitos, a presença mais freqüente foi de *Chaetomium sp.* (figuras 5.18 e 5.19). A figura 5.18d mostra detalhes de fragmento de cabelo peritecial de *Chaetomium sp.* e de ascósporos no compósito E. No compósito G os ascósporos estão visíveis mas os cabelos periteciais estão achatados. Poderia estar havendo danificação da morfologia dos fungos no processo de preparação das amostras para análise no microscópio eletrônico. Ou outra espécie poderia estar presente. Também foi constatada a presença de bactérias e material esxudado. No compósito C verifica-se a ocorrência de grande número de bactérias e alguns segmentos de filamentos (figura 5.18f).



Figura 5.18 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos retirados com 60 dias do ensaio de biodegradação. (a) E 1000X, hifa; (b) E 2000X, bactérias; (c) E 1000X; (d) E 3000X, a) esporo; b) cabelo peritecial; (e) C X 1000, a) bactéria; b) material secretado; (f) C 1000X, segmento de filamento.



Figura 5.19 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos retirados com 60 dias. (a) D 500X; (b) F 500X; (c) G 2000X, hifa; (d) G 2000X. a) esporo; (e) A 2000X; (f) *Pinus sp.* 500X.



Figura 5.20 Fotomicrografias (MEV) de superfícies não-fraturadas das referências retiradas com 60 dias. (a) eu 500X; (b) eu 2000X, cabelos periteciais; (c) eu 2000X, a) cabelo peritecial; b) esporo em forma de asco; (d) p 2000X, hifas.

Mev 90 dias

Os compósitos apresentam bactérias e material esxudado mas a presença de fungos não foi registrada (figura 5.21), o que fez supor que poderia estar havendo danificação da morfologia dos fungos no processo de preparação das amostras para observação no microscópio eletrônico.



Figura 5.21 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos retirados com 90 dias de soterramento: (a) B 2000X; (b) F 2000X; (c) E 2000X; (d) D 2000X.; (e) C 2000X; (f) G 2000X.

Os danos poderiam ser devidos principalmente ao aquecimento em estufa antes do banho metálico. Uma outra hipótese seria que, devido à própria colônia microbiana do solo utilizado para o ensaio, o número de microorganismos tenha tido o ápice de crescimento antes dos 60 dias e depois um rápido decréscimo. Todo sistema deste tipo apresenta as fases de aclimatação, aceleração, retardo, estagnação e declínio do crescimento microbiológico.

As diferenças na estrutura morfológica mais marcantes são sentidas entre os compósitos C (figura 5.21e) e G (figura 5.21f), onde em C as estruturas celulósicas estão se desfiando enquanto que em G apresentam-se como um material de aspecto contínuo. As referências continuam a apresentar intensa infestação por fungos em sua superfície. As micrografias (figura 5.22) mostram a seção transversal do topo, que estava em contato direto com o solo.



Figura 5.22 Fotomicrografias (MEV) de superfícies não-fraturadas das referências retiradas com 90 dias de soterramento. (a) *Eucalyptus grandis* (eu) a) hifa; b) cabelo peritecial. 2000X; (b) *Pinus sp.* (p) a) hifa. 2000X.

MEV 120 dias

Os compósitos retirados após 120 dias de soterramento foram divididos em dois grupos. Um grupo recebeu os mesmos cuidados dispensados nos outros desmontes e a outro grupo foi ministrado um tratamento com a finalidade de verificar se a secagem estaria prejudicando a preservação da morfologia dos microorganismos. Este tratamento (Nation, 1983) consiste em deixar os corpos-de-prova imersos em solução de glutaraldeído e tampão fosfato durante uma noite; lavagem por três vezes de 10 minutos cada com solução tampão fosfato pH 7.3 seguido de lavagens sucessivas com soluções de etanol 50, 70, 80, 90, 95 e 100% (também 10 minutos cada). Após esta série de lavagens realiza-se uma última lavagem com hexametildisilizano (HMDS). Aguarda-se a secagem dos corpos-de-prova ainda na caµela. Efetua-se a fixação das mesmas nos porta-amostras e leva-se para o banho de ouro no mesmo dia, evitando-se que ressequem. As amostras referidas como sem tratamento foram preparadas de modo convencional, como nos outros desmontes.

Os compósitos B, E e F não apresentam a presença de bactérias e fungos (figuras 5.23, 5.24a e 5.24b).

O tratamento com HDMS não facilita a visualização de fungos. Pelo contrário, no caso das referências em que a observação se dá na superfície e não na parte interna fraturada, com o tratamento houve uma limpeza e não foi possível a observação dos fungos presentes (fig. 5.26e e 5.26f). Compósitos que apresentaram a ocorrência de fungos o fizeram tanto na série com o tratamento como na série tratado de modo convencional. O tratamento permite a melhor conservação da morfologia dos fungos como pode ser visto pelo compósito D (com tratamento), na figura 5.24c, em relação

ao sem tratamento (figura 5.25b). Mas os fungos foram visíveis tanto nos corpos-deprova com como nos sem tratamento com HDMS.



Figura 5.23 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos retirados com 120 dias de soterramento. (a) B tratado 500X; (b) F tratado 500X; (c) B tratado 1000 X; (d) F sem tratamento 1000X; (e) E tratado 2000X; (f) E tratado 500X.



Figura 5.24 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos D e E, com e sem tratamento com HDMS, retirados com 120 dias de soterramento: (a) E sem tratamento 2000X; (b) E sem tratamento 500X; (c) D tratado 2000X; (d) D tratado 3000X; (e) D tratado 1000X; (f) D tratado 2000X.



Figura 5.25 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos C e D, com e sem tratamento com HDMS, retirados com 120 dias de soterramento: (a) D sem tratamento 500X; (b) D sem tratamento 2000X; (c) D sem tratamento 1000X; (d) C tratado 500X; (e) D sem tratamento 500X; (f) C tratado 500X.



Figura 5.26 Fotomicrografias (MEV) de superfícies fraturadas dos compósitos C e B e das referências, retirados com 120 dias de soterramento: (a) C tratado 2000X; (b) B tratado 2000X; (c) C tratado 500X; (d) B sem tratamento 500X; (e) *Eucalyptus grandis* tratado 2000X; (f) *Pinus sp.* tratado 500X.

De 120 para 180 dias houve declínio da velocidade de crescimento de fungos, como pode ser constatado pelas figuras 5.27 e 5.28.



Figura 5.27 Fotomicrografia (MEV) de superfície fraturada do compósito A retirado com 180 dias de soterramento. Aumento de 2000X.



Figura 5.28 Fotomicrografia (MEV) de superfície fraturada do compósito F retirado com 180 dias de soterramento. 2000X.

Os compósitos não apresentam a presença de fungos. Provavelmente a oferta de substrato diminuiu e a quantidade de metabólitos tóxicos secretados pelos fungos deve ter tido um grande crescimento, o que acarretou a diminuição da população microbiana. A figura 5.27 mostra como as partículas de madeira se encontram separadas mas ainda conservam a forma dos tecidos de madeira, o que não ocorre com os compósitos (figura 5.28) em que os tecidos da madeira deram lugar a um novo material polimérico resistente ao inchamento.

Intensa infestação ainda é visível nas superfícies não-fraturadas das referências Eucalyptus *grandis* e Pinus *sp*. (figura 5.29).



Figura 5.29 Fotomicrografias (MEV) de superfícies não-fraturadas das referências retiradas com 180 dias de soterramento: (a) *Eucalyptus grandis* 500X; (b) *Pinus sp.* 2000X.

5.4 Espectroscopia de Infravermelho

A figura 5.30 mostra os espectros de absorção de infravermelho dos compósitos retirados com 90 dias do ensaio de biodegradação. A presença do pico do OH do PVA (3360 – 3480 cm⁻¹), verificada na figura 4.11, dos compósitos antes de entrarem no processo de biodegradação, também é verificada após 90 dias. Picos relacionados a acetilação (~1730 cm⁻¹), éteres (1200 cm⁻¹), cetonas (1580 – 1730 cm⁻¹), C-O de ligações ésteres (~1160 cm⁻¹) e duplas ligações (1630 – 1750 cm⁻¹) aparecem. O aparecimento destes compostos coincide com o decréscimo nas propriedades mecânicas (figuras 5.11 e 5.12) apresentada pelos compósitos no período de 60 a 120 dias de soterramento. A principal diferença entre os compósitos é o pico em 1160 cm⁻¹, devido ao C-O de ésteres, que aumenta com a concentração de AF no compósito. Como o *Chaetomium sp.* é, entre os gêneros presentes nos compósitos, o gênero que promove as maiores perdas de massa, e ele prefere o acetato como fonte de carbono (Domsch, 1980), é um indício de que acetatos estão sendo formados como produtos da biodegradação destes compósitos. Provavelmente após a formação de β-dicetonas ou de α -ceto grupos está ocorrendo a hidrólise de grupos acetatos.

Após 180 dias, os picos relacionados aos grupos carbonilas sofrem decréscimo nos compósitos B, C e D, mantendo-se significativos nos compósitos E, F e G. Os compósitos E, F e G apresentam aumento da absorção próxima a 1740 cm⁻¹ (devido aos grupos acetila ou ácidos carboxílicos) e o reaparecimento do estiramento do grupo OH na região de 3360 – 3480 cm⁻¹ (figura 5.31). A recuperação de ligações de hidrogênio, seja de PVA ou da estrutura de ligações cruzadas PVA-AF-celulose, mostrada pelo reaparecimento dos picos relativos aos grupos hidroxilas e carboxilas, coincide com um aumento das propriedades mecânicas destes compósitos (figuras 5.11 e 5.12) no período que vai de 120 a 180 diàs de soterramento.



Figura 5.30 Espectros de infravermelho dos compósitos retirados com 90 dias do ensaio de biodegradação.



Figura 5.31 Espectros de infravermelho dos compósitos retirados com 180 dias do ensaio de biodegradação.

5.5 Isolamento e Identificação de Fungos nos Compósitos Madeira-PVA

Dos compósitos A, B, C, D, E, F e G e das testemunhas (*Pinus sp.* e *Eucalyptus grandis*) foi escolhido um corpo-de-prova de cada um dos seguintes lotes: II, IV e VI.

O isolamento dos fungos filamentosos ocorrentes foi conduzido de acordo com a técnica descrita em Brazolin (1997). Após desinfecção superficial com álcool etílico técnico 96 GL, os corpos-de-prova selecionados foram seccionados transversalmente em duas partes, de modo a expor a região mais interna. Cada fragmento foi flambado e transferido, em condições assépticas, para uma placa de Petri contendo um dos seguintes meios de cultura (figura 5.32):

- Malte-ágar (MA) meio de cultura não seletivo, composto de 30,0 g extrato de malte e 15,0 g agar-agar em 1,0 litro de água deionizada;
- Celulose-ágar (CA) meio de cultura específico para o isolamento de fungos que utilizam a celulose como fonte de carbono. Composição: 0,5 g nitrato de amônio;1,0 g fosfato de potássio monobásico; 0,01 g sulfato de magnésio; 6,0 g de celulose (papel de filtro quantitativo Whatmann nº 41); 15,0 g agar-agar. Tudo dissolvido em 1,0 litro de água deionizada.

As placas de Petri foram mantidas em estufa de cultura e observadas diariamente com o objetivo de registrar o desenvolvimento de quaisquer microorganismos que ocorrerem nos corpos-de-prova (figura 5.32). As cepas de fungos foram, então, isoladas umas das outras, repicadas para tubos de ensaio contendo meio de cultura BDA (batata, dextrose, agar), e incubadas para propiciar o crescimento. As culturas puras dos fungos isolados foram condicionadas em geladeira a 5 °C para a identificação taxonômica. Na identificação taxonômica, ao nível de gênero, utilizou-se a

técnica do microcultivo. Esta técnica consiste em transferir um pequeno bloco do meio de cultura BDA, sob condições assépticas, para uma lâmina de vidro esterilizada, inoculá-la com esporos do fungo e cobri-la com uma lamínula de vidro. Este conjunto foi transferido para uma placa de Petri forrada com algodão umedecido com água esterilizada. A placa foi levada para a incubadora onde permaneceu por cerca de 14 dias, à temperatura de 27 ± 8 °C e $65 \pm 15\%$ de umidade relativa. O tempo de germinação depende da espécie de fungo e da natureza do substrato. As lâminas de microcultivo foram observadas diariamente a fim de acompanhar o desenvolvimento das estruturas. Ao notar o aparecimento de estruturas, inicia-se o procedimento de identificação, com a observação a fresco e comparação das características morfológicas, utilizando chaves de identificação como as descritas por Barnett (1962), Barnett & Hunter (1987), Barron (1972), Ellis (1993, 1989), Domsch *et al.* (1980) e Hanlin & Ulloa (1988).



Figura 5.32 Placas-mãe contendo o corpo-de-prova nos meios de cultura (a) malteagar (MA) e (b) celulose-agar (CA).

Com a finalidade de ilustrar o procedimento, as imagens das estruturas que colaboraram para identificação foram capturadas através de uma câmera digital Samsung SCC-131, acoplada ao microscópio óptico, que disponibiliza as imagens pelo programa Soft Imaging System (analySIS) em tempo real.

As espécies isoladas nos compósitos e nas testemunhas soterradas foram, na maioria dos casos, os fungos comumente encontrados em solo ativo (tabela 5.3). Foram isolados e identificados 20 fungos mitospóricos, pertencentes a 4 diferentes gêneros: Trichoderma spp. (2 espécies), Penicillium spp. (2), Humicola sp. e Botryotrichum sp. Também foram isolados 16 ascomicetos, 15 dos quais pertencente ao gênero Chaetomium sp. A identificação da espécie não foi possível devido à imensa variabilidade das características estudadas. Os 4 gêneros de mitospóricos pertencem à subdivisão Deuteromycotina. Várias leveduras e bactérias também foram encontradas (compósitos C nos dois meios, e compósito G no meio celulose). Todos os gêneros de Deuteromycotina e o Ascomycotina Chaetomium sp. são celulolíticos. O Trichoderma sp. é um dos mais celulolíticos, porém tem limitada capacidade para degradar a lignina, o que a torna ineficaz para degradar a madeira, em comparação com o Chaetomium sp.. Este gênero foi o mais freqüente, ocorrendo em quase todos os compósitos e também nas referências. O Chaetomium sp. é, potencialmente, o que causa maior degradação e desenvolve-se melhor tendo acetato como fonte de carbono que a glicose (Domsch et al., 1980). Os compósitos A, E, F e G, em que ele aparece nos últimos lotes, apresentaram maiores perdas de massa (figura 5.10). Nos compósitos B e D foi registrada a ocorrência de Chaetomium sp. nos primeiros lotes e nos últimos foi constatada a ocorrência de Trichoderma sp. O compósito C foi atacado primeiramente por bactérias e depois por Trichoderma. Estes compósitos (B e C) apresentaram as menores perdas de massa (figura 5.10). A ocorrência de Botryotrichum sp. e Humicola

sp. não foi registrada nos primeiros períodos de soterramento. *Botryotrichum sp.* é relatado como anamorfo de *Chaetomium sp.* (Daniels, 1961 apud Barron, 1972; Domsch *et al.*, 1980).

Compósitos	Meio	Lote		
		11	IV	VI
A	MA	Trichoderma (1)	Trichoderma (2)	Botryotrichum sp.
	CA	Trichoderma (2)	Trichoderma (2)	Ascomiceto (2)
В	MA	Chaetomium sp.	Chaetomium sp	Trichoderma (2)
	CA	Chaetomium sp	Botryotrichum sp.	Trichoderma (1)
С	MA	(*)	Trichoderma (2)	Trichoderma (1)
	CA	(*)	Trichoderma (1)	Trichoderma (1)
D	MA	Chaetomium sp	Humicola sp.	Trichoderma (2)
	CA	Trichoderma (1)	Penicillium (1)	Trichoderma (1)
E	MA	Chaetomium sp	Trichoderma (1)	Chaetomium sp
	CA	Chaetomium sp	Trichoderma (1)	Trichoderma (1)
F	MA	NE	Trichoderma (1)	Chaetomium sp
	CA	NE	Trichoderma (1)	Penicillium (2)
G	MA	Penicillium (1)	Chaetomium sp	Chaetomium sp
	CA	Penicillium (1)	(*)	Humicola sp.
eu	MA	Trichoderma (1)	Chaetomium sp	NI
	CA	<i>Trichoderm</i> a (1)	Chaetomium sp	Ascomiceto (2)
р	MA	Chaetomium sp	Chaetomium sp	Trichoderma (1)
	CA	Ascomiceto (1)	Chaetomium sp	Ascomiceto (1)

Tabela 5.3 – Resumo dos fungos isolados e identificados nos compósitos madeira-PVA e nas referências *Eucalyptus grandis* (eu) e *Pinus sp.* (p), em três lotes do ensaio de biodegradação.

MA – meio malte agar; CA – meio celulose-agar; (*) – crescimento de leveduras e/ou bactérias; NE – não encontrado; NI – fungo não identificado.

Embora a presença de Aspergillus spp. fosse esperada, ela não ocorreu nas condições em que o ensaio foi conduzido. Também não ocorreu nas referências. Com

o *Penicillium sp.* forma a dupla onipresente em substratos celulósicos. Uma das hipóteses para sua ausência seria o fato de ter havido uma pré-seleção e somente fungos capazes de degradar os compósitos permaneceram no meio. Outra, mais provável, é que o solo utilizado não o continha. Ou ainda que as condições do ensaio não favoreceram sua ocorrência devido à umidade extremamente elevada ou à baixa aeração. Ele é tolerante à ambientes com baixa atividade de água.

Os gêneros isolados e identificados estão ilustrados na seqüência, juntamente com algumas informações.

Chaetomium – Pertence à Subdivisão Ascomycotina, classe Pyrenomicetos. É um gênero comum em solo (na superfície ou até 2.) cm de profundidade), fezes, penas de pássaros, palhas e em vegetação morta. Os fungos são altamente celulolíticos e são relatados como prevalentes na deterioração superficial de nível leve de madeiras naturalmente duráveis e no apodrecimento da maçã. São importantes na decomposição de herbáceos e plantas lignificadas em contato com o solo. Desenvolvem-se melhor com o acetato como fonte de carbono que com a glicose. Possuem peritécios de coloração escura, cobertos por cabelos superficiais abundantes que podem servir para identificar as espécies: curtos (ex: *C. Indicum*), espiralados (ex: *C. cochliodes*), ondulados (ex: *C. globosum*) ou ainda ramificados (*C. funicolum*). Os ascos (estruturas semelhantes a bolsas na qual são formados os esporos sexuais) não têm estruturas apicais, podem possuir talo cilíndrico com esporos unisseriados (~20 espécies), ou ser claviforme com esporos bisseriados (a maioria) e se rompem no interior do peritécio, quando maduro, para exsudar uma fita de ascosporos através do ostiolo (Domsch, 1980; Hanlin & Ulloa, 1988; Cartile & Watkinson, 1994). A

temperatura máxima para o desenvolvimento é de 33 °C, e para a frutificação varia de 30 - 33 °C. Para a degradação da madeira requerem temperaturas de 25 - 32 °C e pH 4.5. A espécie mais comum de Chaetomium é o globosum. Ocorre em solos, folhas caídas, sementes, papéis e outros substratos celulósicos, causando deterioração em condições de encharcamento. Os ascos se projetam para fora do peritécio liberando os ascósporos. Mostram quimiotropismo positivo aos componentes voláteis liberados pela madeira (Carlile & Watkinson, 1994). A dispersão se dá provavelmente pela chuva. Produz um derivado da antraquinona, o emodin, e crisofanol, os metabólitos citotóxicos chaetoglobosin A, B, C, D, E e F, chaetomim, que é tóxico aos mamíferos e possui atividade anti-bacteriana gram positiva, cocliodinol e, como parte de um princípio esporostático, o ácido nanóico. Na madeira, atacam primeiro os componentes polissacarídicos da parede celular secundária, deixando de lado grandes porções de lignina. Produz endocelulase, promove a demetilação e a quebra dos anéis aromáticos (Fengel & Wegener, 1989). Não é classificado como fungo da podridão parda porque não há crescimento no lume. Chaetomium sp. causa deterioração em ambientes úmidos ou encharcados. Em cinco semanas causa perda de resistência ao impacto da ordem de 80%. Pode degradar borracha de uretano. Secreta galactose, manose e galactobiosil glicose nas soluções de cultura.

Outra espécie bem comum é o *C. elatum*, mas em zonas temperadas, raramente nos trópicos. Ocorre comumente em plantas mortas, raiz de tomate, palhas, ninhos, fezes, penas, gramas cultivadas, madeira, madeira laminada. Produz o emodin. O *C. indicum* é encontrado nas superfícies queratinizadas, solos, raízes de trigo, palhas, madeira, fezes bovina, esgoto, ninhos, penas. Associa-se ao besouro ambrosia (*Crossotarsus niponicus*). O *C. funicola* está, quase sempro, associado ao *C. globosum*

e *C. indicum*. Produz lactona coletodiol e substâncias húmicas em meio contendo celulose. O *C. dolichotrichum* é semelhante ao *C. funicola*, porém possui internós.

A figura 5.33 mostra imagens obtidas através de câmera digital acoplada a um microscópio óptico do gênero *Chaetomium sp.* evidenciando algumas estruturas características.



Figura 5.33 Imagens do *Chaetomium sp.* verificado no compósito B, meio celulose, lote II; (a) esporos; (b) cabelos periteciais; (c) compósito B, meio malte, lote II.
 Germinação de esporos; (d) aglomerado de esporos; (e) compósito D, meio malte, lote II – cabelos periteciais; (f) hifas vegetativas.

Trichoderma sp. - Pertence à Subdivisão Deuteromycotina, classe Hyphomycetes. Teleomorfo: Hypocrea. Caracteriza-se por colônias de rápido crescimento. Ostenta conidióforos ramificados, em tufos, com fiálides divergentes. É um fungo do tipo celulolítico. Secreta enzima celulase que é uma mistura de C₁ (celobiohidrolase), C_x (endo-β-glucanase) e celobiase (β-glucosidase). Sinergismo destes componentes permite a hidrólise da celulose cristalina à glicose. Sua ocorrência principal se dá em solos de regiões quentes e em terrenos arenosos. Trichoderma viride é uma das espécies mais comuns. Ataca a madeira, queratina e outros materiais celulolíticos. Têm forte atividade antibacteriana. A temperatura ideal para o crescimento varia de 6 a 32 °C, com a máxima de 30°C para a maioria dos isolados, mas, para alguns, podendo chegar a 37 °C. Não ocorre crescimento a 0 °C. Entre 49 – 55 °C, a morte do fungo é ocasionada. O pH varia de 1,5 a 9,0, sendo que a faixa ótima é de 4,5 a 5,5. O Trichoderma inibe o crescimento de outros fungos porque é necrotrófico, isto é, invade os esclerócios de vários gêneros e mata o hospedeiro. Os materiais secretados dos esclerócios estimulam as conídias do Trichoderma a germinar e o germe-tubo invade o esclerócio do hospedeiro, causando a degradação de suas reservas de glucanas, que são usadas pelo parasita para suprir as hifas. Estas crescem do esclerócio para o solo e infectam outros esclerócios vizinhos.

A figura 5.34 apresenta algumas estruturas do *Trichoderma sp.* São relatadas duas espécies, diferenciadas devido à coloração dos esporos observadas no microcultivo.



Figura 5.34 Imagens do *Trichoderma sp.* obtidas através de microscópio óptico. (a) conidióforo verticilado. *Trichoderma* (1), compósito C, meio celulose, lote II; (b) *Trichoderma* (1), compósito A, meio malte, lote II; (c) conídio e conidióforo. *Trichoderma* (1), compósito F, meio celulose, lote IV; (d) esporos. *Trichoderma* (1), compósito C, meio malte, lote IV; (e) *Trichoderma* (2), compósito A, meio celulose, lote IV; (f) *Trichoderma* (2), compósito A, meio malte, lote IV.

Penicillium spp. - Pertence à Subdivisão Deuteromycotina, classe Hypomycetos. É saprófita onipresente, principalmente em regiões temperadas, e em profundidades maiores que os outros gêneros. Nos fungos que exibem os estados assexual e sexual, a condição imperfeita é denominada anamorfa, e a condição perfeita de teleomorfa. *Aspergillus spp.* e *Penicillium spp.* são classificados com mais frequência como fungos imperfeitos porque seus teleomorfos são menos frequentes. O nome *Penicillium* é derivado do latin: *penicillus* (pincel ou escova de artista), e refere-se aos conidióforos ramificados nos quais as cadeias de conídia nascem. Os esporos são hidrófobos, difíceis de molhar, mas facilmente dispersados pela corrente de ar. No *P. italicum* e *P. expansum*, os conidióforos podem aderir um ao outro, formando uma sinema (plural: sinemas). *P. claviforme* produz sinemas de alguns centímetros.

P. expansum é um dos mais comuns e degrada a celulose, assim como muitos outros (*claviforme, rubrum, italicum, jensenii, lanosum, lividum, nigricans, oxalicum, simplicissimum, spinulosum, steckii, thomii,...).* Causa ainda o apodrecimento das maçãs. Algumas espécies degradam muitas formas de celulose, porém não degradam a celulose nativa (*variabile, rugulosum, fellutanum, funiculosum, frequentans, granulatum, citrinum, canescens, chrysogenum,* e outras). E um pequeno grupo não a degrada.

A figura 5.35 apresenta algumas estruturas do Penicillium sp.



Figura 5.35 Imagens do *Penicillium sp.* obtidas através de microscópio óptico, assinalando algumas estruturas. (a) *Penicillium* (1) verificado no compósito G, meio malte, lote II. a) conidióforo; (b) sinema. (c) *Penicillium* (2) verificado no compósito D, meio celulose, lote VI. (d) *Penicillium* (2) verificado no compósito F, meio celulose, lote VI. Fiálides.

Muitas espécies atacam polímeros e plastificantes (*brevicompactum, chrysogenum, steckii* - cresce em PE e PVC, *citrinum, frequentans...*).

Algumas espécies possuem atividade antagônica a outros fungos, algas ou bactérias e leveduras (*P. janthinellum* a *Rhizoctonia solani, Chalara elegans, Mucor plumbeus; P. expansum* a alga *Chlorella pyrenoidosa*, a várias bactérias, a *Rhizoctonia solani* e *Alternaria alternata*).

Algumas espécies são utilizadas na indústria: P. camemberti - queijo Camembert;

P. chrysogenum – penicilina; P. roqueforti - queijo Roquefort.

Outras espécies secretam micotoxinas: *P. expansum* – patulina; *P. citrinum* – citrinina; *P. crustosum* - penitren A; *P. cyclopium* - ácido penicílico e ácido

ciclopiazônico; *P. islandicum* - islandioxina e luteoskirina; *P. purpurogenum* - rubratoxina.

Botryotrichum. - Pertence à Subdivisão Deuteromycotina, classe Pyrenomicetos. É anamorfo de 3 espécies de *Farrowia* e de 8 espécies de *Chaetomium*, sendo o *Chaetomium piluliferum* o mais comum. Possui os conidióforos mais complexos, com uma parede espessa e ornamentada. Possui peritécio de *Chaetomium piluliferum*, conidioforo com aleurioconidia e cabelos com a ponta enrolada. A hifa pode crescer quimiotropicamente em direção a partículas de fosfato. A temperatura ótima de crescimento varia de 25 a 30 °C, com máxima de 40 °C, e pH ~5,5. Decompõe amido, pectina, xilanas e celulose. Quando cresce sobre palha, decompõe lignina e celulose eficientemente, e produz substâncias húmicas.



As figuras 5.36 e 5.37 apresentam as principais estruturas do Botryotrichum sp.

Figura 5.36 Imagens de microscópio óptico de algumas estruturas do *Botryotrichum sp.* verificado no compósito B, meio celulose, lote IV. (a) conídio. (b) hifas.



Figura 5.37 Imagem de microscópio óptico de estruturas do *Botryotrichum sp.* verificado no compósito A, meio malte, lote VI. a) Conídio e b) aleurioconídios.

Humicola - Pertence à Subdivisão Deuteromycotina, classe Hypomycetos. *Humicola alopallonella* ocorre em ambientes de clima temperado e nos marinhos. É um fungo capaz de causar a perda de até 30% de massa em ensaios de deterioração por fungos da podridão mole, realizadas em períodos de 15 semanas a 28 °C, para madeira de faia (Eaton & Irvine, 1972). Aparentemente causa apenas cavidades (Nilsson, 1974). *Humicola fuscoatra* é comum em solo alcalino ou neutro. É um eficiente decompositor de celulose. C₁ é produzida em quantidades maiores que C_x. Utiliza ácidos húmicos e fúlvicos, e lignosulfonato. E produz lacase. É antagônico ao *Bacillus subtilis. Humicola grisea* tem temperatura ótima de crescimento ao redor de 25 °C e pH variando de 7,5 a 8,0. Porém, existem variações termofílicas cuja temperatura ótima situa-se entre 35 e 40 °C e o pH em torno de 7,0. Decompõe quitina, queratina, celulose e pectina. Os aleurioconídios contêm glóbulos de β-hidróxibutirato. O pigmento é indol-melanina. É um bom decompositor de celulose, que aumenta com o aumento da concentração de nitrogênio, da quitina e da queratina. Boas fontes de carbono são: frutose, glicose, sucrose, inulina, amido e xilanas. Produz a mananase. Mostra atividade pectinase leve, comparada a outros fungos. Pode utilizar os ácidos fúlvico e húmico, e o lignosulfato.

A figura 5.38 apresenta algumas estruturas características do Humicola sp.



Figura 5.38 Imagem de microscópio óptico de algumas estruturas do *Humicola sp.* verificadas no compósito D, meio malte, lote IV. (a) aleurioconídios. (b) conídios. (c) conídios.

6 Resultados e Discussão

6.1 Modificação do PVA

Na análise por DSC, os termogramas mostraram que a reação do AF com o PVA, em que o DMAP foi usado como iniciador, apresentam a eliminação do pico relativo à fusão do DMAP (110 - 113 °C) e do AF (131 - 133°C) somente quando a proporção AF/PVA foi de 2/1, e o pico relativo à fusão cristalina do polímero também foi eliminado, aparecendo apenas um pico relativo ao processo de degradação de ligações mais fortes que podem ser ligações cruzadas que ocorrem em temperaturas acima de 280 °C.

A análise termomecânica dinâmica mostrou que no PVA as transições secundárias (devidas aos movimentos das cadeias) são mais intensas ou apresentam sobreposição. O sistema AF/PVA/celulose necessita de um iniciador para que ocorra maior interação entre o substrato celulósico e o pc!ímero modificado. Os resultados mostraram também que nos sistemas conduzidos a 180 °C por 2 horas, em qualquer
freqüência, os sistemas contendo os iniciadores CA e DMAP deslocam a temperatura de pico do E" para regiões mais elevadas, evidenciando o aumento no nível de interação substrato celulósico/matriz polimérica, ou maior ocorrência de ligações cruzadas. O processo conduzido a 200 °C por 2 horas mostrou-se insatisfatório tanto para o sistema sem iniciador como para os sistemas contendo iniciadores porque ocorre a decomposição do AF.

Com os resultados obtidos concluiu-se que o sistema AF/PVA é compatível com o substrato celulósico, podendo ser empregado para a obtenção de compósitos biodegradáveis de farinha de madeira-PVA. As temperaturas acima de 180 °C não são recomendadas para este sistema visto que ocorre a decomposição do AF, impossibilitando a reação com o PVA e com o substrato celulósico.

6.2 Compósitos madeira-PVA

Compósitos de pó de madeira e poli (álcool vinílico) modificado por anidrido ftálico foram produzidos.

O iniciador DMAP foi selecionado como o mais adequado para a produção de compósitos de pó de madeira-PVA baseado nos resultados de DSC, DMTA e no planejamento fatorial. Pelo planejamento fatorial também foram determinadas as condições de prensagem dos compósitos. A quantidade de iniciador de 1.5 % do total de sólidos foi selecionada de acordo com os resultados dos testes mecânicos com amostras submetidas e não submetidas ao tratamento com água quente.

Os compósitos produzidos utilizando-se 50 MPa de pressão de prensagem mostraram propriedades mecânicas satisfatórias, antes e após o tratamento com água

quente. Pressões mais elevadas na prensagem não contribuíram para melhorar estas propriedades. A fluência das cadeias que compõem o compósito pode ser causada tanto por pressões de prensagem próximas a 100 MPa como por temperaturas acima de 180 °C.

As proporções entre AF/PVA e [Cel + PVA]/AF, listadas na tabela 4.6, onde a farinha de madeira consta como Cel, exercem grande influência sobre as propriedades mecânicas e de durabilidade dos compósitos. Quanto maior a proporção AF/PVA, menor será a variação de densidade no teste de durabilidade e melhores serão as propriedades mecânicas, como pôde ser visto pelos resultados apresentados pelos compósitos F e G. Estes compósitos também mostraram maior estabilidade térmica. Considerou-se que os valores em torno de 70 MPa para amostras secas e em torno de 40 MPa para amostras após tratamento em água quente seriam muito apropriados. Os outros iniciadores não serão utilizados nos demais testes, mas não devem ser descartados pois todos provaram eficiência como promotores de ligações cruzadas entre as fibrilas de celulose através do PVA, principalmente no que tange ao MOE onde tanto o CA como o DEAP apresentaram resultados interessantes, e a presença do anidrido ftálico mostrou-se imprescindível para proporcionar maior durabilidade das amostras em que ele não foi utilizado.

Os espectros de infravermelho mostraram que o AF promove a esterificação dos componentes lignocelulósicos da madeira e do PVA. Em pequenas proporções, o AF pode promover algumas ligações cruzadas entre as cadeias de PVA bem como entre fibrilas de celulose. Quando a proporção [Cel + PVA]/AF se aproxima de 2, que significa que todo AF será consumido na reação pois possui dois grupos carboxilas, o PVA modificado com AF forma ligações cruzadas entre as microfibrilas de celulose, o

que foi comprovado pela variação de densidade dos compósitos F e G (muito pequena), e pelos altos valores de módulo de ruptura e baixos valores de módulo de elasticidade. Considerando que a celulose contida na parede celular está organizada em fibrilas, com diâmetros variando de 2 - 4 nm, e que estas unidades básicas se associam em feixes, formando sistemas mais complexos (chamadas microfibrilas), com diâmetros de 10 - 30 nm, e que o espaço interfibrilar varia de 1,2 - 5 nm quando secas (Fengel & Wegener, 1989), foi proposto um modelo para ilustrar as interações entre PVA e microfibrilas de celulose da madeira (figura 6.1a). As interações entre as fibrilas de celulose e o PVA estão ilustradas na figura 6.1b.



(a)

Figura 6.1 – Modelo das interações entre (a) as microfibrilas de celulose; e (b) entre as fibrilas de celulose e a matriz de PVA modificada por anidrido ftálico.

O modelo é uma aproximação grosseira pois as microfibrilas de celulose não são retilíneas como aparece na figura 6.1a e as cadeias de PVA não estão em escala pois medem aproximadamente 4,5 nm enquanto que uma fibrila mede de 2 a 4 nm de diâmetro e de alguns mícrons de comprimento (uma cadeia de celulose com grau de

polimerização de 14 000 mede aproximadamente 7,2 μm), levando-se em conta que uma unidade de celobiose (2 unidades anidroglucose) mede aproximadamente 1 nm.

6.3 Ensaio de biodegradação

Os resultados do monitoramento das propriedades mecânicas e da perda de massa mostraram claramente que tanto a biodegradabilidade dos compósitos madeira-PVA como as propriedades mecânicas estão relacionadas com a estrutura do compósito.

Nos compósitos com maiores proporções AF/PVA (F e G) a perda de massa é maior, comparável ao resíduo de madeira prensado (compósito A) e à referência *Eucalyptus grandis*, dentro do erro experimental. Porém, suas propriedades mecânicas, ao término do processo, permanecem superiores aos do sugi antes de iniciar o processo. Na tabela 6.1 estão os resultados (em ordem crescente) de perda de massa e MOR após o soterramento, e a ordem crescente da proporção molar AF/PVA.

Tabela 6.1	Perda de	e massa ((%) e MOF	R (MPa), ap	ós o ensaio	de biodegr	adação, em
ordem cres	cente. E	a ordem	crescente	da proporçã	ão molar AF	/PVA dos d	compósitos.
	_			(0)	1000 (1)		

[AF/PVA]	Perda de massa (%)	MOR (MPa)
В	3,1 ± 0,4	28,8 ± 0,4
С	4,4 ± 0,6	57,5 ± 0,6
D	5,9 ± 0,1	42,4 ± 0,8
Е	8,0 ± 2,0	62,9 ± 5,0
F	12,7 ± 0,2	76,0 ± 2,0
G	12,8 ± 0,6	84,5 ± 0,1

O compósito B, composto por farinha de madeira e PVA, mas que não tem AF, é o que apresentou menor perda de massa. Demorou a ser atacada pelos fungos

mitospóricos (aparece somente no lote IV e no meio celulose). Desde o início apresentou a ocorrência de *Chaetomium* tanto no meio malte como no meio celulose. Pelas imagens de MEV, as partículas de farinha de madeira ficam envolvidas com o polímero. No início só o gênero *Chaetomium* é atraído pelo polímero que tem uma pequena percentagem de grupos acetato. A degradação não tem a mesma velocidade que teria se tivesse como fonte de carbono a glicose devido às ligações inter e intramoleculares. Com a solubilização do PVA e exposição das camadas lignocelulósicas, começam a aparecer os fungos que são mais atraídos por substratos celulolíticos (*Trichoderma* e *Botryotrichum*).

Quando a proporção AF/PVA é pequena (compósito C), ocorre o favorecimento da ocorrência de leveduras e/ou bactérias. Nos lotes seguintes houve a predominância do *Trichoderma*, que possui forte atividade antibacteriana e inibe o crescimento de outros fungos. Por isso, a taxa de degradação é lenta (tabela 5.2).

O compósito D, no qual verificou-se a ocorrência de *Chaetomium* e *Trichoderma* no lote II, apresentou a ocorrência de *Humicola sp.e Penicillium sp.* no lote IV. Este últimos são eficientes decompositores de celulose. Por isso sua elevada perda de massa em relação aos compósitos B e C que não registraram a ocorrência destes gêneros.

O compósito E apresentou a ocorrência de *Chaetomium* tanto no meio malte como no meio celulose no segundo lote. Depois foi verificada a ocorrência de *Trichoderma*. A ocorrência de *Chaetomium* no último lote explica os elevados índices de perda de massa.

O compósito F, em que as proporções de AF e PVA são iguais, foi o único a não apresentar ocorrência de fungos até o lote IV (90 dias), quando aparece o

Trichoderma. No último lote (180 dias), verificou-se a ocorrência de *Chaetomium* e de *Penicillium*. Pode significar que finalmente havia lignina que não estava incrustada nas microfibrilas de celulose. O *Penicillium* é capaz de degradar polímeros sintéticos e outros materiais poliméricos. São os responsáveis, juntamente com o *Chaetomium* pela elevada perda de massa: 12,7 %.

O compósito G é, entre os compósitos, o que tem maior percentagem de AF em relação ao PVA, e também o que apresentou maior perda de massa. Logo no lote II registrou-se a ocorrência de *Penicillium sp.* tanto no meio malte como no meio celulose. Algumas espécies de *Penicillium* degradam a lignina e depois a celulose. E muitas espécies atacam polímeros sintéticos e plasticizantes. Como os fungos celulolíticos apareceram desde o lote IV (*Chaetomium spp.*) até o final (*Humicola sp.*), uma das hipóteses é que o compósito em questão possua menos sítios celulolíticos não reagidos, que ele estava mais plasticizado, e que apresentava ligações mais fortes, não sendo passíveis de serem degradadas por outros fungos. Mesmo sob hidrólise enzimática, a estrutura PVA-AF-celulose não é completamente degradada, mantendo consideráveis quantidades de ligações cruzadas.

Os compósitos nos quais o *Chaetomium sp.* ocorre nos últimos lotes apresentaram perda de massa superior quando comparada à de *Pinus sp.* e levemente inferior à do *Eucalyptus grandis.*

6.4 Relação entre a estrutura dos compósitos e as propriedades mecânicas

A regulagem da estrutura dos compósitos pela variação da proporção entre AF e PVA resultou na obtenção de produtos possuindo propriedades físicas e biodegradabilidade características.

Os compósitos com as menores proporções [(Cel + PVA)/AF], isto é, maiores concentrações de AF (compósitos F e G), apresentaram os maiores valores de módulo de ruptura (MOR) e menores valores de módulo de elasticidade (MOE) (Figura 6.2).

O compósito A perdeu 100% do valor do módulo de ruptura ao ser submetido ao teste de durabilidade. Alguns compósitos (C, F e G) apresentaram módulo de ruptura (MOR) em torno de 85 MPa e perderam aproximadamente 50 % deste valor após o teste de durabilidade (Fig. 6.3).



Figura 6.2 – Relação entre os valores de MOE e MOR e a proporção molar [Cel+PVA]/AF dos compósitos madeira-PVA antes do teste de durabilidade.

Quando a proporção (Cel + PVA)/AF se aproxima de 2, maiores valores de MOR são alcançados, significando que os referidos compósitos são mais resistentes à flexão. E menores valores de MOE, que significam que o compósito é menos rígido e mais dúctil. Sob tensão, as cadeias vão se acomodando e não rompem facilmente.



Figura 6.3 – Relação entre os valores de MOE e MOR e a proporção molar [Cel+PVA]/AF dos compósitos madeira-PVA após o teste de durabilidade.

O teste de durabilidade afetou o MOE dos compósitos em maior proporção do que o MOR. Após o teste, os compósitos apresentaram valores de MOE reduzidos. O que significa melhoria na propriedade de resistir ao rompimento, no entanto, não foi verificado em todos os casos. O compósito A, por exemplo, não resiste ao teste, ficando esfarelado já nos minutos iniciais. A tendência da curva se manteve, porém o compósito F ficou com valor de MOE superior ao do compósito C.

O compósito C apresentou, após o teste de durabilidade, maior percentagem do valor de MOR em comparação aos demais. Os compósitos F e G, que detinham os

maiores valores, proporcionalmente perderam mais nas rígidas condições do teste. A tendência da curva se inverteu.

Fisicamente, a influëncia da proporção AF/PVA sobre a durabilidade dos compósitos pode ser vista nas medidas da densidade dos compósitos, antes e depois do teste. A variação de densidade é inversamente proporcional à concentração do AF (Fig. 6.4). O compósito C foi o que mais sofreu variação dimensional. Nele, a adição de pequena percentagem de AF reduziu as interações intramoleculares do PVA, favorecendo a entrada e saída de água, e também as interações intermoleculares, como pôde ser visto nos resultados dos ensaios mecânicos (Fig. 6.2 e 6.3).



Figura 6.4 – Relação entre a variação na densidade (%) e a proporção AF/PVA nos compósitos madeira-PVA submetidos ao teste de durabilidade.

No ensaio de biodegradação em condições de alta umidade, a ação dos microorganismos influencia sobremaneira o comportamento dos compósitos.

A tendência mostrada na Figura 6.5, onde os compósitos de maior proporção AF/PVA possuem maiores valores de MOR e menores valores de MOE, é a mesma para os compósitos ao final de 180 dias do ensaio de biodegradabilidade (Fig. 6.6), ao contrário do teste de durabilidade.



Figura 6.5 – Relação entre os valores de MOE e MOR e a proporção molar AF/PVA dos compósitos madeira-PVA, antes de serem submetidos ao ensaio de biodegradação.

A ação enzimática produz a clivagem de ligações e a produção de compostos orgânicos de baixo peso molecular. Muitos destes compostos, de caráter ácido ou alcalino, induzem a produção de novas enzimas que promovem outras reações químicas, regenerando compostos e promovendo outras ligações químicas.



 Figura 6.6 – Relação entre os valores de MOE e MOR e a proporção molar AF/PVA dos compósitos madeira-PVA, após submissão ao ensaio de biodegradação.

6.5 Relação entre a estrutura do compósito e a biodegradabilidade

A biodegradabilidade dos compósitos foi melhorada com a modificação do PVA com AF. Entre os compósitos B e C, cuja diferença é a adição de uma pequena percentagem de AF, verificou-se aumento na perda de massa da ordem de 42%. A Figura 6.7 mostra a correlação entre estrutura do compósito e a perda de massa ao término do ensaio de biodegradabilidade.

a second and the second se



Figura 6.7 – Relação entre a perda de massa (%) e a proporção AF/PVA nos compósitos madeira-PVA submetidos ao ensaio de biodegradação.

O ensaio de biodegradação mostrou que nos compósitos com as maiores proporções AF/PVA a perda de massa (%) é maior, nos mesmos níveis do compósito A (somente farinha de madeira prensada). Comparado às madeiras maciças, a perda de massa é muito superior à do *Pinus sp.* e comparável à do *Eucalyptus grandis*, considerando o desvio padrão apresentado.

6.6 Relação entre as propriedades mecânicas e a biodegradabilidade

A perda percentual de massa devido à degradação por microorganismos é inversamente proporcional à variação tanto em MOR como em MOE (Fig. 6.8). Os compósitos F e G que apresentaram as maiores perdas de massa são os que menos perderam em propriedades mecânicas. Esta tendência é oposta à do teste de durabilidade. Contraria também a idéia de que a biodegradação implica em

perda de propriedades mecânicas. Nos compósitos em que a proporção (Cel + PVA)/AF é próxima a 1, que é o caso dos compósitos F e G, as cadeias de PVA modificadas por AF formam ligações cruzadas entre as fibrilas de celulose, fazendo com que mesmo ocorrendo ataque enzimático por parte dos microorganismos, a estrutura física se mantenha e retenha consideráveis valores de MOR e MOE. A perda de massa é superior ao do compósito A que é composto apenas por farinha de madeira. O compósito B, produzido com PVA e farinha de madeira, foi o menos degradado, atestando a baixa biodegradabilidade do PVA. No entanto, o valor de MOR, que já era inferior ao dos outros compósitos contendo AF, varia muito desde o início do ensaio, seguindo a tendência do compósito A (Fig. 5.13). O compósito C apresenta uma pequena melhoria na biodegradabilidade em relação ao compósito B devido à adição de AF. Nas propriedades mecânicas, porém, a melhoria é substancial (Fig. 6.8 e 6.9).



Figura 6.8 – Relação entre as variações no MOE e MOR e a perda percentual de massa dos compósitos madeira-PVA, ao término do processo de biodegradação.

Os compósitos D e E têm propriedades intermediárias entre o compósito C e os de melhor desempenho em perda de massa, variação de densidade e propriedades mecânicas, que foram os compósitos F e G.



Figura 6.9 – Relação entre a variação de densidade no teste de durabilidade e a perda percentual de massa dos compósitos madeira-PVA após o processo de biodegradação.

7 Conclusões

A utilização da biomassa se constitui num meio eficiente de diminuir o montante de resíduos sólidos acumulados no meio ambiente. Inúmeros trabalhos envolvendo a utilização de resíduos de madeira com polímeros tem sido reportada em todo o mundo. A maioria, no entanto, utiliza polímero não biodegradável. Como conseqüência, acabam acarretando os mesmos problemas ambientais que acarretam os polímeros sintéticos por serem difíceis de reciclar e degradar sob ação de madeira e um polímero biodegradável, o PVA, foram produzidos. Estes compósitos apresentaram propriedades mecânicas superiores, maior durabilidade que a madeira maciça e biodegradabilidade comparável à da madeira maciça de *Eucalyptus grandis* e superior à do *Pinus sp.*, em alguns casos. As propriedades mecânicas e a biodegradabilidade podem ser controladas pela regulagem da estrutura do compósito, variando a proporção AF/PVA.

A biodegradabilidade foi melhorada com a modificação do PVA com o AF. O compósito B, composto por farinha de madeira e PVA, apresentou propriedades

mecânicas superiores às do compósito A (apenas farinha de madeira), mas a biodegradabilidade do B é muito mais baixa que a do compósito A. Já o compósito C, ao qual foi acrescentado uma pequena percentagem de AF, teve a biodegradabilidade aumentada em 42% em comparação ao B. O compósito C apresentou o maior valor de MOE.

Nos compósitos com maiores proporções AF/PVA (F e G) a perda de massa é maior que a da madeira maciça de *Pinus sp.* e comparável ao rejeito de madeira prensado (compósito A) e à referência *Eucalyptus grandis*, dentro do erro experimental. Porém, suas propriedades mecânicas, ao término do processo, permanecem superiores às do Sugi (*Criptomeria japonica*) antes de iniciar o processo de biodegradação.

Os espectros de infravermelho mostram absorções relacionadas a carbonilas de grupos ésteres, éteres e ácidos carboxílicos sendo formados principalmente nos compósitos F e G após 90 dias de soterramento. Nestes compósitos estão sendo liberados acetatos, provavelmente após a formação de β-dicetonas ou de α-ceto grupos. Sendo que o *Chaetomium sp.* (o gênero mais degradador entre os isolados) se desenvolve melhor tendo acetato como fonte de carbono, estes compósitos tornaram-se mais atrativos a este gênero e foram mais degradados. As propriedades mecânicas, no entanto, foram conservadas. Mesmo após 180 dias de soterramento eram superiores às do Sugi sem entrar em qualquer processo de biodegradação, significando que mesmo sob hidrólise enzimática, a estrutura PVA-AF-celulose não é completamente degradada, ou não é degradada em um único estágio, e preserva consideráveis propriedades mecânicas.

Os compósitos de farinha de madeira – PVA modificado por anidrido ftálico apresentam propriedades de durabilidade e resistência mecânica superiores quando

comparados à farinha de madeira apenas prensada nas mesmas condições, sem a adição de adesivos ou qualquer outro aditivo. Ambos apresentam aspecto plástico mas os compósitos apresentam propriedades mecânicas comparáveis aos polímeros de alta performance, antes de serem submetidos à biodegradação. Estas propriedades variam dependendo da composição, e a presença do anidrido ftálico exerce importante função em relação a estas propriedades. Os compósitos F e G, que apresentam as maiores proporções de anidrido ftálico, apresentam melhor estabilidade dimensional e módulo de ruptura, mesmo após seis meses de soterramento em solo, expostos aos fungos que normalmente estão presentes nestes ambientes. A presença de AF em maiores proporções [(Cel + PVA)/AF se aproxima de 2] possibilita a formação de maior número de ligações cruzadas entre as fibrilas de celulose, utilizando as cadeias de PVA como pontes, e entre microfibrilas de celulose. Quando forme das entre fibrilas de celulose, as ligações cruzadas não contribuem tanto para aumentar a resistência como quando ocorre entre as microfibrilas. Porém, quando ocorrem entre microfibrilas, aumenta a resistência à absorção de umidade, não permitindo a queda das propriedades mecânicas, mas permitindo a biodegradabilidade.

Para efeito de comparação com produtos já existentes no mercado, o MDF produzido no Brasil pela Duratex, com fibras de *Pinus sp.* E UF, apresenta MOR em torno de 30 MPa. No trabalho desenvolvido no Laboratório de Madeiras e Estruturas em Madeiras, da EESC, os valores de MOR para MDF produzido com *Pinus sp.* e resina Poliuretana também se situam nesta faixa (Campos & Rocco Lahr, 2003). E o da Malásia, com fibras da seringueira (*Hevea brasiliensis*) com UF, apresenta MOR de 47-49 MPa (Wong *et al.*, 1999). Em comparação com o OSB (Oriented Strand Board), os compósitos de farinha de madeira-PVA apreser.⁴aram valores superiores de MOR.

Peters *et al.* (2001) verificaram que os painéis de OSB produzidos com álamo apresentam MOR em torno de 49 MPa.

A contribuição deste estudo é o aproveitamento de uma matéria-prima abundante em todos os recantos do mundo – os rejeitos de madeira, e a produção de um compósito com boas propriedades mecânicas e, ao mesmo tempo, inteiramente biodegradável. O ensaio de biodegradação, utilizando uma adaptação do método para avaliar a resistência de madeiras maciças aos fungos da podridão mole, possibilitou a determinação dos fungos que ocorrem naturalmente no sistema compósito madeira-PVA modificado por AF.

Testes de envelhecimento e abrasão estão previstos como trabalhos futuros, além dos ensaios de cisalhamento, visando a aplicação tecnológica dos compósitos biodegradáveis.

Também estão previstos a utilização de PVAs com diferentes massas moleculares e a avaliação do efeito desta variável sobre as propriedades mecânicas e a biodegradabilidade.

A aplicação da tecnologia para a obtenção de compósitos biodegradáves utilizando os rejeitos da madeira e um polímero proveniente também de fontes renováveis como os polímeros à base de soja, de milho e outros.

Referências

ABIMCI – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA COMPENSADA E INDUSTRIAL. Relatório Setorial 2003.

ALEXY, P.; Káchová, D.; Krsiak, M.; Bakos, D. & Simková, B. Poly (vinyl alcohol) Stabilisation in Thermoplastic Processing. Polymer Degradation and Stability 78 (2002): 413-421.

ALFTHAN, E.; Ruvo, A. & Brown, W. Glass Transition Temperatures of Oligosaccharides. Polymer 14 (1973): 329 – 330.

ALLEN, T. C. & Cuculo, J. A. Journal of Polymer Science – Macromolecules Review 7 (1973): 195.

ALVAREZ, V. A.; Valdez, M. E. & Vázquez, A. Dynamic Mechanical Properties and Interphase Fiber/Matrix Evaluation of Unidirectional Glass Fiber/Epoxy Composites. Polymer Testing 22 (2003): 611-615.

ARANHA, I. B. & Lucas, E. F. Poli (Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 11, no. 14 (2001): 174-181.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Plástico em Revista, No. 479, 8º ed., São Paulo, 32-80.

ASTM D 790-96A – Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, 1996.

AZEVEDO, W. M.; de Souza, J. M. & de Melo, J. V. Semi-interpenetrating Polymer Networks based on Polyaniline and Polyvinyl Alcohol-glutaraldehyde. Synthetic Metals 100 (1999): 241-248.

BARNETT, H. L. Illustrated Genera of Imperfect Fungi. 2º ed. Burgess, Minneapolis, 1962, 225p.

BARNETT, H. L. & Hunter, B. B. Illustrated Genera of Imperfect Fungi. 4° ed. Burgess, Minneapolis, 1987, 241p.

BARRON, G. L. The Genera of Hypomycetes from Soil. 1^o ed. Robert E. Kriger Publishing Co., Baltimore, 1972, 364p.

BODUGÖZ, H.; Pekel, N. & Güven, O. Preparation of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels with Radiation Grafted Citric and Succinic Acid Groups. Radiation Physics and Chemistry 55 (1999): 667-671.

BOX, G. E. P. & Hunter, W. G. Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. John Wiley, N. York, 1978, p. 306-418.

BREITENBACH, A.; Pistel, F. & Kissel, T. Biodegradable Comb Polyesters. Part II. Erosion and Release Properties of Poly(vinyl alcohol)-*g*-poly(lactic-*co*-glycolic acid). Polymer 41 (2000): 4781-4792.

BRISCOE, B.; Luckham, P. & Zhu, S. The Effects of Hydrogen Bonding upon the Viscosity of Aqueous Poly(vinyl alcohol) Solutions. Polymer 41 (2000): 3851-3860.

BLOEMBERGEN, S.; David, J.; Geyer, D.; Gustafson, A.; & Narayan, R. Biodegradation and Composting Studies of Polymeric Materials. In Doi, Y. and Fukuda, K. ed. Biodegradable Plastics and Polymers. Elsevier, London, 1994, 601 – 611.

BRAZOLIN, S. Podridão Mole em Madeira de Tabebuia sp. (ipê) em Torre de Resfriamento de Água: Identificação e Avaliação da Capacidade de Degradação dos Fungos e Alterações na Estrutura Anatômica da Madeira. Dissertação de Mestrado. ESALQ/USP, 1997, 139p.

BROWN, M. E. Introduction to Thermal Analysis – Techniques and Applications. 1º ed. Chapman & Hall, London, 1988, p. 211.

CAMPANA, S. P. & Signini, R. Efeito de Aditivos na Desacetilação de Quitina. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol 11, Nº 4 (2001): 169 -173.

CAMPOS, C. I. & Rocco Lahr, F. A. Análise das Propriedades Físico-Mecânicas de MDF Produzido com Fibras de Pinus e Resina Poliuretana. Anais do VI Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais. EESC/IFSC/IQSC. São Carlos, 30-31/10/2003, p. 53-54.

CARLILE C, M. J. & Waltkinson, S. C. The Fungi. Academic Press, London, 1994, 482p.

CHAUVELON, N.; Gergaud, N.; Saulnier, L.; Lourdin, D.; Buléon, A.; Thibault, J. –F. & Krausz, P. Esterification of Cellulose-enriched Agricultural By-products and Characterization of Mechanical Properties of Cellulosic Films. Carbohydrate Polymers 42 (2000): 385-392.

CHANDRA, R. & Rustgi, R. Biodegradable Polymers. Progress Polymer Science 23 (1998): 1273-1335.

CHIELLINI, E.; Corti, A. & Solaro, R. Biodegradation of Poly (vinyl alcohol) Based Blown Films under Different Environmental Conditions. Polymer Degradation and Stability 64 (1999): 305-312.

CHIELLINI, E.; Cinelli, P.; Iman, S. H. & Mao, L. Composite Films based on Biorelated Agro-industrial Waste and Poly (vinyl alcohol) – Preparation and Mechanical Properties Characterization. Biomacromolecules 2 (3) (2001): 1029-1037. CHIELLINI, E.; Corti, A. & Swift, G. Biodegradation of Thermally-oxidized, Fragmented Low-density Polyethylenes. Polymer Degradation and Stability 81 (2003): 341-351.

CHO, Y. –W; Han, S. –S. & Ko, S. –W. PVA Containing Chito-oligosaccharide Side Chain. Polymer 41 (2000): 2033-2039.

CLEMONS, Y. & Rowell, R. Moisture Sorption Properties of Composite Boards from Esterified Aspen Fibers. Wood & Fiber Science 24 (1992): 353-363.

COLOM, X.; Carrillo, F.; Nogués, F. & Garriga, P. Structural Analysis of Photodegraded Wood by Means of FTIR Spectroscopy. Polymer Degradation and Stability 80 (2003): 543 – 549.

CORTI, A.; Solaro, R. & Chiellini, E. Biodegradation of Poly (vinyl alcohol) in Selected Mixed Microbial Culture and Relevant Culture Filtrate. Polymer Degradation and Stability 75 (2002): 447 – 458.

CORTI, A.; Cinelli, P.; D'Antone, A.; Kenawy, E. R. & Solaro, R. Biodegradation of Poly (vinyl alcohol) in Soil Environment: Influence of Natural Organic Fillers and Structural Paramenters. Macromolecular Chemistry and Physics 203 (10 -11) (2002): 1526-1531.

DAHIYAT, B. *et al.* Design of Degradable Elastomers for Medical Applications. Polymeric Materials: Science and Engineering. Proceedings of ACS Division of Polymeric Materials. Science and Engineering 66 (1992): 87-88.

De LELLIS, A. T. (coord.) Biodeterioração de Madeiras em Edificações. Manual IPT, São Pulo, 2001, 54p.

De RAEVE, H.; Van Cleenput, J. & Nemery, B. Airborne Poly vinyl alcohol (PVA) and Cellulose Fibre Levels in Fibre-Cement Factories in Seven European Countries. Ann. Occup. Hyg. 45 (8) (2001): 625-630.

DOCUMENT 399L0031, Council Directive 199/31/EC, 26/04/1999 – On the Landfill of Waste, Official Journal L 182, 16/07/1999, pp. 0001-0019.

DOMSCH, K. H.; Gams, W. & Anderson, T.-H. Compendium of Soil Fungi Vol. 1, Academic Press, London, 1980, 859p.

DUNN, A. S. Poly (vinyl alcohol) Properties and Applications. In "Poly (vinyl alcohol): Properties and Applications". Finch, C. A. ed. John Wiley, London, 1973, Chap. 9, 181-195.

EATON, R. A. & Irvine, J. Decay of Untreated Wood by Cooling Tower Fungi. In Walters, A. H. and Hueck-Vander Plas, E. H. ed. "Biodeterioration of Materials". Vol. 2. Applied Science, London, 1972, 192-200.

EATON, R. A. & Hale, M. D. C. Wood – Decay, Pests and Protection. 1^o ed. Chapman & Hall, London, 1993, 546p.

ELLIS, M. B. More Dematiaceous Hypomycetes. CAB – International Mycological Institute, Kew, Surrey, England, 1989, 507p.

ELLIS, M. B. Dematiaceous Hypomycetes. CAB – International Mycological Institute, Kew, Surrey, England, 1993, 608p.

FEDTKE, M. Chemical Modification of Poly (Vinyl Compounds). In Kricheldorf, H.R. ed. "Handbook of Polymer Synthesis", Part B. Marcel Dekker, New York, 1992, 1503 – 1516.

FENGEL, D. & Wegener, G. Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, 1989, 613p.

FUJIMOTO, H.; Anazawa, T.; Ohmiya, Y. & Yamagishi, K. Dimensional Stability of a Maleic Acid-Glycerol (MG) Treated Particleboard – Effects of MG contents and Hotpress Temperature. Mokuzai Gakkaishi 37 (5) (1991): 456-461.

FUSON, R. C. Reactions of Organic Compounds. John Wiley, New York, 1962, p. 765.

GIACOMINI, N. P. Compósitos Reforçados com Fibras Naturais para a Indústria Automobilística. Dissertação de Mestrado. EESC/USP, São Carlos, 2003, 163p.

GIMENEZ, V.; Mantecon, A. & Cadiz, V. Crosslinking of Poly (vinyl alcohol) Using Dianhydrides as Hardners. Journal of Applied Polymer Science 59 (1996):425 – 431.

GLASSER, W. G.; Taib, R.; Jain, R. K.; Kander, R. Fiber-reinforced Cellulosic Thermoplastic Composites. Journal of Applied Polymer Science 73 (1999) 1329-1340.

GOWDA, T. M. *et al.* Some Mechanical Properties of Untreated Jute Fabric-Reinforced Poliester Composites. Composites, Part A. 30 (1999): 277-284.

GRUBB, D. T. & Kearney, F. R. Modification of Gel-Drawn Poly(vinyl alcohol) Fibers with Formaldehyde. Journal of Applied Polymer Science 39 (1990): 695-705.

HAEHNEL, W. & Herrmann, W.O. U.S. Pat. 1.672.156 C.A. (1928) 22: 2685.

HAKKILA, P. Utilization of Residual Forest Biomass. Springer-Verlag, Berlin, 1989, p. 568.

HANLIN, T. & Ulloa, M. Atlas of Introductory Mycology. Hunter Textbooks, 2[°] ed., North Carolina, 1988, 195p.

HAYASHI, T. & Arai, F. A Chromosomal Aberration Study of Fibrillated PVA Fiber in Cultured Mammalian Cells. Environmental Mutagen Research 24 (2002) : 23 - 27.

HEBA-LAREF, F.; Mouzali, M. & Abadie, M. J. M. Effect of the Crosslinking Degree on Curing Kinetics of an Epoxy-Anhydride Styrene Copolymer System. Journal of Applied Polymer Science 73 (1999): 2089-2094.

HENNINK, W. E. Novel methods to design hydrogels. Advanced Drug Delivery Reviews 54 (2002): 13-36.

HEPWORTH, D. G. & Bruce, D. M. The Mechanical Properties of a Composite Manufactured from Non-fibrous Vegetable Tissue and PVA. Composites: Part A. 31 (2000): 283-285.

HIRAI, T.; Okinaka, T.; Hayashi, S.; Anemiya, Y.; Kobayashi, K. & Hirai, M. Studies on Elastic Hydrogel Membrane. I. Effect of Preparation Conditions on the Membrane Performance. Journal of Applied Polymer Science 30 (3) (1989): 491-502.

HUANG, S. J.; Ho, L. –H.; Huang, M. T.; Koenig, M. F. & Cameron, J. A. Similarities and Differences between Biodegradation and Non-enzymatic Degradation. In Doi, Y. and Fukuda, K. ed. "Biodegradable Plastics and Polymers". Elsevier, London, 1994, pp. 3-7.

IARC – International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans. Vol. 19 (1979): 341-366.

ICHAZO, M. N.; Albano, C.; González, J.; Perera, R. & Candal, M. V. Polypropylene/Wood Flour Composites: Treatments and Properties. Composite Structures, 53 (2-3) (2001): 207-214.

IKEJIMA, T.; Cao, A.; Yoshie, N. & Inoue, Y. Surface Composition and Biodegradability of Poly (3-hydroxybutyric acid)/Poly (vinyl alcohol) Blend Films. Polymer Degradation and Stability 62 (1998): 463-469.

IMAN, S. H.; Mao, L.; Chen, L. & Greene, R. V. Wood Adhesive from Crosslinked Poly (vinyl alcohol) and Partially Gelatinized starch: Preparation and Properties. Starch-Starke, 51 (6) (1999): 225-229.

JAKUBOWICZ, I. Evaluation of Degradability of Biodegradable Polyethylene (PE). Polymer Degradation and Stability 80 (2003): 39-43.

JIS A 5908 – Japanese Industrial Standard. Boiling Test. 1994.

JIS K 6833 – General Testing Methods for Adhesives. Japanese Industrial Standards. Wood Industry Handbook.

JOSEPH, K.; Medeiros, E. S. & Carvalho, L. H. Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal. Polímeros: Ciência e Tecnologia, out/dez, 1999: 136-141.

KAARIK, A. Fungi Causing Sapstain in Wood. International Research Group on Wood Preservation. Doc. IRG/WP/199. 1980.

KIM, B. S.; Hrkach, J. S. & Langer, R. Synthesis and Characterization of Novel Biodegradable Photocrosslinked Poly (ether-anhydride) Networks. Journal of Applied Polymer Science: Part A 38 (2000): 1277-1282.

KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. 4th ed. Vol. 10, John Wiley, London, 1994, pp. 685-696.

KOENIG, M. F. & Huang, S. J. Biodegradable Blends and Composites of Polycaprolactone and Starch Derivatives. Polymer 36 (9) (1995): 1877-1882.

LEE, J. –A. & Kim, M. –N. Isolation of New and Potent Poly (vinyl alcohol) Degrading Strains and their Degradation Activity. Polymer Degradation and Stability 81 (2003) 303-308.

LEE, Y. M.; Kim, S. H. & Kim, S. J. Preparation and Characterization of β-Chitin and Poly (vinyl alcohol) Blend. Polymer 37 (1996): 5897-5905.

LI, Y.; Mai, Y. –W. & Ye, L. Sisal Fibre and its Composites: A Review of Recent Developments. Composites Science and Technology 60 (2000): 2037-2055.

LIOU, F. J. & Wang, Y. J. Preparation and Characterization of Crosslinked and Heat –treated PVA-MA Films. Journal of Applied Polymer Science 59 (1996): 1395-1403.

LUO, S. Physical and Mechanical Properties of Poly (hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) and its Pineapple Fiber Reinforced Composites. Ph. D. Thesis, Cornell University, N. York, 2000.

MANO, E. B. & Mendes, L. C. Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras. Edgard Blücher: São Paulo, 2000: 112.

McHENRY, E. & Stachurski, Z. H. Composite Materials Based on Wood and Nylon Fibre. Composites: Part A 34 (2003): 171 – 181.

MARUHASHI, M. Modified Polyvinyl Alcohols – I: Preparation, Properties, and Applications of Polyvinyl Alcohols Containing Carboxylic Groups. In "Polyvinyl Alcohol – Developments". Finch, C. A. ed. John Wiley, New York, 1992, Chap. 6, 157-179.

MATSUDA, H.; Ueda, M. & Mori, H. Preparation and Crosslinking of Oligoesterified Woods Based on Phthalic Anhydride and Glycidyl Metacrylate. Wood Science and Technology 22 (1988): 335-344.

MATSUMURA, S.; Tomizawa, N.; Toki, A; Nishikawa, K. & Toshima, K. Poly (vinyl alcohol)-degrading Enzyme and the Degradation Mechanism. Macromolecules 32 (1999): 7753 – 7761.

MIZUMACHI, H. Wood-Polymer Composite. In Hon, D. N. –S. and Shiraishi, N. ed., "Wood and Cellulosic Chemistry". Marcel Dekker, N. York, 1991, 907-941.

MODI, T. W. Poly (vinyl Alcohol). In Davidson, R.L. ed. "Handbook of Water Soluble Gums and Resins". McGraw-Hill, 20, 1980, p. 20-1 – 20-32.

MONTIES, B. Plant Cell Walls as Fibrous Lignocellulosic Composites: Relations with Lignin Structured and Function. Animal Feed Science and Technology 32 (1991) 159-175.

MORINAGA, K. *et al.* A Retrospective Cohort Study of Male Workers Exposed to PVA Fibers. Industrial Health 37 (1999):18-21.

MORITANI, T.; Kuruma, I.; Shibatani, K. & Fujiwara, Y. Tacticity of Poly(vinyl alcohol) Studied by Nuclear Magnetic Resonance of Hydroxyl Protons. Macromolecules. 5 (1972): 577.

MUGGLI, D. S.; Burkoth, A. K. & Anseth, K. S. Crosslinked Polyanhydrides for Use in Orthopedic Applications: Degradation Behaviour and Mechanics. Journal of Biomedical Research 46 (1999): 271-278.

NATION, J. L. A New Method Using Hexamethyldisilizane for Preparation of Soft Tissues for Scanning Electron Microscopy. Stain Technology 58 (6) (1983): 347-351.

NETRAVALI, A. N. & Chabba, S. Composites Get Greener. Materials Today, 2003. 22-29.

NILSSON, T. Formation of Soft Rot Cavities in Various Cellulose Fibres by *Humicola alopallonella*. Studia Forestalia Suecica, 1974, p. 112.

NISHINO, T.; Kani, S. & Gotoh, K. Kenaf Reinforced Biodegradable Composite. Composites Science and Technology 63, 2003: 1281-1286.

NUTTELMAN, C. R.; Henry, M. S & Anseth, K. S. Synthesis and Characterization of Photocrosslinkable Degradable Poly (vinyl alcohol)-based Tissue Engineering Scaffolds. Biomaterials 23 (2002): 3617-3626.

OKAYA, T. & Sato, T. End Group Modification in Poly(vinyl Alcohol). In Finch, C. A. ed. Poly(vinyl alcohol) - Developments. John Wiley, New York ,1992, Chap. 5, p.106-156.

OKSMAN, K. & Lindberg, H. Interaction between Wood and Synthetic Polymers. Holzforschung 49 (1995): 249 – 254.

OLIVEIRA, A. M. F.; Lelis, A. T. & Lepage, E. S. Agentes Destruidores da Madeira. In: Lepage, E. S. (coord.) "Manual de Preservação de Madeiras". IPT, São Paulo, 1986, p. 101-130.

OTEY, F. H.; Mark, A. M.; Mehltretter, C. L. & Russel, C.R. Industrial Chemistry Products Research Development 13 (1974): 90 – 92.

OVENALL, D. W. Microstructure of Poly(vinyl alcohol) by 100 MHz Carbon 13 NMR. Macromolecules, 17 (1984): 1458.

PEESAN, M.; Rjiravanit, R. & Supaphol, P. Characterisation of β -Chitin/Poly (vinyl alcohol) Blend Films. Polymer Testing 22 (2003): 381-387.

PEPPAS, N. A. & Merril, E. W. Hydrogels as Swollen Elastic Networks. Journal of Applied Polymer Science 21 (1977): 1763-1770.

PETERS, J. J.; Bender, D. A.; Wolcott, M. P. & Johnson, J. D. Selected Properties of Hybrid Poplar Clear Wood and Composite Panels. Composites and Manufactured Products. Forest Products Journal 52, N^o 5 (2001).

POUCHERT C. J. The Aldrich Library of FTIR Spectra. Vol. 2. 1st ed., Aldrich Chemical Co., 1985,1174p.

PRITCHARD, J.G. Poly (vinyl alcohol): Basic Properties and Uses. London, Gordon & Breach, 1970.

PUBLICAÇÃO IPT No. 1157 D5 – Ensaio Acelerado de Laboratório para Determinação da Eficiência de Preservativos contra Fungos da Podridão Mole. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), São Paulo,1980.

RAZZERA, I. A. T. *et al.* Fibras de Juta e Curauá como Reforço em Compósitos de Matrizes Fenólicas e Lignocelulósicas. Resumo Workshop da Pós-graduação. IQSC/USP, São Carlos, 2000, p. 33.

ROSA, D. S. & PANTANO FILHO, R. Biodegradação: Um Ensaio com Polímeros. Moara/São Francisco, Itatiba, 2003, 110p.

ROSENBRUCH, M.; Friedrichs, K. H. & Schlipkoter, H. –W. Health Significance of Fibrous asbestos Substitutes in Fibre Cement. (in German). ZBL Arbeitsmed 42 (1992): 355-362.

ROWELL, R. M.; O'Dell, J. L. & Rials, T. G. Chemical Modification of Agro-fiber for Thermoplasticization. 2nd Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. Vancouver, Canadá, Nov. 1993.

ROWELL, R. M., Caufield, D. F.; Chen, G. & Ellis, D. Recent Advances in Agrofiber/Thermoplastic Composites. In Mattoso, L. H. C.; Frollini, E. & Leão, A. ed. Proceedings of Second International Symposium on Natural Polymers and Composites. Atibaia, Brasil. 1998, 11-20.

SAKURADA, I.; Nakajima, A. & Shibatani, K. Journal of Polymer Science 2 (1964): 3545-3556.

SAKURADA, I. & Nakamura, H. Kobunski Kagaku, 8 (1951): 539.

SANTOS, R. S.; Rodrigues, F. A.; Segre, N. and Joekes, I. Macro-defect Free Cements – Influence of Poly(vinyl alcohol), Cement Type and Silica Fume. Cement and Concrete Research 29 (1999): 747-751.

SATGÉ, C., Verneuil, B., Branland, P., Granet, R., Krausz, P., Rozier, J. & Petit, C. Rapid Homogeneous Esterification of Cellulose Induced by Microwave Irradiation. Carbohydrate Polymers 49 (2002): 373-376.

SAVASTANO JR., H.; Warden, P. G. & Coutts, R. S. P. Brazilian Waste Fibres as Reinforcement for Cement-based Composites. Cement and Concrete Composites, 22, (2000): 379-384.

SCOTT, G. Photo-biodegradable Plastics: Their Role in the Protection of the Environment. Polymer Degradation and Stability 29 (1990): 135-154.

SCOTT, G. Green Polymers. Polymer Degradation and Stability 68 (2000): 1-7.

SCOTT, G. & Gilead, D. Degradable Polymers: Principles and Applications. Chapman & Hall, London, 1995, 271p.

SCHILDKNECHT, C. E. Nomenclature of some Monomers and Polymers. In Wlast, Robert C. ed. Handbook of Chemistry and Physics. 1st Student Edition. CRC Press, Boca Raton, 1988, C-717.

SHIMAO, M. Biodegradation of Plastics. Current Opinion on Biotechnology 112 (3), (2001): 242-247.

SHIRAISHI, N. Wood Plasticization. In Hon, D. N. –S. and Shiraishi, N. ed., "Wood and Cellulosic Chemistry". Marcel Dekker, N. York, 1991, 861-906.

SIMONSEN, J.; Jacobson, R. & Rowell, R. Wood Fiber Reinforcement of Styrene-Maleic Anhydride Copolymers. Journal of Applied Polymer Science 68 (1998): 1567-1573.

SILVERSTEIN, R. M *et al.* Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Trad. Alencastro, R. B.; Faria, R. B. 5º ed. Guanabara Kogan, Rio de Janeiro, 1994, p. 387.Título original: Spectrometric Identification of Organic Compounds.

SUZUKI, T. Degradation of Poly (vinyl alcohol) by Microorganisms. Journal of Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium 35 (1979): 431-437.

TAKAGI, H. et al. International Workshop on Green Composites, 2002, 4.

TAKASU, A.; Aoi, K.; Tsuchiya, M. & Okada, M. New Chitin-Based Polymer Hybrids, 4: Soil Burial Degradation Behavior of Poly (vinyl alcohol)/Chitin Derivative Miscible Blends. Journal of Applied Polymer Science 73 (1999): 1171-1179.

TAKASU, A.; Itoh, H.; Takada, M.; Inai, Y. & Hirabayashi, T. Accelerated Biodegradation of Poly (vinyl alcohol) by a Glycosidation of the Hydroxyl Groups. Polymer 43 (2002): 227-231.

THWE, M. M. & Liao, K. Durability of Bamboo-Glass Fiber Reinforced Polymer Matrix Hybrid Composites. Composites Science and Technology 63 (2003): 375-387.

TOSH, B.; Saikia, C. N. & Dass, N. N. Development of a Nonaqueous Solvent System for Poly(vinyl alcohol) and its Characterization. Journal of Applied Polymer Science 74 (1999): 663-669.

TSUJIYAMA, S. & Miyamori, A. Assignment of DSC Thermograms of Wood and its Components. Thermochimica Acta 351 (2000):177-181.

TUBBS, R. K. & Wu, T. K. Thermal Properties of Poly (vinyl alcohol). In "Poly (vinyl

alcohol): Properties and Applications". Finch, C. A. ed. John Wiley, London, 1973, Chap. 8, 167-181.

TUDORACHI, N.; Cascaval, C. N.; Rusu, M. & Pruteanu, M. Testing of Poly (vinyl alcohol) and Starch Mixtures as Biodegradable Polymeric Materials. Polymer Testing 19 (2000): 785 – 799.

VAZ, C. M. *et al.* Degradation Model of Starch-EVOH/HA Composites. Materials Research Innovations 4 (5-6) (2001): 375-80.

VAZ, C. M. *et al.* In vitro Degradation Behaviour of Biodegradable Soy Plastics: Effects of Crosslinking with Glyoxal and Thermal Treatment. Polymer Degradation and Stability 81 (2003): 65-74.

VILLAR, M. A.; Thomas, E. L. & Armstrong, R. C. Rheological Properties of Thermoplastic Starch and Starch/Poly (ethylene-co-vinyl alcohol) Blends. Polymer 36 (9) (1995) : 1869-1876.

WANG, H. –H.; Shyr, T. –W. & Hu, M. –S. Thermal and Rheological Properties of Poly (vinyl alcohol) Gel with Boric Acid as a Crosslinking Agent. Journal of Applied Polymer Science 73 (1999): 2219-2226.

WILLIAMS, D. F. Enzymic Hydrolysis of Polylactic Acid. Eng. Med. 10 (1981): 5-7.

WOOD INDUSTRY HANDBOOK (em japonês). 3º ed. Maruzen Co., 1982.

WOOD, T. M. & McCrae, S. I. Synergism between Enzymes Involved in the Solubilization of Native Cellulose. Advanced Chemistry Series 181 (1979) 181.

WONG, E. D.; Razali, A. –K. & Kawai, S. Properties of MDF manufactured from Juvenile *Hevea brasiliensis* Materials. Proceedings of the Intl Symposium "Can Biological Production Harmonize with environment?". Tokyo, Japan, Oct. 19-20, 1999, 95-98.

YAMANAKA, T., Yano, H., Watanabe, T., Honda,Y. & Kuwahara, M. Wood Flour Moulded without Adhesives. Bulletin of the Wood Research Institute. Kyoto University. Kyoto, 2000. p. 25.

YANG, C. Q. & Xu, Y. Paper Wet Performance and Ester Crosslinking of Wood Pulp Cellulose by Poly (carboxylic acid)s. Journal of Applied Polymer Science 67 (1998): 649–658.

YOUNGQUIST, J. A. & Hamilton, T. E. Wood Products Utilization: A Call for Reflection and Innovation. Forest Products Journal 49 (11/12) (1999): 18-27.

ZHANG, Y. & Chu, C. Biodegradable Dextran-Polylactide Hydrogel Network and its Controlled Release of Albumin. Journal of Biomedical Materials Research 54 (2001): 1-11.

Glossário

Os termos abaixo assinalados ficaram assim definidos no Second International Scientific Workshop on Biodegradable Polymers and Plastics (Montpellier, França).

- O prefixo bio será considerado como refletindo fenômeno resultante de contato com organismos vivos, e.g. tecidos, células, fluidos animais, ou microorganismos. De acordo com isso, água, oxigênio, enzimas, são elementos biológicos, embora as tendências mais recentes apontem para limitar o significado de biodegradação apenas ao ataque enzimático. Nenhum dos termos especifica os subprodutos da degradação.
- O termo biorresorbível qualifica compostos para os quais a eliminação de subprodutos através de mecanismos naturais (metabolização ou filtração pelo rim) tenha sido provada.
- Biorresorção implica na eliminação total da probabilidade do material estranho vir a produzir efeitos colaterais.
- Bioassimilação será empregado para determinar o material que pode ser degradado e depois assimilado pelo meio ambiente.
- Degradação polimérica é a variação nas propriedades do polímero devido às mudanças em sua estrutura química.
- Polímero biodegradável é um polímero no qual a degradação é mediada, pelo menos parcialmente, por um sistema biológico.
- Polímero bioabsorbível é um polímero que pode ser assimilado por um sistema biológico.
- Erosão reflete o processo de dissolução ou desgaste superficial de um polímero.

A ASTM define plástico degradável como um material projetado para sofrer mudanças significativas em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos padrões apropriados, e para aplicação no período de tempo que determina sua classificação.

O plástico biodegradável é o plástico degradável pela ação de microorganismos de ocorrência natural tais como bactérias, fungos e algas.

A compostagem é um processo de gerenciamento que controla a decomposição ϵ a transformação de materiais biodegradáveis em substâncias chamadas compostos, húmus ou matéria orgânica estabilizada.