

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**RESISTÊNCIA AO INTEMPERISMO NATURAL E ATAQUE FÚNGICO
DE COMPÓSITOS POLÍMERO-MADEIRA**

ANDRÉ LUIS CATTO

Tese para Obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**RESISTÊNCIA AO INTEMPERISMO NATURAL E ATAQUE FÚNGICO DE
COMPÓSITOS POLÍMERO-MADEIRA**

ANDRÉ LUIS CATTO
Engenheiro Químico

Tese realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Neto

Vice-reitor: Rui Vicente Oppermann

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-diretor: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M)

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice-coordenador: Prof. Dr. Afonso Reguly

CIP - Catalogação na Publicação

CATTO, ANDRÉ LUIS
RESISTÊNCIA AO INTEMPERISMO NATURAL E ATAQUE
FÚNGICO DE COMPÓSITOS POLÍMERO-MADEIRA / ANDRÉ LUIS
CATTO. -- 2015.
225 f.

Orientadora: RUTH MARLENE CAMPOMANES SANTANA.
Coorientadora: ROSA MARA BORGES DA SILVEIRA.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

1. compósitos polímero-madeira. 2. degradação
abiótica. 3. degradação biótica. 4. degradação fúngica.
5. intemperismo natural. I. SANTANA, RUTH MARLENE
CAMPOMANES, orient. II. SILVEIRA, ROSA MARA BORGES
DA, coorient. III. Título.

ANDRÉ LUIS CATTO

**RESISTÊNCIA AO INTEMPERISMO NATURAL E ATAQUE FÚNGICO
DE COMPÓSITOS POLÍMERO-MADEIRA**

Profª Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Profª Co-orientadora: Rosa Mara Borges da Silveira

Aprovado em: ___/___/___

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Banca Examinadora:

Profª Drª Rosane Angélica Ligabue – PUC-RS

Profª Drª Nara Regina Atz – IFRS

Profª Drª Maria Madalena de Camargo Forte – UFRGS

Dedico este trabalho a meus pais, meus irmãos e a todos os amigos que estiveram sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, que me deu saúde e força para vencer mais esta etapa de minha vida.

À Prof^a Dr^a Ruth M. Campomanes Santana pela orientação, dedicação, estímulo, confiança, amizade e pelo apoio e incentivo nas horas difíceis na realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

À Prof^a Dr^a Rosa Mara B. da Silveira, por aceitar ser minha co-orientadora e disponibilizar os laboratórios do Departamento de Botânica, e por sua confiança, amizade e grande auxílio na realização dos ensaios biológicos.

À Larissa Stieven Montagna, por sua amizade, companheirismo, incentivo e pela grande ajuda nos ensaios de biodegradação.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS, em especial aos da sala 121, Laís, Ana Cláudia, André Garay, Cris Becker, Felipe Luz, Kamila e Álvaro, pelo apoio, ajuda, companheirismo e alegre convivência. À Micheli e a Ana Kelly pelo apoio e realização de várias análises. À Fran e a Elaine pela amizade e bons momentos de convívio no dia a dia.

Aos amigos Diego Abich e José Manoel, por serem grandes amigos em infinitas ocasiões e pelas conversas nos momentos de descontração.

À Scheyla Hermann de Almeida, minha aluna de IC, pela grande ajuda que prestou durante um ano de realização deste trabalho.

Ao Matheus e a Marisa pela disponibilização dos fungos utilizados nos ensaios biológicos e aos alunos de IC Eduardo e Luana pela grande ajuda na realização e preparação dos ensaios biológicos. Ao Eduardo Fazzolino pela ajuda e colaboração nos ensaios de microscopia óptica.

A todos os professores que convivi e de quem fui aluno, em especial aos professores do LAPOL Maria Madalena, Sandro Amico e Carlos Ferreira.

À Prof^a Dr^a Annelise Kopp Alves pela utilização do goniômetro no LACER e ao colega Carlos Avelleda e ao Douglas Simon pelo auxílio na realização do ensaio de FTIR-ATR no IFRS em Farroupilha.

À CAPES pela bolsa e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Um agradecimento mais que especial para a amiga Laís Vasconcelos, por ser tão especial e companheira em todos os anos que estive no LAPOL.

Aos colegas do SENAI-CETEPO, em especial ao Vinícius Oliveira pela amizade e confiança, à amiga Ana Claudia, e à Vanessa, pela amizade e auxílio no ensaio de TOC.

A todos os amigos e colegas das empresas em que trabalhei e que me auxiliaram de alguma forma a chegar até aqui.

E por fim, principalmente a meu pai Irineu, minha mãe Loimi, e a meus irmãos Luis Carlos e Maurício, por todos os momentos em minha vida, incentivo em momentos difíceis e pelo amor compartilhado.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós”. Chico Xavier

PUBLICAÇÕES

Os resultados obtidos durante o período do doutorado foram publicados ou enviados para publicação nas seguintes revistas científicas:

CATTO, A.L.; ROSSETO, E.S.; RECK, M.A.; ROSSINI, K.; SILVEIRA, R.M.B.; SANTANA, R.M.C. Growth of White Rot Fungi in Composites Produced from Urban Plastic Waste and Wood. *Macromolecular Symposia* 344, 33-38, 2014.

CATTO, A.L.; ALMEIDA, S.H.; SANTANA, R.M.C. Abiotic Degradation of Recycled Polymer/Wood Composites Exposed to Outdoor Applications. *Journal of Materials Science and Engineering A* 4 (11) 321-329, 2014.

CATTO, A.L.; MONTAGNA, L.S.; SANTANA, R.M.C. Abiotic and biotic degradation of post-consumer polypropylene/ethylene vinyl acetate-wood flour composites exposed to natural weathering. Artigo aceito para publicação no periódico *Polymer Composites* em 12-05-2015.

CATTO, A.L.; ALMEIDA, S.H.; SILVEIRA, R.M.B.; SANTANA, R.M.C. Wood plastic composites weathering: Biodegradation in soil and fungal decay. Manuscript enviado para o periódico *International Biodeterioration & Biodegradation* em dezembro de 2014, em fase de revisão das correções.

CATTO, A.L.; ALMEIDA, S.H.; SILVEIRA, R.M.B.; SANTANA, R.M.C. Fungal Deterioration of Recycled Polypropylene/Wood Composites: Effect of Wood Type. Manuscript enviado para o periódico *Journal Applied of Polymer Science* em março de 2015.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

Uma parte dos trabalhos realizados durante o doutorado foram publicados em vários congressos de âmbito nacional e internacional. Seguem a lista destas publicações:

CATTO, A.L.; ALMEIDA, S.H.; SILVEIRA, R.M.B.; SANTANA, R.M.C. Fungal Deterioration of Recycled Polypropylene/Wood Composites: Effect of Wood specie In: BiPoCo 2014 - 2nd International Conference on Bio-Based Polymers and Composites, 2014, Visegrád - Hungary.

CATTO, A.L.; ALMEIDA, S.H.; ROSSETO, E.S.; SILVEIRA, R.M.B.; SANTANA, R.M.C. Biodegradação de compósitos de madeira plástica por fungos de podridão branca e parda In: 4^o Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2014, Bento Gonçalves - RS.

CATTO, A.L.; ALMEIDA, S.H.; SANTANA, R.M.C. Efeitos do intemperismo natural na madeira plástica produzida a partir de resíduos poliméricos e lignocelulósicos In: 4^o Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2014, Bento Gonçalves - RS.

CATTO, A.L.; RECK, M.A.; ROSSETO, E.S.; SILVEIRA, R.M.B.; SANTANA, R.M.C. Biodegradabilidade de Madeira Plástica produzida a Partir de Resíduo Plástico Urbano e da Indústria Madeireira. In: 5^o Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos, 2013, Lima, Peru.

CATTO, A.L.; SANTANA, R.M.C. Avaliação da Performance da Madeira Plástica a partir de Tampas de Garrafa de Refrigerante de PP/EVA Pós-Consumo. In: 5^o Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos, 2013, Lima, Peru.

CATTO, A.L.; ROSSINI, K.; RECK, M.A.; ROSSETO, E.S., SILVEIRA, R.M.B.; Santana, R.M.C. Crescimento de fungos de podridão branca em compósitos

produzidos a partir de resíduo plástico urbano e da indústria madeireira In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis - SC.

CATTO, A.L.; MONTAGNA, L.S.; ROSSINI, K.; SANTANA, R.M.C. Processing of post-Consumer HDPE reinforced with Wood Flour: Effect of Functionalization Methodology. In: 29th Annual Meeting of the Polymer Processing Society PPS-29, 2013, Nuremberg - Germany.

RESUMO

O desempenho de materiais compósitos plástico-madeira ou “wood plastic composites”(WPC) requerem uma avaliação eficiente de sua resistência ao envelhecimento natural ao longo do tempo e contra sua biodeterioração por micro-organismos. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi investigar os mecanismos de degradação abiótica e biótica de compósitos termoplásticos com fibras vegetais, a fim de determinar seu comportamento, do ponto de vista da estabilidade, nas condições em que serão usados. A aplicação proposta para estes materiais é sua utilização em ambientes externos, com o propósito de substituir a madeira, em artefatos para construção civil, como portas, janelas, pisos, decks e divisórias. Além disso, a eficácia da utilização do agente de acoplamento (AC) na durabilidade dos compósitos envelhecidos foi investigada. Para a produção dos compósitos foi utilizada a proporção polímero-madeira de 70/30 m/m, sendo que a matriz polimérica foi constituída de uma blenda de polipropileno-copolímero de etileno acetato de vinila (PP-EVA) pós-consumo provenientes de tampas de garrafa, e as madeiras usadas na forma de serragem, utilizando as espécies de eucalipto e pinus. O polipropileno graftizado com anidrido maleico foi usado como AC na proporção de 3 % m/m. As misturas foram processadas por extrusão e os compósitos moldados por compressão térmica e injeção. No teste de degradação por fungos foram utilizados quatro espécies de fungos basidiomicetos, *Trametes villosa*, *Trametes versicolor*, *Pycnoporus sanguineus* e *Fuscoporia ferrea*, todos de podridão branca. Na degradação abiótica, foram avaliadas as propriedades físicas, mecânicas, térmicas, reológicas, químicas e morfológicas dos compósitos nos diferentes estágios e formas de degradação. Para a degradação biótica, foram realizados ensaios de biodegradação em solo simulado (respirometria) e inoculação com fungos (deterioração fúngica). Os resultados mostraram que as condições climáticas afetaram diretamente as características dos compósitos avaliados, causando mudanças na cor e em sua viscosidade, com o aumento do índice de fluidez dos materiais e também alterações em suas estruturas químicas, com aumento do índice de carbonila, indicando a ocorrência de foto-oxidação das amostras. Em relação aos ensaios de biodegradabilidade, houve uma pequena perda de massa nas amostras avaliadas e formação de biofilmes nas superfícies dos compósitos, verificados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A deterioração fúngica ocorre especialmente na superfície das amostras. O fungo *Fuscoporia ferrea* foi o mais efetivo na deterioração dos compósitos, com maior perda de massa e até mesmo o surgimento de estruturas de reprodução após o período de incubação, porém não penetrou na parte interna dos materiais. Por respirometria também foi verificado um aumento na geração de CO₂ ao longo do período avaliado, indicando que há um início de metabolização das amostras por micro-organismos incubadas no solo, principalmente nas amostras expostas a nove meses de intemperismo natural. A presença das fibras protegeu a matriz de PP-EVA da degradação na face não exposta diretamente ao sol, o que é interessante para aplicações que visam longa vida útil, porém a utilização de aditivos para preservação contra radiação UV, oxigênio e micro-organismos se tornam necessárias para otimização e maior durabilidade destes materiais em estudos futuros.

Palavras Chave: compósitos polímero-madeira, degradação abiótica, degradação biótica, biodegradação fúngica, intemperismo natural.

ABSTRACT

Performance tests on "wood plastic composites" (WPC) require efficient evaluation of their resistance to natural aging over time and against its biodegradation by microorganisms. In this sense, the objective of this study was to investigate the abiotic and biotic degradation mechanisms of thermoplastic composites with vegetable fibers, in order to determine its behavior from the point of view of stability under conditions that will be used. The proposed application for these materials is their use outdoors, in order to replace the wood, in building construction, such as doors, windows, floors, decks and bulkheads. In addition, the effective use of the coupling agent (CA) in durability of aged composites was investigated. For the production of composite was used wood-polymer ratio of 70/30 w/w, wherein the polymeric matrix is comprised of a blend of polypropylene and ethylene-vinyl acetate copolymer (PP-EVA) from post-consumer caps bottle, and the woods used in the form of sawdust, using the eucalyptus and pine species. The polypropylene grafted with maleic anhydride was used as coupling agent in the proportion of 3% w/w. The mixtures were processed by extrusion and composites molded by injection and thermal compression. In fungal degradation tests were used four species of basidiomycete fungi, *Trametes villosa*, *Trametes versicolor*, *Pycnoporus sanguineus* and *Fuscoporia ferrea*, all white rot fungi. In abiotic degradation, physical, thermal, mechanical, rheological, chemical and morphological properties of composites at different stages of degradation and shapes were evaluated. For biotic degradation, biodegradation tests were performed on soil (respirometry) and inoculated with fungi (fungal deterioration). The results showed that the climatic conditions directly affect the characteristics of the evaluated composites, causing changes in color and its viscosity with increasing melt flow index of the materials and also changes in their chemical structures with increased carbonyl index of samples exposed to natural weathering, thus indicating a photo-oxidation of the samples. Regarding the degradation tests, there was a small weight loss in the evaluated samples, and growth of microorganisms on the surface of composites, evidenced by scanning electron microscopy (SEM). The fungal deterioration occurs especially on the surface. The fungus *Fuscoporia ferrea* was the most effective in composites deterioration, with greater weight loss and even the emergence of reproductive structures after the incubation period, but did not penetrate inside the material. By respirometry also can be seen an increase in the generation of CO₂ over the months, indicating a beginning of metabolism of the samples incubated by microorganisms in the soil, especially in samples exposed to 9 months of natural weathering. The presence of fibers protected the PP-EVA matrix of degradation in the face not exposed to direct sunlight, which is interesting for applications that aim to long life, but the use of additives for preservation against UV radiation, oxygen and microorganisms become necessary for optimization and durability of these materials in future studies.

Keywords: wood plastic composites, abiotic degradation, biotic degradation, fungal biodegradation, natural weathering.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 COMPÓSITOS DE MADEIRA PLÁSTICA OU "WOOD PLASTIC COMPOSITES" (WPC).....	4
2.2 ESTUDOS DA COMPATIBILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS COM MADEIRA.....	8
2.3 POLÍMEROS UTILIZADOS.....	11
2.4 MADEIRA.....	14
2.4.1 Composição Química da Madeira	14
2.4.1.1 Celulose	17
2.4.1.2 Polioses (hemiceluloses)	19
2.4.1.3 Lignina	20
2.4.1.4 Substâncias poliméricas secundárias	22
2.4.1.5 Tipos de madeira utilizados	23
2.5. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	25
2.5.1 Degradação abiótica de polímeros – conceitos	26
2.5.2. Métodos de Degradação Abiótica	35
2.5.2.1 Método do intemperismo natural	35
<i>2.5.2.1.1 Análise da superfície e massa molar após a degradação</i>	36
2.5.2.2. Método do Intemperismo artificial/teste de laboratório	40
2.5.2.3. Teste de exposição ao ozônio	40
2.6 DEGRADAÇÃO BIÓTICA OU BIODEGRADAÇÃO.....	40
2.6.1 Tipos de biodegradação	42
2.6.2 Degradação microbiana	43
2.6.2.1 Biofilmes	44
2.6.2.2 Composição dos biofilmes	46
2.6.3 Biofragmentação e assimilação	47
2.7 DEGRADAÇÃO DA MADEIRA.....	49
2.7.1 Principais agentes deterioradores da madeira	49
2.7.2. Fungos apodrecedores	52
2.7.2.1 Podridão parda ou castanha (“Brown-rot fungi”)	54
2.7.2.2 Podridão branca (“White-rot fungi”)	54
2.7.3 Avaliação do processo de biodegradação	57
2.7.3.1 Métodos para biodegradação	58
<i>2.7.3.1.1 Método de enterramento no solo</i>	58
<i>2.7.3.1.2 Método puro de cultura</i>	59
<i>2.7.3.1.3 Método de compostagem</i>	60
3. OBJETIVOS	62
3.1 GERAL.....	62
3.2 ESPECÍFICOS.....	62
4. MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1 MATERIAIS.....	64
4.1.1 Etapa 1	64
4.1.2 Etapa 2	64
4.1.3 Etapa 3	64

4.2 METODOLOGIA.....	65
4.2.1 Etapa 1: Formulação e Preparação dos Compósitos.....	65
4.2.2 Etapa 2: Exposição à degradação abiótica.....	66
4.2.2.1 Condições Climáticas.....	67
4.2.2.2 Técnicas de Caracterização.....	69
4.2.2.2.1 Brilho e parâmetros de cor.....	70
4.2.2.2.2 Ângulo de contato.....	70
4.2.2.2.3 Viscosidade intrínseca (η) e massa molar viscosimétrica (M_v).....	70
4.2.2.2.4 Ensaio de tração.....	71
4.2.2.2.5 Resistência ao impacto.....	71
4.2.2.2.6 Dureza.....	71
4.2.2.2.7 Análise termogravimétrica (TGA).....	71
4.2.2.2.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	72
4.2.2.2.9 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada - FTIR-ATR.....	72
4.2.2.2.10 Índice de carbonila.....	73
4.2.2.2.11 Índice de fluidez.....	73
4.2.2.2.12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	73
4.2.2.2.13 Câmara respirométrica (respirometria).....	74
4.2.2.2.13.1 Carbono orgânico total (TOC - Total Organic Carbon).....	77
4.2.2.2.13.2 Taxa de biodegradação (%).....	78
4.2.3. Etapa 3: Degradação com fungos.....	79
4.2.3.1 Ensaio piloto.....	79
4.2.3.2 Degradação fúngica em corpos de prova dos compósitos.....	80
4.2.3.3 Caracterização Biológica (Fúngica).....	84
4.2.3.3.1 Análise Macroscópica (Imagens Fotográficas e Microscopia Óptica).....	84
4.2.3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	84
4.2.3.3.3 Perda de Massa.....	84
4.2.3.3.4 Índice de Susceptibilidade ao Ataque de Fungos (ISA).....	85
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
5.1 DEGRADAÇÃO ABIÓTICA.....	86
5.1.1 Avaliação da degradação por meio das propriedades ópticas e colorimétricas	86
5.1.2 Avaliação da degradação através das modificações da superfície	90
5.1.3 Avaliação da degradação pela variação da massa molar.....	93
5.1.4 Avaliação da degradação por reologia	96
5.1.5 Avaliação da degradação pelas propriedades mecânicas	97
5.1.6 Avaliação da degradação pela estabilidade térmica dos compósitos.....	103
5.1.7 Avaliação da degradação pela T_f e cristalinidade dos compósitos	112
5.1.8 Avaliação da degradação pela análise química da superfície dos compósitos	116
5.1.9 Avaliação da degradação pela oxidação na superfície dos compósitos.....	121
5.1.10 Avaliação da degradação pela análise morfológica dos compósitos.....	122
5.2 DEGRADAÇÃO BIÓTICA.....	124
5.2.1 Geração de CO_2 por respirometria e taxa de biodegradação dos compósitos.....	124

5.2.1.1 Perda de massa dos compósitos após respirometria	128
5.2.1.2 Avaliação química da superfície dos compósitos após respirometria.....	132
5.2.1.3 Avaliação da degradação pela oxidação da superfície dos compósitos após respirometria	134
5.2.1.4. Avaliação morfológica por MEV dos compósitos após respirometria.....	135
5.2.2 Ensaio de degradação com fungos.....	138
5.2.2.1 Degradação fúngica no ensaio piloto.....	138
5.2.2.2 Degradação fúngica nos corpos de prova dos compósitos (meio AEM).....	142
5.2.2.2.1 Avaliação da perda de massa dos compósitos após ataque fúngico.....	145
5.2.2.2.2 Análise morfológica por microscopia óptica dos compósitos após ataque fúngico	149
5.2.2.2.3 Avaliação visual e morfológica (MEV) dos compósitos após ataque fúngico.....	153
5.2.2.3 Degradação fúngica nos corpos de prova dos compósitos (meio A-H₂O).....	156
5.2.2.3.1 Avaliação visual, morfológica e perda de massa dos compósitos...	156
5.2.2.3.2 Avaliação da susceptibilidade ao ataque fúngico nos compósitos..	166
6. CONCLUSÃO.....	169
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	172
8. REFERÊNCIAS.....	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção de WPCs na União Européia em 2012.....	7
Tabela 2. Composição química elementar da madeira.....	15
Tabela 3. Composição média de madeiras de coníferas e folhosas.....	16
Tabela 4. Formulação da matriz polimérica e dos compósitos.....	65
Tabela 5. Classificação do Índice Ultravioleta (IUV).....	69
Tabela 6. Nomenclatura e formulação das amostras expostas aos fungos para os testes preliminares.....	80
Tabela 7. Características das espécies fúngicas utilizadas nos ensaios.....	81
Tabela 8. Formulação dos compósitos expostos ao ensaio de biodegradação com fungos.....	82
Tabela 9. Ângulos de contato com a superfície das amostras utilizando dois líquidos: água (polar) e di-iodometano (apolar).....	91
Tabela 10. Resultados de $[\eta]$ e M_v (g/mol) para as amostras de PP-EVA expostas a diferentes tempos de intemperismo natural ($k=0,00011$ e $a=0,8$).....	95
Tabela 11. Dados extraídos das curvas TG e DTG das amostras expostas ao intemperismo natural.....	111
Tabela 12. Resultados de DSC das amostras expostas ao intemperismo natural.....	116
Tabela 13. Composição química das espécies de madeira utilizadas.....	117
Tabela 14. Valores de carbono orgânico total (TOC) das amostras.....	126
Tabela 15. Perda de massa das amostras sem intemperismo natural durante o período de incubação no solo (120 dias).....	128
Tabela 16. Perda de massa das amostras com nove meses de intemperismo durante o período de incubação no solo (120 dias).....	129
Tabela 17. Comparativo entre o parâmetro “a” das equações das retas do acompanhamento da perda de massa acumulada das amostras expostas a cada espécie de fungo.....	141
Tabela 18. Classe de resistência da madeira à fungos xilófagos com relação à perda de massa.....	147
Tabela 19. Índice de susceptibilidade a degradação dos compósitos com três meses de intemperismo após o ensaio com fungos.....	167
Tabela 20. Índice de susceptibilidade a degradação dos compósitos com nove meses de intemperismo após o ensaio com fungos.....	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de aplicações de WPC na construção civil.....	5
Figura 2. Panorama mundial do desenvolvimento do mercado de WPCs.....	6
Figura 3. Provável reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o PP-g-AM.....	9
Figura 4. Esquema da reação de polimerização do propeno e obtenção do polipropileno.....	12
Figura 5. Reação de copolimerização para formação do EVA.....	13
Figura 6. Estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina.....	15
Figura 7. Esquema dos principais constituintes da madeira.....	16
Figura 8. Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de eucalipto.....	17
Figura 9. Estrutura e unidade repetitiva da celulose na formação das cadeias.....	18
Figura 10. Fórmulas químicas dos açúcares componentes das polioses.....	20
Figura 11. Estrutura química complexa da lignina.....	21
Figura 12. Mecanismo proposto para a degradação de poliolefinas.....	27
Figura 13. Reticulação na cadeia principal de poliolefinas como consequência de formação de radicais livres em processo de degradação.....	28
Figura 14. Reações que levam à cisão de cadeia e a formação de grupos carbonila no PP.....	29
Figura 15. Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo Norrish I (a), Norrish II (b) e Norrish III (c).....	30
Figura 16. Esquema mostrando a degradação por ozônio.....	31
Figura 17. Esquema mostrando o mecanismo de hidrólise em um polímero.....	32
Figura 18. Etapas da degradação catalítica.....	34
Figura 19. Diagrama de Cromaticidade da CIE (a) e espaço CIELAB (b).....	36
Figura 20. Esquema representativo entre as tensões superficiais e o ângulo (θ) entre uma gota e a superfície.....	37
Figura 21. Fluxograma de biodegradação dos polímeros.....	41
Figura 22. Diagrama esquemático da degradação de polímeros em meio aeróbico e anaeróbico.....	42
Figura 23. Crescimento microbiano ao longo do tempo.....	43
Figura 24. Esquema figurativo do crescimento de biofilmes para bactérias (a-b) e fungos (c).....	45
Figura 25. Esquema da degradação enzimática da celulose.....	50
Figura 26. Esquema da degradação enzimática das hemiceluloses.....	51
Figura 27. Desenho ilustrativo de um fungo basidiomiceto na natureza.....	53
Figura 28. Mecanismo proposto para a degradação da lignina durante a biodegradação da madeira por fungos de decomposição branca: cisão de	

ligações C α – C β – C γ	55
Figura 29. Mecanismo proposto para a degradação da lignina durante a biodegradação da madeira por decomposição de fungos de podridão branca (1= clivagem das ligações C-C; 2= clivagem das ligações C-O-C; 3= clivagem do anel aromático).....	56
Figura 30. Imagens <i>in natura</i> dos fungos de podridão branca degradadores de madeira utilizados no trabalho: (a) <i>Trametes villosa</i> ; (b) <i>Trametes versicolor</i> ; (c) <i>Fuscoporia ferrea</i> ; (d) <i>Pycnoporus sanguineus</i>	57
Figura 31. Representação esquemática para o ensaio de biodegradação respirométrico.....	59
Figura 32. Fluxograma dos experimentos de acordo com as etapas do trabalho.....	63
Figura 33. Imagem das tampas de garrafa antes e após a moagem na forma de <i>flakes</i>	65
Figura 34. Imagens das amostras de PP-EVA e dos compósitos expostos ao intemperismo natural entre fevereiro a novembro de 2013.....	66
Figura 35. Condições climáticas durante o ensaio de intemperismo natural: (a) temperatura, (b) precipitação e (c) índice UV.....	67
Figura 36. Imagem das amostras poliméricas e compósitos entre as camada de solo ou composto, formando um "sanduíche" entre duas camadas de perlita.....	74
Figura 37. Autoclave (a), Câmara de fluxo laminar (estéril) para inoculação (b), retirada de inóculo (c) e colocação do inóculo na amostra (d), fungos <i>Trametes villosa</i> (Tvill), <i>Coriolopsis rigida</i> (CR) e <i>Pycnoporus sanguineus</i> (PS), isolados em placas de Petry em meio de cultivo ágar extrato de malte (AEM) (e) e amostras em estufa a 25° C, no escuro, por oito semanas (f).....	79
Figure 38. Fotografia das espécies de fungo utilizadas no ensaio: (a) <i>Trametes villosa</i> (Tvill), (b) <i>Trametes versicolor</i> (Tver), (c) <i>Pycnoporus sanguineus</i> (PS), (d) <i>Fuscoporia ferrea</i> (FF).....	82
Figura 39. Imagens da preparação dos corpos de prova para esterilização (a), esterilização na autoclave (b), inoculação dos fungos nas placas com as amostras (c) e placas de Petry contendo os corpos de prova dos compósitos (d).....	83
Figura 40. Luminosidade (L) das amostras expostas ao intemperismo natural.....	87
Figura 41. Parâmetro de cor “ Δa ” das amostras expostas ao intemperismo natural.....	88
Figura 42. Parâmetro de cor “ Δb ” das amostras expostas ao intemperismo natural.....	88
Figura 43. Variação do brilho das amostras após o período de exposição ao intemperismo natural.....	89
Figura 44. Imagem dos corpos de prova de tração da amostra PP-EVA (a) e dos compósitos PP-EVA-Eu (b) e PP-EVA-Pi (c) antes (esquerda) e após	

nove meses de intemperismo (direita).....	90
Figura 45. Energia de superfície das amostras após o tempo de intemperismo natural.....	92
Figura 46. Imagens das gotas de água sobre a superfície das amostras indicando sua molhabilidade: (1) PP-EVA; (2) PP-EVA-Eu; (3) PP-EVA-Eu-AC; (4) PP-EVA-Pi; (5) PP-EVA-Pi-AC. Condições de exposição: (a) sem intemperismo; (b) três meses de intemperismo; (c) seis meses de intemperismo.....	93
Figura 47. Relação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ x concentração para obtenção da $\eta_{sp} \text{ red} = \eta_{sp}/C$ (a) e $\eta_{iner} = \ln \eta_r/C$ (b) das amostras PP-EVA.....	94
Figura 48. Índice de fluidez da matriz e dos compósitos após exposição ao intemperismo natural.....	96
Figura 49. Resistência à tração da matriz polimérica e dos compósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural.....	97
Figura 50. Módulo de Young da matriz polimérica e dos compósitos durante o intemperismo natural.....	99
Figura 51. Resistência ao impacto dos compósitos após exposição ao intemperismo natural.....	100
Figura 52. Resistência ao impacto da matriz de PP-EVA após exposição ao intemperismo natural.....	101
Figura 53. Dureza shore D da matriz polimérica e dos compósitos durante o intemperismo natural.....	102
Figura 54. Curvas TG (a) e DTG (b) das amostras PP-EVA expostas ao intemperismo natural.....	103
Figura 55. Curvas TG (a) e DTG (b) dos compósitos PP-EVA-Eu expostos ao intemperismo natural.....	105
Figura 56. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compósitos PP-EVA-Eu-AC expostos ao intemperismo natural.....	106
Figura 57. Curvas TG (a) e DTG (b) dos compósitos PP-EVA-Pi expostos ao intemperismo natural.....	108
Figura 58. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compósitos PP-EVA-Pi-AC expostos ao intemperismo natural.....	109
Figura 59. Índice de cristalinidade (X_c) da matriz polimérica e dos compósitos obtido por DSC.....	112
Figura 60. Curvas de DSC para as amostras PP-EVA expostas ao intemperismo natural.....	113
Figura 61. Curvas de DSC para os compósitos PP-EVA-Eu (a) e PP-EVA-Eu-AC (b) expostos a intemperismo natural.....	114
Figura 62. Curvas de DSC para os compósitos PP-EVA-Pi (a) e PP-EVA-Pi-AC (b) expostos à intemperismo natural.....	115
Figura 63. Espectro de FTIR das fibras de madeira utilizadas: eucalipto e pinus.....	117

Figura 64. Espectro de FTIR da superfície da matriz polimérica (PP-EVA) exposta ao intemperismo natural.....	118
Figura 65. Espectro de FTIR da superfície dos compósitos PP-EVA-Eu (a) e PP-EVA-Eu-AC (b) expostos ao intemperismo natural.....	119
Figura 66. Espectro de FTIR da superfície dos compósitos PP-EVA-Pi (a) e PP-EVA-Pi-AC (b) expostos ao intemperismo natural.....	120
Figura 67. Variação de COi da matriz polimérica e dos compósitos expostos ao intemperismo natural.....	122
Figura 68. Imagens de MEV da superfície dos compósitos: I: PP-EVA-Eu; II: PP-EVA-Eu-AC; III: PP-EVA-Pi e IV: PP-EVA-Pi-AC. Sem exposição ao intemperismo (a), com três meses (b), seis meses (c) e nove meses (d) de exposição ao intemperismo natural.....	123
Figura 69. Liberação de CO ₂ proveniente da biodegradação da matriz polimérica (PP-EVA) e compósitos em solo sem exposição prévia ao intemperismo natural.....	124
Figura 70. Liberação de CO ₂ proveniente da biodegradação da matriz polimérica (PP-EVA) e compósitos em solo com nove meses de exposição prévia ao intemperismo natural.....	125
Figura 71. Taxa de biodegradação das amostras sem intemperismo natural após o ensaio na câmara respirométrica por 120 dias.....	127
Figura 72. Taxa de biodegradação das amostras com nove meses de intemperismo natural após o ensaio na câmara respirométrica por 120 dias.....	127
Figura 73. Perda de massa das amostras sem intemperismo natural durante o teste respirométrico.....	129
Figura 74. Perda de massa das amostras com nove meses de intemperismo durante o teste respirométrico.....	130
Figura 75. Perda de massa das amostras sem intemperismo e com nove meses de intemperismo natural ao final do teste respirométrico.....	130
Figura 76. Imagens das amostras após o teste respirométrico durante 120 dias: (a) sem exposição ao intemperismo; (b) expostas a nove meses de intemperismo.....	131
Figura 77. Espectro de FTIR das amostras de PP-EVA sem e com nove meses de intemperismo após o ensaio respirométrico.....	132
Figura 78. Espectro de FTIR dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Eu-AC sem e com nove meses de intemperismo após o ensaio respirométrico.....	133
Figura 79. Espectro de FTIR dos compósitos PP-EVA-Pi e PP-EVA-Pi-AC sem e com nove meses de intemperismo após o ensaio respirométrico.....	134
Figura 80. Índice de carbonila das amostras sem e com nove meses de intemperismo após o teste respirométrico por 120 dias.....	135
Figura 81. Micrografias das amostras após o ensaio respirométrico em solo por 120 dias: I: PP-EVA; II: PP-EVA-Eu; III: PP-EVA-Pi; IV: PP-EVA-Eu-AC; V: PP-EVA-Pi-AC. (a) (c) (e) (g) (i) amostras sem intemperismo; (b) (d) (f) (h)	

(j) amostras expostas a nove meses de intemperismo natural.....	136
Figura 82. Perda de massa das amostras de pinus (a) e eucalipto (b) durante oito semanas.....	139
Figura 83. Perda de massa dos compósitos: PP-EVA-Pi (a) e PP-EVA-Eu (b) durante oito semanas.....	140
Figura 84. Imagens fotográficas do crescimento dos fungos após oito semanas: (a) Tvill na amostra de pinus, (b) PS na amostra de eucalipto (c) Tvill na amostra de PP-EVA-Pi e (d) PS na amostra de PP-EVA-Eu.....	141
Figura 85. Micrografias dos compósitos PP-EVA-Eu (a) e PP-EVA-Pi (b) sem a exposição ao intemperismo natural e sem a inoculação de fungos.....	142
Figure 86. Compósitos sem intemperismo após 12 semanas com os fungos T. villosa (Tvill), T. versicolor (Tver), F. ferrea (FF) e P. sanguineus (PS). (a) (c) Fotos das placas de Petri com pedaços dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi respectivamente; (b) (d) micrografias da superfície do compósito PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi respectivamente (magnificação de 4000x).....	143
Figure 87. Compósitos envelhecidos por três meses após 12 semanas com T. villosa (Tvill), T. versicolor (Tvers), F. ferrea (FF) e P. sanguineus (PS): (a) (c) (e) (g) Fotos das placas de Petri com pedaços de corpo de prova do compósito PP-EVA-Eu, PP-EVA-Pi, PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC respectivamente; (b) (d) (f) (h) micrografias da superfície do compósito PP-EVA-Eu, PP-EVA-Pi, PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC respectivamente (magnificação de 1000x).....	144
Figure 88. Perda de massa dos compósitos sem intemperismo natural após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.....	146
Figura 89. Perda de massa dos compósitos com três meses de intemperismo após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.....	146
Figura 90. Perda de massa dos compósitos com nove meses de intemperismo após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.....	148
Figure 91. Micrografias por microscopia óptica dos cristais formados pelo fungo T. versicolor na superfície dos compósitos PP-EVA-Eu-AC (a) e PP-EVA-Pi-AC (b) após o tempo de ensaio de 12 semanas.....	150
Figure 92. Micrografias por microscopia óptica da formação de hifas pelos fungos T. versicolor (a) e F. ferrea (b) na superfície dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi respectivamente.....	150
Figure 93. Hifas (a) e esporos (b) na superfície dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi respectivamente, após o tempo de crescimento fúngico de 12 semanas.....	151
Figure 94. Micrografia por microscopia óptica mostrando os basidiósporos (esporos) durante a reprodução e crescimento para formação da estrutura de reprodução (basidioma).....	152

Figura 95. (a) Basidioma em corte; (b) Corte dos tubos e (c) detalhe de um dos poros.....	152
Figura 96. Basidioma (estrutura de reprodução) do fungo <i>F. ferrea</i> na superfície dos compósitos PP-EVA-Pi-AC (a-b) and PP-EVA-Eu-AC (c-d) respectivamente, similar ao que ocorre <i>in natura</i>	153
Figure 97. Compósitos com nove meses de intemperismo natural após 12 semanas com <i>T. villosa</i> (Tvill), <i>T. versicolor</i> (Tvers), <i>P. sanguineus</i> (PS) e <i>F. ferrea</i> (FF): (a) (c) (e) (g) Fotos das placas de Petri com pedaços de corpo de prova dos compósitos PP-EVA-Eu, PP-EVA-Pi, PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC respectivamente; (b) (d) (f) (h) micrografias da superfície dos compósitos PP-EVA-Eu, PP-EVA-Pi, PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC respectivamente (magnificação de 1000x).....	154
Figura 98. Micrografias dos compósitos com nove meses de intemperismo natural após 12 semanas com os fungos <i>T. villosa</i> (Tvill), <i>T. versicolor</i> (Tvers), <i>P. sanguineus</i> (PS) e <i>F. ferrea</i> (FF): (a) (c) micrografias do interior dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Eu-AC respectivamente; (b) (d) micrografias do interior dos compósitos PP-EVA-Pi e PP-EVA-Pi-AC respectivamente (magnificação de 1000x).....	155
Figura 99. Fotografias das placas de Petry com as amostras de madeira expostas aos fungos em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas): (a) pinus e (b) eucalipto.....	156
Figura 100. Micrografias das amostras de madeira expostas aos fungos em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas): (a) pinus e (b) eucalipto (magnificação de 500x).....	156
Figura 101. Perda de massa dos tipos de madeira (eucalipto e pinus) após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.....	157
Figura 102. Fotografias das placas de Petry com os inóculos dos fungos (a) amostra de PP-EVA com três meses de intemperismo natural (b) e PP-EVA com nove meses de intemperismo natural (c) em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas).....	158
Figura 103. Perda de massa das amostras PP-EVA com três e nove meses de intemperismo em meio ágar-água após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.....	159
Figura 104. Fotografias das placas de Petry com as amostras dos compósitos (três meses de intemperismo natural) expostos aos fungos em meio ágar-água durante o teste (12 semanas); (a) PP-EVA-Eu; (b) PP-EVA-Eu-AC; (c) PP-EVA-Pi; (d) PP-EVA-Pi-AC.....	160
Figura 105. Micrografias das superfícies dos compósitos (três meses de intemperismo natural) expostos aos fungos em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas); (e) PP-EVA-Eu; (f) PP-EVA-Eu-AC; (g) PP-EVA-Pi; (h) PP-EVA-Pi-AC (magnificação de 500x).....	161
Figura 106. Perda de massa dos compósitos com três meses de	

intemperismo em meio ágar-água após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.....	162
Figura 107. Fotografias das placas de Petry com as amostras dos compósitos (nove meses de intemperismo natural) expostos aos fungos em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas); (a) PP-EVA-Eu; (b) PP-EVA-Eu-AC; (c) PP-EVA-Pi; (d) PP-EVA-Pi-AC.....	163
Figura 108. Micrografias das amostras dos compósitos (nove meses de intemperismo natural) expostos aos fungos em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas); (e) PP-EVA-Eu; (f) PP-EVA-Eu-AC; (g) PP-EVA-Pi; (h) PP-EVA-Pi-AC.....	164
Figura 109. Micrografias da madeira destruída por fungos de podridão branca com simultânea remoção de todos os componentes da parede celular (A e B).....	165
Figura 110. Perda de massa dos compósitos com nove meses de intemperismo em meio ágar-água após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.....	166

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ABF - arabinoxilano arabinofuranohidrolase

AC – agentes compatibilizantes ou agentes de acoplamento

AEM – meio de cultura ágar extrato de malte

A-H₂O – meio de cultura ágar água

Al₂O₃ – alumina

AM – anidrido maleico

ASTM – American Society for Testing Materials

AXE - acetil esterase xilano

BaCl₂ – cloreto de bário

BGL - β-glucosidases

“Brown-rot fungi” – fungo de podridão parda ou castanha

C – carbono

C=O – grupo carbonila

Ca - cálcio

CBH – celobiohidrolases

CH₂I₂ – diiodometano

Cl – carbono inorgânico

CIE - Commission Internationale de l’Eclairage

CIELAB - diagrama de cromaticidade composto por 3 eixos (a, b e L)

CO – monóxido de carbono

CO₂ – dióxido de carbono

COi – índice de carbonila

CPTED/INPE - Centro de Tempo e Clima Estudos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

CR – fungo *Corioloopsis rigida*

CT – carbono total

DTG – curvas derivadas da TG

TG – curvas termogravimétricas

C α – C β – C γ – cisão de ligações nos carbonos α – β – γ

DIN – Deutsches Institut für Normung

DSC – calorimetria exploratória diferencial

Dt – taxa de biodegradação (%)

DTG1 e DTG2 = temperaturas do 1º e 2º estágios da derivada da perda de massa respectivamente.

EG – Endoglicanases

EPS - Extracellular Polymeric Substances (matriz exopolissacarídica)

Eu – serragem de eucalipto

Eucalyptus grandis – espécie de eucalipto

EVA - copolímeros de etileno-acetato de vinila

EXY - endo-1,4- β -xilanases

Fe – ferro

Fe/CA – catalisador de ferro e carvão ativado

FF – fungo *Fuscoporia férrea*

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

FTIR-ATR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada

GLU - α -glucuronidase (xilana- α -1,2- glucuronosidase)

H – hidrogênio

H₂O – água

H₂O₂ – peróxido de hidrogênio

HCl – ácido clorídrico

Hz – hertz

ISA - Índice de susceptibilidade ao ataque de fungos

ISO – International Standardization Organization

IUV – índice de radiação UV

K – potássio

L/D – relação comprimento x diâmetro da extrusora

LAPOL – Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais (UFRGS)

“liner” – vedante interno das tampas de garrafa

mesh – gramatura da série de peneiras Tyler

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MFI – melt flow index ou índice de fluidez

Mg – magnésio

mm – milímetros (precipitação de chuvas)

MPa –megapascal

Mv - massa molar viscosimétrica

N – nitrogênio

N₂ – nitrogênio (gás)

NaOH – hidróxido de sódio

nm – unidade de comprimento de onda

NO³⁻ - íon nitrato

O – oxigênio

O₃ – ozônio

OH – grupos hidroxila

PE – polietileno

Pi – serragem de pinus

Pinus elliotti – espécie de pinus

PP – polipropileno

PP-EVA – blenda de polipropileno e copolímero de etileno acetato de vinila

PP-EVA-Eu – compósito de PP-EVA (70%) com fibra de eucalipto (30%)

PP-EVA-Eu-AC – compósito de PP-EVA (67%) com fibra de eucalipto (30%) e agente de acoplamento (3%)

PP-EVA-Pi - compósito de PP-EVA (70%) com fibra de pinus (30%)

PP-EVA-Pi-AC - compósito de PP-EVA (67%) com fibra de pinus (30%) e agente de acoplamento (3%)

PPgAM – polipropileno grafitizado com anidrido maleico

PS – fungo *Pycnoporus sanguineus*

Pt-Co – platina cobalto

Pt-Mo – platina molibdênio

PVC – policloreto de vinila

ROO• - radicais peróxi

ROOH – hidroperóxidos

S – enxofre

Shore D – escala de dureza

SiO₂ – sílica

SO₄²⁻ - íon sulfato

Tg – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

ThCO₂ – teor de dióxido de carbono teórico

Ti - temperatura de início da decomposição

TOC - Carbono orgânico total (Total Organic Carbon)

Tonset - temperatura extrapolada do início da decomposição

Tvers – fungo *Trametes versicolor*

Tvill – fungo *Trametes villosa*

UE – União Européia

UV – radiação ultravioleta ou luz ultravioleta

UV/vis – espectroscopia ultravioleta/visível

UVA - radiação ultravioleta A

UVB - radiação ultravioleta B

VA – acetato de vinila

WPC – wood plastic composite

“White-rot fungi” – fungo de podridão branca

WWF - wood waste flour

Xc - índice de cristalinidade

XYL - β -xilosidase

β – beta

γ_d - componente dispersa da energia de superfície

γ_{LV} - interface líquido-vapor

γ_{LV} - tensão superficial do líquido

γ_{LVd} - componente dispersa da superfície líquida

γ_{LVp} - componente não dispersa (ou polar) da superfície líquida

γ_p - componente polar da energia de superfície

γ_{Sd} - componente dispersa da superfície sólido

γ_{SL} - interface sólido-líquido

γ_{Sp} - componente não dispersa (ou polar) da superfície sólida

γ_{SV} - interface sólido-vapor

γ_t - energia total de superfície

Δa – parâmetro colorimétrico “a”

Δb – parâmetro colorimétrico “b”

ΔH° - entalpia de fusão padrão para o PP

ΔH_f - entalpia de fusão obtida na análise das amostras

ΔL – parâmetro colorimétrico de luminosidade

η_{sp} - viscosidade específica

η_{sp}/c - viscosidade específica reduzida

θ – ângulo de contato

μL – microlitros

μm – micrômetro

ρ – densidade

% m/m = quantidade dos componentes presentes na amostra

% Res = quantidade de resíduo

$[\eta]$ - Viscosidade intrínseca

1. INTRODUÇÃO

A agressão ao meio ambiente, causada por resíduos poliméricos de processos, serviços e produtos utilizados na vida moderna, tem se tornado uma preocupação crescente em todos os setores, principalmente no tocante aos danos causados pelos resíduos urbanos. Estes resíduos possuem tempo de decomposição muito longo, por não serem biodegradáveis [1]. Na busca por novos materiais biodegradáveis, encontra-se a combinação de fibras naturais com materiais poliméricos, biodegradáveis ou não. Como os polímeros sintéticos convencionais são considerados inertes ao ataque imediato de micro-organismos, provocam sérios problemas ambientais, pois após seu descarte, demoram vários anos até sua decomposição, aumentando assim a quantidade de resíduo polimérico descartado no meio ambiente [2].

O desenvolvimento de compósitos envolvendo o emprego de materiais lignocelulósicos como reforço em matrizes poliméricas recicladas vem crescendo cada vez mais em resposta à conservação ambiental, tornando mais frequente na indústria de polímeros, devido aos materiais lignocelulósicos serem fontes renováveis, de baixo custo, biodegradáveis e não tóxicos [3-5]. Dentre os materiais lignocelulósicos mais utilizados para este fim encontram-se a serragem, um resíduo da indústria madeireira, as fibras vegetais e os resíduos lignocelulósicos agrícola e agroindustrial [6-8]. Outro aspecto muito relevante é o aproveitamento do potencial brasileiro de resíduos de madeira. A produção anual de madeira serrada no Brasil consome em torno de 33,5 milhões de metros cúbicos em toras, gerando aproximadamente metade desse volume em resíduos, que são descartados ou reciclados apenas parcialmente. No Brasil, são geradas 620 mil toneladas por ano de serragem. O armazenamento dos resíduos de serragem é problemático, pois há riscos de incêndio e ocupam volumes muito grandes. Além disto, as propriedades da madeira são interessantes comercialmente. Porém, a preparação desses compósitos poliméricos com resíduos de madeira requer uma boa compatibilização na interface da matriz polimérica com a madeira [9,10]. Assim, alguns agentes compatibilizantes ou de acoplamento têm sido utilizados na modificação de fibras vegetais, para aumentar essa adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica poliolefínica e com isso melhorar as propriedades mecânicas do compósito

polimérico [11-13]. Os compósitos de fibra natural e polímero se encaixam como uma possibilidade de amenizar estes problemas. Porém, faz-se necessário um estudo mais detalhado sobre a biodegradabilidade desses materiais.

Durante o processo degradativo dos polímeros em geral, ocorrem mudanças nos fatores químicos e físicos do polímero e com isso descoloração, perda de brilho e queda da resistência mecânica são observados devido à cisão das cadeias moleculares [14]. A investigação da degradação foto-oxidativa é um dos principais elementos de estudo no desenvolvimento do polímero em busca de sua aplicação e vida útil, e a exposição a intempéries leva a uma aproximação do que aconteceria com esse material durante seu uso [15]. No caso de exposição ambiental, o polímero é atacado por diversos fatores como radiação UV, luz visível, temperatura, umidade, entre outros que afetam a estrutura química do polímero causando sua degradação [16]. A exposição ao intemperismo pode reduzir a massa molar do polímero [17]. A fotodegradação pela difusão de O₂ em polímeros pode modificar irreversivelmente a estrutura e o comportamento do material. O polipropileno pode conter impurezas ou aditivos que o torna especialmente sensível à presença de raios UV [18]. A biodegradação de um material ocorre quando o mesmo é usado como nutriente por um determinado conjunto de micro-organismos (bactérias, fungos, algas), os quais devem possuir enzimas adequadas para romper algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero, sendo necessárias condições favoráveis de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio para que este processo ocorra [19]. Dentre os fungos degradadores de madeira se destacam os de podridão-branca (“white-rot-fungi”), por serem organismos mais efetivos na biodegradação dos materiais lignocelulósicos na natureza (devido a síntese de enzimas oxidativas capazes de degradar os constituintes primários da madeira), em relação aos fungos de podridão-parda (“brown-rot-fungi”) [20-23].

Dentro deste contexto, pretende-se avaliar os efeitos causados pela degradação abiótica e biótica de compósitos polímero-madeira, obtidos por meio de resíduos pós-uso de tampas de garrafas de refrigerante e água mineral (PP-EVA) e de serragem de dois tipos de madeira, das espécies *Eucalyptus grandis* e *Pinus elliottii*, para aplicações como materiais de construção civil em ambientes externos.

A importância do trabalho em termos científicos está no estudo dos mecanismos de degradação abiótica e biótica destes compósitos, a fim de determinar seu comportamento, do ponto de vista da estabilidade, em suas condições de uso. Além disso, em termos ambientais, nesse estudo se propõe uma alternativa para a redução do problema do descarte no meio ambiente tanto de resíduos poliméricos, não recicláveis, quanto de materiais lignocelulósicos, considerando-se o imenso valor potencial dos materiais. E também contribuir na preservação do meio ambiente, através da diminuição do volume de resíduo sólido urbano descartado, investindo cada vez mais em desenvolvimento de novos materiais mais sustentáveis e ecologicamente corretos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo se encontra uma revisão geral sobre a utilização de resíduos poliméricos e lignocelulósicos na fabricação de compósitos polímero-madeira, conhecidos como WPC – *wood plastic composites*, assim como as vantagens e desvantagens de sua aplicação. O mesmo contém uma breve revisão sobre os polímeros e os tipos de madeira usados e a modificação com a inserção de um agente de acoplamento ao compósito. A seguir é apresentada uma revisão da literatura sobre os vários tipos de degradação de polímeros e da madeira e os mecanismos seguidos por estas degradações. Por fim será abordada a biodegradação destes materiais, destacando os principais conceitos envolvidos neste contexto, como tipos de micro-organismos, formação de biofilmes microbianos, fungos decompositores da madeira e suas espécies e aplicações nestes materiais.

2.1 COMPÓSITOS POLÍMERO-MADEIRA OU “WOOD PLASTIC COMPOSITES”

Os estudos mercadológicos realizados nos EUA e na Europa sobre o uso de fibras celulósicas ou farinha de madeira (WWF-wood waste flour) como carga e reforço em termoplásticos revelam que a substituição da madeira convencional por compósitos termoplásticos apresenta-se como alternativa viável ao reaproveitamento de resíduos, com algumas vantagens [24, 25]:

- Maior resistência à umidade e deterioração ambiental;
- Resistência a pragas e insetos;
- Podem ser extrusados em perfis com formatos diversificados;
- Apresentam melhor estabilidade dimensional;
- Resistência ao empenamento e trincas e menor custo de manutenção;
- Maior durabilidade em ambientes agressivos como marinas e piscinas;
- São totalmente recicláveis e imitam em aspecto a madeira;
- Dispensam o uso de proteção superficial como tintas e vernizes.

No Brasil, estudos recentes relacionam o uso de resíduos de madeira em inúmeras aplicações [25, 26]. Nos EUA e na Europa, já existe uma legislação específica que limita a queima indiscriminada de derivados celulósicos, principalmente papel e madeira, o que acabou incentivando a busca de alternativas para reaproveitamento desses resíduos [27]. Nesses países, a escassez de madeira também tem provocado o aparecimento de produtos conhecidos como compósitos termoplásticos com madeira ou *wood plastic composites* (WPCs) [27, 28].

Esses produtos têm encontrado grande aceitação no mercado em aplicações como perfis para construção civil e como componentes automobilísticos, graças a sua leveza, versatilidade e baixo custo, quando comparados com a madeira “in natura” ou outros compósitos poliméricos reforçados com cargas minerais. Ainda nos EUA, o mercado para termoplásticos celulósicos com aplicação em materiais de construção apresentou um crescimento vertiginoso nos últimos anos, e vem crescendo a uma taxa de 18% na América do Norte e 14 % na Europa [28, 29]. A maior fatia do mercado de WPC’s ainda está na construção civil com materiais do tipo polietilenos, polipropilenos e PVC extrusados com resíduo de madeira na forma de perfis para pisos e assoalhos, batentes de janelas e portas, revestimentos dentre muitas outras aplicações, como mostrados na Figura 1 [30].

Figura 1. Exemplos de aplicações de WPC na construção civil.

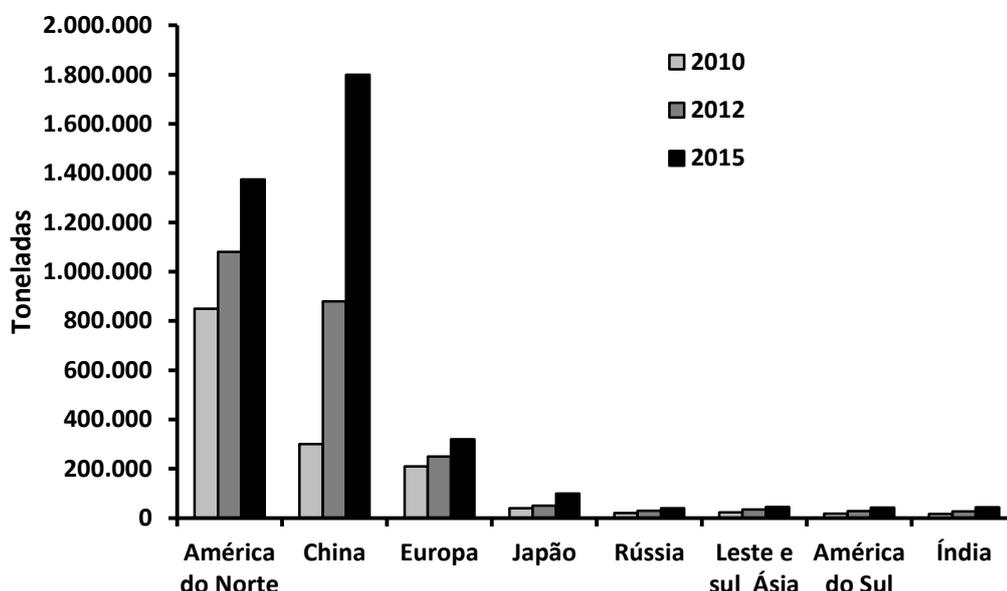


Fonte: Carus *et al.*, 2014 [30].

Em 2012, a produção mundial de WPC foi de 2,43 milhões de toneladas, e foi distribuída da seguinte forma: América do Norte 45%, Ásia 43%, Europa 11%, e na América do Sul 1%. Apesar da recessão econômica global, o mercado destes compósitos continuou a crescer de forma constante [30]. O aumento no preço dos polímeros também incentivou o crescimento deste mercado. A produção global de WPC pode chegar 3.830.000 toneladas em 2015 [30]. A América do Norte, a área de

mercado mais antiga, ainda é líder mundial na região na produção de WPC com 1,1 milhões de toneladas, seguido pela China com 900.000 toneladas (Figura 2). Hoje em dia, a maior taxa de crescimento pode ser encontrado na China, e prevê-se que a China (com 1,8 milhões de toneladas de produção), alcançará a América do Norte (1,4 milhões de toneladas) em 2015. O mercado europeu deve crescer cerca de 10% ao ano e atingir 350.000 toneladas em 2015 [30]. Outros mercados na área de WPC também estão emergindo rapidamente como o Japão, a Rússia, América do Sul e Índia [31].

Figura 2. Panorama mundial do desenvolvimento do mercado de WPCs.



Fonte: Adaptado de Carus *et al.*, 2014 [30].

Em 2012, na área da União Europeia (UE), decks representaram 67% (principalmente extrusão) do mercado de WPCs, seguido de peças automotivas internas com a cota de mercado de 23% (moldagem principalmente por compressão, extrusão de chapas e termoformagem) (Tabela 1). A cota de mercado de deck na área da UE ainda está crescendo, e espera-se ultrapassar o nível da madeira tropical, na maioria dos países europeus até 2020. Os decks tem também a maior cota de mercado em WPC do mundo, principalmente nas maiores regiões de produção, América do Norte e China. [30, 31].

Tabela 1. Produção de WPCs na União Européia em 2012.

Campos de Atuação	Produção em Ton
Decks	174.000
Automotivo	60.000
Cercas e tapumes	16.000
Aplicações Técnicas	5.000
Mobilários	2.500
Bens de Consumo	2.500
Total	260.000

Fonte: Carus *et al.* 2014 [30].

Depois de mais de 30 anos de desenvolvimento do mercado, WPCs extrusados estão já bem estabelecidos como um material para decks e para elementos de fachada. A gama de aplicações de WPCs está se expandindo continuamente nos campos de móveis, aplicações técnicas e bens de consumo [30]. Em mobiliários e na construção civil para ambientes externos, os WPCs tem um potencial para substituir a madeira, alumínio e plásticos em várias aplicações [32].

Inúmeros aspectos devem ser observados no processamento de termoplásticos com resíduos de madeira. A umidade e a granulometria devem ser rigidamente controladas, uma vez que esta produz descontinuidades de processo e peças com características inaceitáveis devido à presença de bolhas ou manchas superficiais causadas por processos termo-oxidativos [33]. Assim, como principal requisito, o resíduo celulósico deve ser pré-secado e zonas de degasagem devem ser utilizadas para remoção da umidade residual durante o processamento. A baixa temperatura de degradação da celulose na faixa de 200 a 220 °C constitui-se um fator limitante do processo, exceto quando os tempos de residência são minimizados [34]. A exposição do resíduo de madeira a temperaturas acima dessa faixa libera compostos voláteis, provoca descoloração, aparecimento de odor e a fragilização do compósito [35]. Isso tem restringido o uso de termoplásticos em WPC's às principais resinas comerciais como poliolefinas, plásticos estirênicos e o policloreto de vinila (PVC) [36].

Além das propriedades intrínsecas dos componentes do sistema, o desempenho de WPC's é fortemente dependente do processo de manufatura. Os procedimentos tradicionalmente utilizados para preparação de concentrados ou "masterbatches" a base de compósitos celulósicos termoplásticos são processos do tipo batelada em misturador intensivo do tipo k-mixer ou processo contínuo em

extrusora dupla rosca [37]. Em ambos os casos o compósito polímero-madeira obtido pode ser granulado e processado em extrusora de rosca única para obtenção de perfis e chapas laminadas.

Nos processos nos quais a extrusora é utilizada na secagem da farinha de madeira, pode haver problemas de consistência da massa fundida devido a alterações de umidade. Os custos associados a essa prática ainda têm sido objeto de calorosas discussões entre fabricantes de equipamentos e processadores. Dessa forma, a alternativa mais segura ainda tem sido a utilização de madeira pré-secada adquirida junto aos fornecedores de farinha/fibra de madeira. Associada às propriedades intrínsecas dos componentes da mistura e as condições de processamento, a compatibilização interfacial dos WPC's é um dos requisitos mais importantes no desenvolvimento dessa classe de compósitos poliméricos [38].

2.2 ESTUDOS DE COMPATIBILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS COM MADEIRA

O efeito da incorporação de fibras naturais lignocelulósicas, como kenaf, sisal, juta, algodão e madeira nas propriedades do polipropileno tem sido objeto de estudos extensivos. Considerações sobre processo, compatibilização e propriedades têm sido abordadas por alguns autores [39, 40].

Esse amplo interesse baseia-se no fato de que na incorporação de fibras naturais em termoplásticos poliolefínicos apolares, o caráter polar da celulose requer a compatibilização do sistema por meio da incorporação dos chamados agentes de acoplamento ou de adesão interfacial [40].

A escolha de agentes compatibilizantes (AC) para promover uma melhor adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica poliolefínica deve seguir alguns critérios básicos: inicialmente o compatibilizante ou agente de acoplamento em contato com a superfície do reforço deve interagir fortemente com as fibras por meio de ligações covalentes fortes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante que possibilite a reação com as hidroxilas da celulose [41].

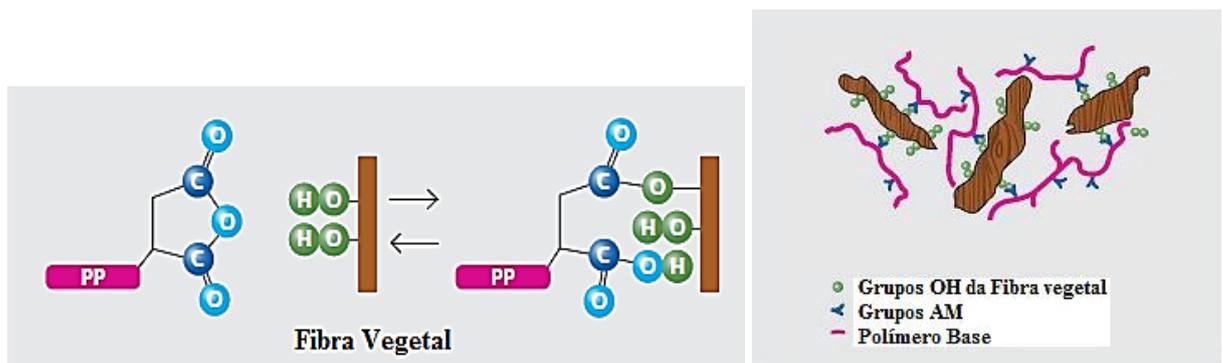
Outro aspecto considerado é o comprimento das cadeias do compatibilizante que devem ser suficientemente longas e de alta massa molecular que permita a formação de emaranhamentos moleculares com a matriz polimérica na interfase por meio de ancoramento mecânico. Alguns autores relacionam o tratamento superficial da fibra como forma de otimização do processo de compatibilização [42].

Do ponto de vista mecânico, os agentes de acoplamento atuam no sentido de evitar o processo de delaminação da fibra na matriz polimérica que ocorre por incompatibilidade química e acaba comprometendo o reforço do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra-matriz [42, 43].

O agente de acoplamento mais amplamente utilizado é o anidrido maleico (AM) graftizado em poliolefinas, como polietileno e polipropileno (PE e PP) [44]. Outros agentes compatibilizantes utilizados em compósitos plástico-madeira são as poliolefinas graftizadas com acrilato de metila e com ionômeros com íons metálicos. As reações para a ligação entre PP-AM e as fibras celulósicas não são isoladas. A modificação da fibra celulósica com o anidrido maleico pode ser em uma etapa. Entretanto, simultaneamente, são formados radicais livres no polipropileno permitindo a ocorrência de reações múltiplas envolvendo os radicais formados.

Para Sanadi *et al.* [45] o compatibilizante ideal para o polipropileno reforçado com fibra celulósica poderia ser um copolímero de polipropileno-anidrido maleico (PPgAM) contendo alto teor, entre 6 a 10% em massa, de anidrido maleico. A formação de ligações covalentes por meio de reações de esterificação e interações secundárias por ligações de hidrogênio entre o anidrido maleico do PPgAM e as hidroxilas da celulose podem ser observadas pelo mecanismo de reação proposto tal como ilustrado na Figura 3 para o PPgAM [46].

Figura 3. Provável reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o PP-g-AM.



Fonte: BYK Aditives & Instruments [46].

Além disso, acredita-se também que o agente de acoplamento mais adequado para polipropileno reforçado com fibra celulósica deveria ser um copolímero de polipropileno-anidrido maleico (PP-g-AM) contendo alto teor de anidrido maleico e viscosidade controlada por meio do tamanho e distribuição de tamanhos de cadeia [47, 48]. Outra consideração importante para a eficiência do reforço consiste na geração de zonas de transcristalinidade (se refere ao crescimento preferencial de lamelas da matriz em direção perpendicular à fibra, em vez do tradicional crescimento radial que normalmente é responsável pela formação de esferulitos) na interfase que depende do teor de anidrido maleico no compatibilizante e determina as condições de co-cristalização entre o PP e PP-g-AM. Aspectos conflitantes sobre as condições de ocorrência de transcristalinidade nesses sistemas ainda exigem pesquisas mais aprofundadas [48].

Além dos aspectos químicos ligados à compatibilização da fibra com a matriz, o desempenho do compósito ainda depende das características do reforço, ou seja, distribuição granulométrica; razão de aspecto; tamanho e distribuição de tamanho de partículas; área superficial e natureza química da superfície e a fração volumétrica máxima de empacotamento da carga [40, 41, 48].

Nos compósitos plástico-madeira, a transferência de tensões da matriz (polímero) para as fibras ocorre na região de contato entre o polímero e a carga, a interface. Essa interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do compósito, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. Por sua vez, a adesão está relacionada com as propriedades químicas das fibras e da matriz [49].

Um dos efeitos do compatibilizante é reduzir a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz, ou seja, apresentar um efeito emulsificante, facilitando a dispersão de uma fase na outra. Outro efeito é aumentar a interação e, portanto a adesão, entre os contornos das fases facilitando a transferência de tensões e, um terceiro efeito, é estabilizar a fase dispersa evitando a sua coalescência [50].

De acordo com Rabello [49] os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente:

a) ligação química: é a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a utilização de agentes compatibilizantes, que servem de ponte entre o polímero e as fibras;

b) adesão mecânica: é o resultado do preenchimento pelo polímero nos entalhes, nos cantos vivos e outras irregularidades das fibras. A resistência desta adesão tende a ser baixa em relação à ligação química e à adsorção;

c) adsorção e molhamento: o molhamento eficiente das fibras pelo polímero remove o ar e cobre todas as suas protuberâncias. Este mecanismo, que depende das tensões superficiais dos componentes, fica impossibilitado de ocorrer quando há camadas de água na superfície das fibras hidrofílicas;

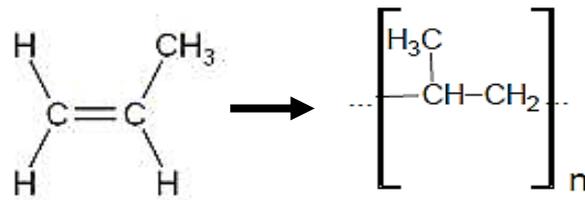
d) interdifusão: é possível formar uma ligação entre duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase para a outra. Em compósitos isto pode ocorrer quando as fibras são pré-cobertas com um polímero antes de serem incorporadas pela matriz;

e) atração eletrostática: ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como nas interações ácido-base e ligações iônicas. Embora não seja um mecanismo decisivo, é importante em alguns tipos de tratamentos superficiais de cargas.

2.3 POLÍMEROS UTILIZADOS

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico da classe das poliolefinas, essencialmente linear e altamente cristalino. Graças à excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas o PP é amplamente explorado numa variedade de aplicações que, combinada com condições favoráveis econômicas, encorajou uma rápida expansão no uso deste material [51, 52].

É obtido por meio da polimerização do monômero propileno ou propeno (Figura 4), podendo ser modificado para uma variedade de aplicações, por meio de copolimerização, orientação e outras técnicas. As características físicas do polímero podem ser variadas para conseguir uma larga faixa de propriedades térmicas e mecânicas. A facilidade no processamento desse polímero permite o seu uso econômico na maioria das técnicas de fabricação comerciais [52].

Figura 4. Esquema da reação de polimerização do propeno e obtenção do polipropileno.

O polipropileno tem ponto de fusão superior ao da maioria das poliolefinas, em razão da maior rigidez estrutural ocasionada pela rotação do grupo lateral metil. Para o PP isotático, o ponto de fusão pode alcançar o valor máximo de 176 °C, enquanto para o PP sindiotático tal limite é de 135 °C. O ponto de fusão, em ambos os casos, é dependente da porcentagem de fase cristalina no polímero. Como o PP atático não cristaliza, não possui ponto de fusão e apresenta somente temperatura de transição vítrea [51, 52].

Valores encontrados para a temperatura de transição vítrea (Tg) variam muito, por causa do uso de diferentes técnicas de medidas e da influência da taticidade e da massa molar. Para o PP isotático, os valores de Tg vão de -13 a 0 °C e para a forma atática de -18 a 5 °C. O PP, assim como as poliolefinas, é considerado biologicamente resistente a micro-organismos. Além de não sofrer ataque biológico, o polipropileno não causa reações fisiológicas, podendo ser utilizado em fins terapêuticos, como por exemplo, em suturas. Graças a sua inércia química, é comum o uso de PP em embalagens de alimentos sensíveis a umidade e gordura [51, 52].

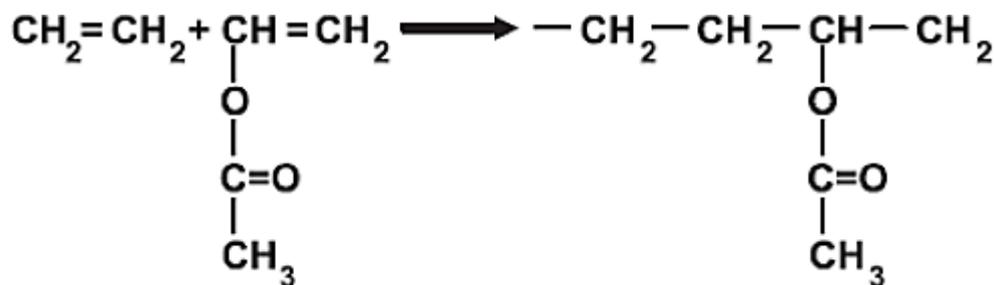
As propriedades mecânicas do polipropileno podem ser consideradas amplas devido à sua cristalinidade. Com ponto de fusão relativamente alto, a fase cristalina mantém resistência mecânica a altas temperaturas. À baixas temperaturas, o PP é limitado pela sua fragilização na Tg, em que as regiões amorfas se tornam vítreas. Para evitar tal fragilidade, o PP é normalmente copolimerizado com etileno [51, 52].

Já os copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA) são termoplásticos obtidos por meio da copolimerização do monômero apolar etileno e do monômero polar acetato de vinila, com o conteúdo de acetato de vinila variando desde 18 até 80% [53].

Conforme Mano e Mendes [54] o copolímero de etileno e acetato de vinila também conhecido como EVA é um material termoplástico de boa adesividade, com propriedades mecânicas variáveis e bom desempenho a baixas temperaturas, no setor calçadista é utilizado em solados celulares e flexíveis.

A polimerização do etileno com o acetato de vinila (VA) resulta em cadeias que são completamente saturadas e por isso o copolímero apresenta propriedades como boa resistência à temperatura, intempéries e dependendo do teor do VA também resistência a óleo. Devido ao EVA apresentar uma larga distribuição de massa molar, proporciona consequentemente uma boa processabilidade [55]. A Figura 5 apresenta o esquema da reação de copolimerização do EVA.

Figura 5. Esquema da reação de copolimerização para formação do EVA.



Devido ao copolímero de EVA poder ser sintetizado em diferentes proporções de etileno e VA, o material pode apresentar características elastoméricas ou termoplásticas. Principais características do EVA [55]:

- Excelente flexibilidade e maleabilidade;
- Suas propriedades se mantêm mesmo a baixas temperaturas;
- Elasticidade similar à da borracha;
- Excelente transparência;
- Atóxicos;
- Facilmente processados (moldados);
- Apresenta resistência à quebra superior sobre tensão ambiental;
- Boa adesão;
- Resistência à chama;
- Alta isolamento térmica;
- Compatibilidade com outros polímeros.

2.4 MADEIRA

Dentre os materiais de origem biológica, a madeira é sem dúvida o mais conhecido e utilizado, o lenho de uma árvore contém grande quantidade de substâncias que são utilizadas como matérias primas em quase todos os campos da tecnologia [56]. Por ser a madeira um material de origem natural, servindo para fortalecer troncos, ramos e raízes de árvores e outras plantas, retorna ao ciclo natural após ter cumprido sua função, sendo degradada a seus elementos básicos [56].

Durante os períodos pré-históricos e históricos, a madeira não foi somente utilizada como material de construção, mas progressivamente também como importante matéria-prima química para a produção de carvão (usado na fusão de ferro), alcatrão e piche (utilizados para preservação e selamento de cascos de embarcações) e, cinzas utilizadas na produção de vidros e agentes branqueadores de linho e tecidos de algodão [57]. Porém, de outro ponto de vista, a madeira é uma matéria-prima moderna. Madeiras maciças utilizadas para móveis e revestimentos atestam sua utilidade e beleza. Mesmo nas formas convertidas como painéis compensados, aglomerados e fibras, além de outros produtos, mostram-na como um valioso material de construção. Também como matéria-prima mais importante na produção de papel, além de inúmeros produtos oriundos de sua transformação química, conjuntamente com sua condição de material renovável, tornam-na um bem de inigualável valor para a humanidade [58].

Destacam-se o pinus e o eucalipto como madeiras escolhidas pelas indústrias madeireiras para o cultivo em florestas plantadas e certificadas. Apresentam rápido crescimento, facilidade de manejo e grande retorno comercial, apesar de serem espécies não nativas do Brasil. Atualmente ocupam a maioria dos investimentos no plantio de florestas renováveis, embora existam pesquisas no Brasil para que espécies nativas ocupem este lugar e permitam melhor adequação com o meio ambiente [59].

2.4.1 Composição Química da Madeira

Em relação à composição química elementar da madeira, pode-se afirmar que não há diferenças consideráveis, levando-se em conta as madeiras de diversas

espécies. Os principais elementos existentes são o carbono (C), o hidrogênio (H), o oxigênio (O) e o nitrogênio (N), este último em pequenas quantidades. A análise da composição química elementar da madeira de diversas espécies, coníferas e folhosas, demonstram a seguinte composição percentual, em relação à massa seca da madeira [60].

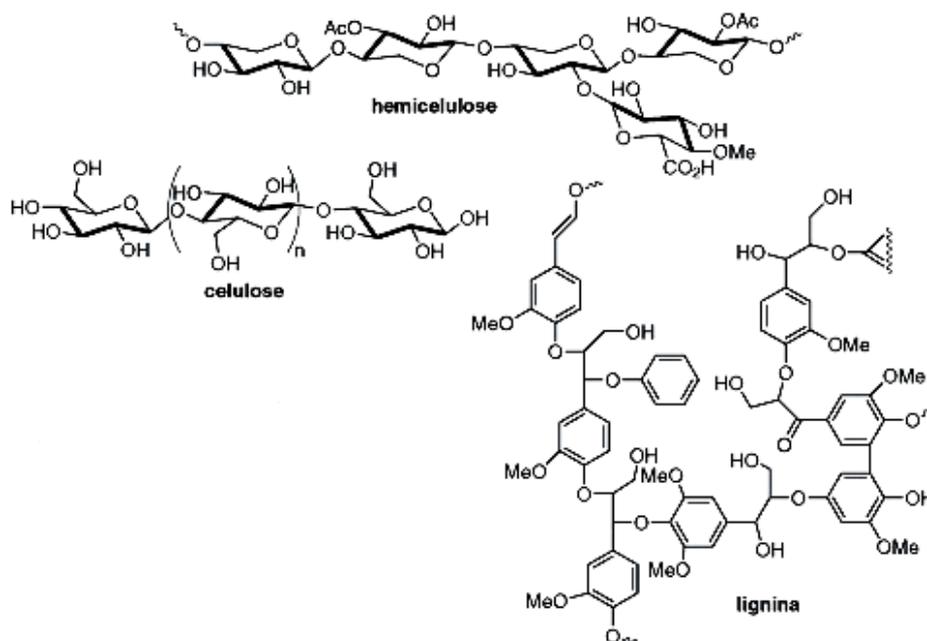
Tabela 2. Composição química elementar da madeira.

Elemento Químico	Porcentagem (%)
C	49 - 50
H	6
O	44 - 45
N	0,1 - 1

Fonte: Browning, 1967 [60].

Além destes elementos encontram-se pequenas quantidades de cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg) e outros, constituindo as substâncias minerais existentes na madeira [60]. Do ponto de vista da análise dos componentes da madeira, uma distinção precisa deve ser feita entre os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular: celulose, polioses (hemiceluloses) e lignina (Figura 6), que estão presentes em todas as madeiras, e os componentes minoritários de baixo peso molecular, extrativos e substâncias minerais, os quais são geralmente mais relacionados a madeiras de certas espécies, no tipo e quantidade.

Figura 6. Estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina.



Fonte: Barrichelo *et al.*, 1989 [61].

As proporções e composição química da lignina e polioses diferem em coníferas e folhosas, enquanto que a celulose é um componente uniforme da madeira [62]. A Tabela 3 mostra a composição média dos constituintes da madeira em coníferas e folhosas.

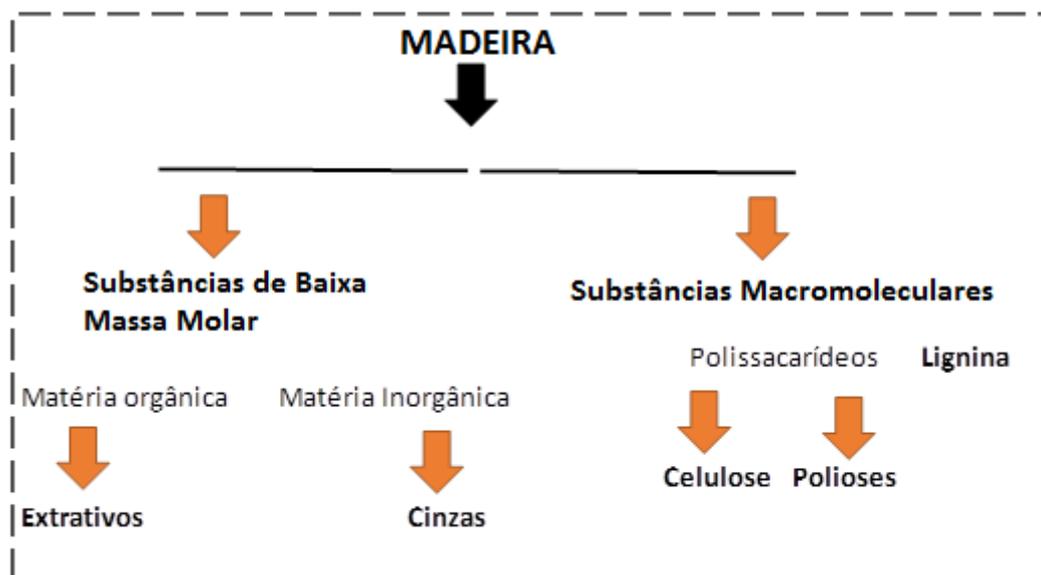
Tabela 3. Composição média de madeiras de coníferas e folhosas.

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 ± 2%	45 ± 2%
Polioses	27 ± 2%	30 ± 5%
Lignina	28 ± 2%	20 ± 4%
Extrativos	5 ± 3%	3 ± 2%

Fonte: Chimelo, 1989 [62].

A tabela anterior e o esquema apresentado na Figura 7 apresentam uma curta introdução à composição química da madeira:

Figura 7. Esquema dos principais constituintes da madeira.



Fonte: Autor

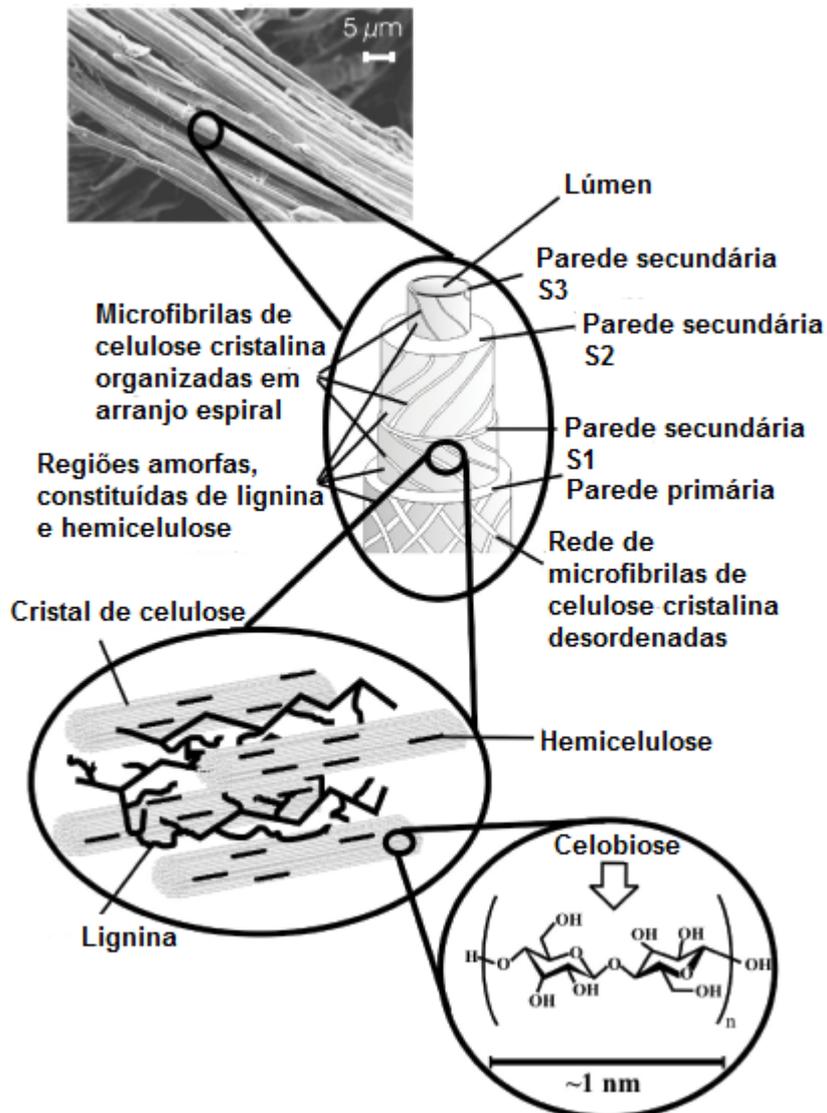
Em madeiras oriundas de zonas temperadas, as porções dos constituintes poliméricos da parede celular somam entre 97~99% da madeira. Para madeiras tropicais este valor pode decrescer para um valor médio de 90%. Pode ser constituída de 65 a 75 % de polissacarídeos [63].

2.4.1.1 Celulose

A celulose é o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras tanto de coníferas, como de folhosas. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supramolecular, preenche sua função como o principal componente estrutural da parede celular dos vegetais [64]. A Figura 8 mostra a estrutura de uma fibra vegetal, mostrando a formação de feixes de moléculas de celulose e formação de microfibrilas.

Figura 8. Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de eucalipto.

Microscopia eletrônica (MEV) de uma fibra vegetal

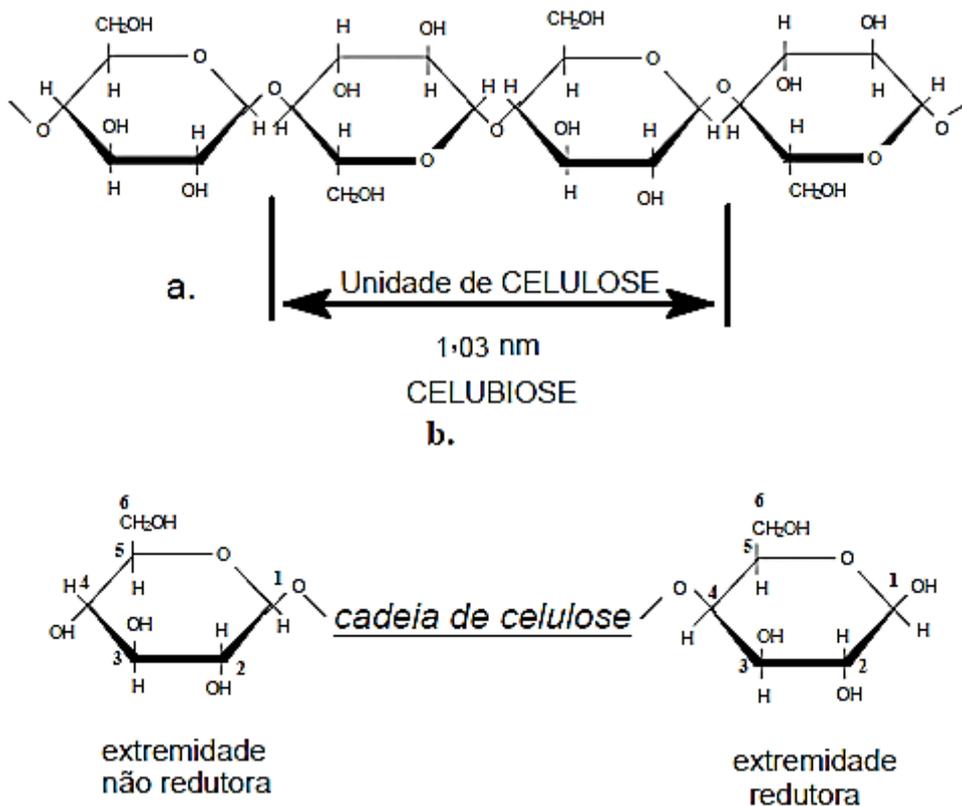


Fonte: Adaptado de Silva *et al.*, 2009 [65].

Quimicamente, a celulose é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero de cadeia linear com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente, consistindo única e exclusivamente de unidades de β -D-anidroglicopirranose, que se ligam entre si através dos carbonos 1-4, possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina [66, 67]. As moléculas de celulose formam feixes e têm forte tendência para formar pontes de hidrogênio inter e intramoleculares [66]. Feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas na qual regiões altamente ordenadas (cristalinas) se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas, como mostrado na Figura 8. Como consequência dessa estrutura fibrosa a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes [67].

A celulose possui fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ e sua unidade de repetição é a celubiose, que contém dois açúcares, como pode ser visto na Figura 9.

Figura 9. Estrutura e unidade repetitiva da celulose na formação das cadeias.



Fonte: Adaptado de Chimelo, 1989 [62].

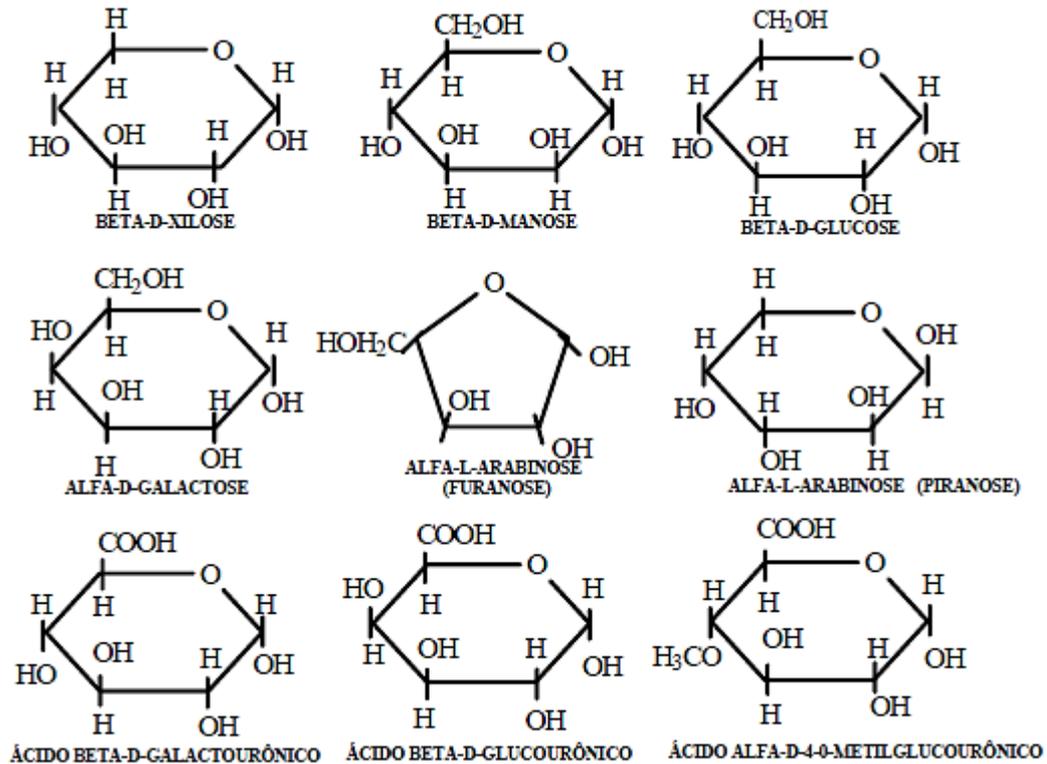
Cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas, constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária [65]. A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra [65-67]. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas. Os grupos hidroxilas (OH) são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar dois tipos de ligações de hidrogênio, em função do seu posicionamento na unidade glucosídica.

Existem ligações de hidrogênio entre grupos OH de unidades glucosídicas adjacentes da mesma molécula de celulose, que são ligações intramoleculares, responsáveis por certa rigidez das cadeias unitárias. Também ocorrem ligações entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações intermoleculares, estas ligações são responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares. Os feixes de cadeias moleculares são unidos por ligações de hidrogênio (forças de Van der Waals) intermoleculares [67].

2.4.1.2 Polioses (hemiceluloses)

Estão em estreita associação com a celulose na parede celular. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as polioses são polímeros em cuja composição podem aparecer, condensada em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico (Figura 10) [68].

As cadeias moleculares são muito mais curtas que a de celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos. As folhosas, de maneira geral, contém maior teor de polioses do que as coníferas, com composição diferenciada [69].

Figura 10. Fórmulas químicas dos açúcares componentes das poliose.

Fonte: Ross, 1988 [68].

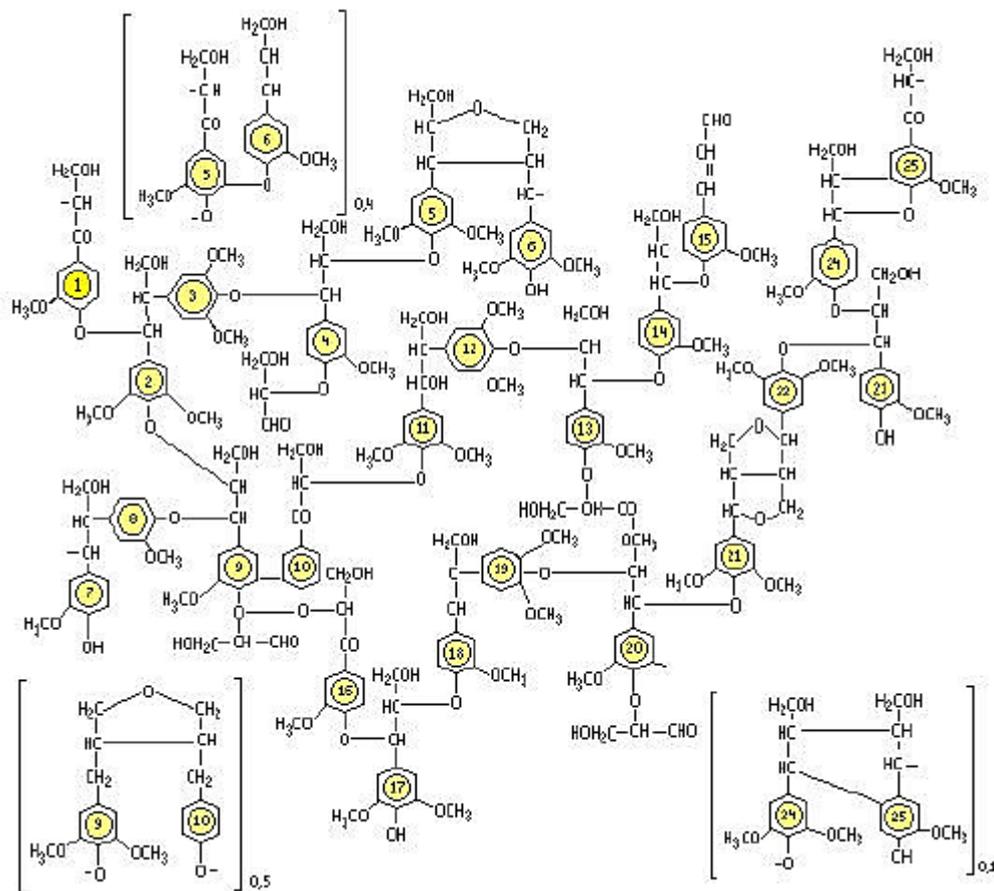
2.4.1.3 Lignina

É a terceira substância macromolecular componente da madeira. As moléculas de lignina tem formação completamente diferente dos polissacarídeos, pois são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano [70]. Há maior teor de lignina em coníferas do que em folhosas, e existem algumas diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas [70]. Ocorre na parede celular de plantas superiores em diferentes composições: madeiras duras de 25 a 35%, madeiras macias de 18 a 25% e gramíneas de 10 a 30% [64, 71]. Do ponto de vista morfológico a lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo, enrijecendo as paredes celulares [71]. Ocorre, principalmente, em tecidos vasculares, porém a distribuição das ligninas não é uniforme nas diferentes partes da árvore.

As ligninas podem ser classificadas de acordo com os seus três elementos estruturais básicos: álcool p-coumaril, álcool coniferil e álcool sinapil. As madeiras de folhosas contêm dois deles, o álcool coniferil (50-75%) e o álcool sinapil (25-50%), e as coníferas contêm somente o álcool coniferil. A polimerização do álcool coniferil produz ligninas guaiacil, enquanto que a polimerização dos álcoois coumaril e sinapil produzem as ligninas siringil-guaiacil das folhosas [72].

A estrutura química da lignina (Figura 11), não é totalmente conhecida principalmente pelo fato das alterações que sofre durante as práticas bastante drásticas de seu isolamento da madeira [73].

Figura 11. Estrutura química complexa da lignina.



Fonte: Klock, 1989 [73].

Considerando-se a estrutura da lignina se pode relacionar como suas principais funções nas plantas as seguintes:

- aumentar a rigidez da parede celular,
- unir as células umas às outras,

- reduzir a permeabilidade da parede celular à água,
- proteger a madeira contra micro-organismos (sendo essencialmente fenólica, a lignina age como um fungicida) [62, 68, 73].

2.4.1.4 Substâncias poliméricas secundárias

Estas são encontradas na madeira em pequenas quantidades, como amidos e substâncias pécnicas. Proteínas somam pelo menos 1% das células parenquimáticas da madeira, mas são principalmente encontradas nas partes não lenhosas do tronco, como o câmbio e casca interna [73]. O material orgânico é comumente chamado de extrativos, e a parte inorgânica é sumariamente obtida como cinzas.

Os componentes acidentais são substâncias consideradas como não integrantes da parte estrutural da parede celular ou lamela média. A maior parte dos componentes acidentais (extrativos) é facilmente solúvel em solventes orgânicos neutros ou água. Alguns outros, tais como proteínas, materiais inorgânicos e ácidos e sais orgânicos são parcialmente insolúveis nos solventes usados para remover os extrativos [73]. Pode-se, portanto, dividir os componentes acidentais da madeira em duas classes. A primeira classe engloba materiais conhecidos como extrativos por serem extraíveis em água, em solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor. A segunda classe engloba materiais normalmente não extraíveis nos agentes mencionados [73].

Os extrativos são frequentemente responsáveis por determinadas características da madeira como: cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas. Sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécie, idade e região de procedência. Aproximadamente de 3-10% da madeira seca é constituída de extrativos sendo que, geralmente para as madeiras de coníferas esse teor fica na faixa de 5-8% e para as folhosas de regiões temperadas na faixa de 2-4%, podendo chegar a valores superiores a 10% na madeira de espécies de regiões tropicais [62, 71, 73].

2.4.1.5 Tipos de madeira utilizados

Eucalipto (espécie *Eucalyptus grandis*)

Ocorrência

Brasil: Espírito Santo, Minas Gerais, São Paulo, Goiás, Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul, Bahia.

Outros países: Zimbábue, Nigéria, Malawi, África do Sul, Quênia, Congo, Zaire, Nova Zelândia.

Características Gerais:

Características sensoriais: cerne e alburno distintos pela cor, cerne castanho rosado-claro, alburno bege-rosado; pouco brilho; cheiro e gosto imperceptíveis; densidade baixa; macia ao corte; textura fina a média [74].

Durabilidade Natural e Trabalhabilidade Química

Madeira considerada com moderada durabilidade aos fungos apodrecedores e cupins. O cerne é difícil de ser tratado, entretanto, o alburno é permeável [74].

Propriedades Físicas:

Densidade (ρ):

aparente a 15% de umidade ($\rho_{ap 15}$): 500 kg/m³/básica ($\rho_{básica}$): 420 kg/m³

Contração: radial: 5,3% / tangencial: 8,7% / volumétrica: 15,7%

Propriedades Mecânicas:

Resistência à Flexão:

Madeira verde (MPa): 53,8

Madeira a 15% de umidade (MPa): 75,6

Módulo de Elasticidade madeira verde (MPa): 9 689

Resistência à Compressão:

Madeira verde (MPa): 26,3

Madeira a 15% de umidade (MPa): 42,1

Limite de Proporcionalidade – madeira verde (MPa): 19,7

Módulo de Elasticidade – madeira verde (MPa): 11 572

Pinus (espécie *Pinus elliottii*)

Outros nomes populares: pinus, pinheiro, pinheiro-americano.

Ocorrência:

Brasil: Espécie introduzida nos estados de Espírito Santo, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São Paulo.

Outros países: EUA

Características Gerais:

Características sensoriais: cerne e alburno indistintos pela cor, branco-amarelado, brilho moderado; cheiro e gosto distintos e característicos (resina); densidade baixa; macia ao corte; textura fina [74].

Durabilidade Natural e Tratabilidade Química

Observações feitas pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) complementadas por ensaios de laboratório permitem considerar esta madeira como susceptível ao ataque de fungos (emboloradores, manchadores e apodrecedores), cupins, brocas-de-madeira e perfuradores marinhos. O *Pinus elliotti* é fácil de tratar [74].

Propriedades Físicas:

Densidade (ρ):

aparente a 15% de umidade (ρ_{ap15}): 480 kg/m³/básica ($\rho_{básica}$): 420 kg/m³

Contração: radial: 3,4% / tangencial: 6,3% / volumétrica: 10,5%

Propriedades Mecânicas:

Resistência à Flexão:

Madeira verde (MPa): 48,0

Madeira a 15% de umidade (MPa): 69,6

Módulo de Elasticidade madeira verde (MPa): 6 463

Limite de Proporcionalidade – madeira verde (MPa): 19,7

Resistência à compressão:

Madeira verde (MPa): 18,5

Madeira a 15% de umidade (MPa): 31,5

Limite de Proporcionalidade – madeira verde (MPa): 13,7

Módulo de Elasticidade – madeira verde (MPa): 8 846

Coefficiente de influência de umidade (%): 6,7

Outras Propriedades Mecânicas:

Resistência ao impacto na Flexão - madeira a 15% (choque) – W Absorvido (J): 14,5

Cisalhamento – madeira verde (MPa): 5,8

Tração Normal às Fibras - madeira verde (MPa): 3,0

2.5. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação é uma reação química que leva à cisão das cadeias poliméricas, podendo ser causada por diferentes tipos de agentes físicos e químicos e que pode modificar irreversivelmente as propriedades dos materiais poliméricos [75].

Porém, processos degradativos nem sempre devem ser considerados prejudiciais às propriedades dos materiais, como já citado por alguns autores [76-78] e podem representar uma alternativa ambiental e tecnológica viável para o gerenciamento dos resíduos em geral.

A degradação de um material polimérico pode ter sua origem em diferentes aspectos combinados, implicando em uma análise mais complexa dos resultados e produtos gerados nesta, e pela diversidade de variáveis envolvidas no processo de degradação em si [79]. A degradação de um polímero depende da natureza do mesmo e das condições a que é submetido, podendo variar desde fatores abióticos (sol, calor, umidade) até a assimilação por micro-organismos (bactérias e fungos) [74].

As reações de degradação dos polímeros podem ser classificadas como degradação térmica, mecânica e química (fotodegradação, termo-oxidação, foto-oxidação), também chamadas de degradação abiótica, e a degradação biológica, conhecida como biótica [78, 79].

Os diferentes tipos de degradação dos polímeros podem ser analisados segundo Kelen [80] pelos seguintes aspectos:

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

oxigênio, solventes, ozônio e outros poluentes atmosféricos) e biológicos (micro-organismos, tais como fungos e bactérias).

2.5.1 Degradação abiótica de polímeros – conceitos

A degradação mecânica pode ocorrer devido a uma tensão, compressão ou forças de cisalhamento [81]. As causas destas forças podem ser inúmeras, como limitações durante a instalação do material, o envelhecimento devido a cargas, turbulências de ar e água, pressão, neve e outros. Assim, materiais poliméricos podem sofrer várias degradações mecânicas em condições reais [81]. Frequentemente, ao nível macroscópico, os danos não são visíveis imediatamente [84], mas ao nível molecular a degradação pode começar. Fatores mecânicos não são predominantes durante o processo de biodegradação, mas danos mecânicos podem ativá-lo ou acelerá-lo [82]. Em condições externas, as tensões mecânicas agem em sinergia com outros parâmetros abióticos (temperatura, radiações solares e químicos).

A degradação térmica refere-se à reação de degradação em temperatura superiores as suportadas pelas estruturas poliméricas, podendo induzir mudança química nos polímeros [83]. A maioria dos polímeros orgânicos é sensível à temperatura, alterando a sua estabilidade pela ação do calor e estas características variam com o tipo de estrutura química do polímero. O policloreto de vinila (PVC) puro, por exemplo, tem baixa estabilidade térmica, enquanto que poliimidas aromáticas têm excelente resistência à temperatura [83].

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

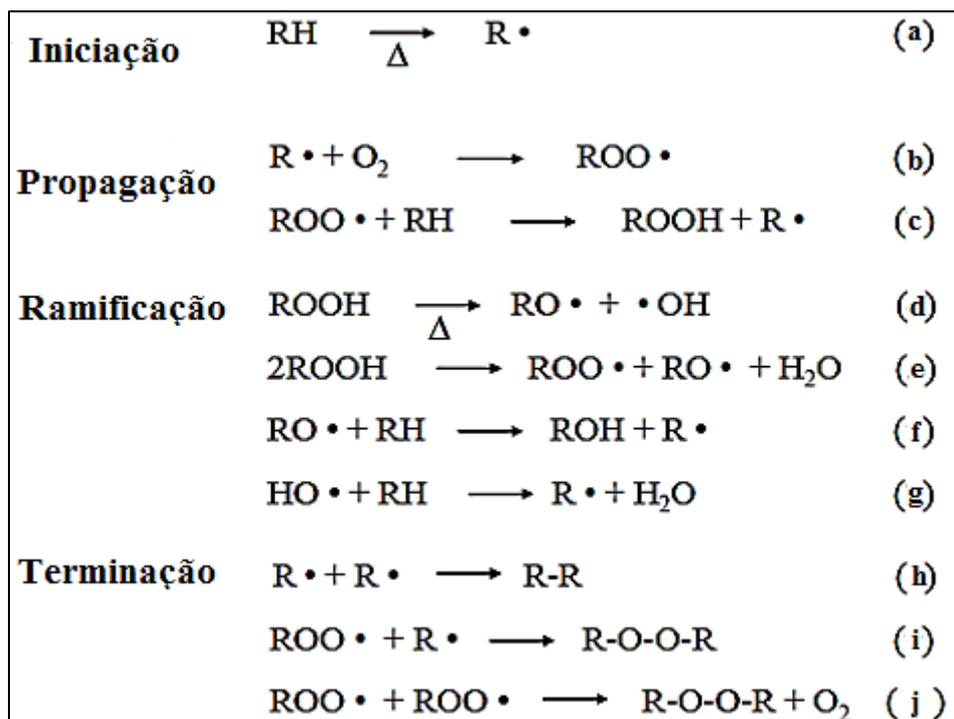
A exposição de polímeros à luz solar envolve assim um mecanismo de oxidação térmica e foto-degradativa [84, 85]. A combinação de oxigênio molecular e temperatura causam degradação do material, sendo o mecanismo que compreende as quatro etapas de iniciação, propagação, ramificação e terminação (Figura 12) [86]. A iniciação ocorre por cisão homolítica das ligações covalentes do polímero, na cadeia principal ou não, havendo a formação de macrorradicais (R•) que são altamente reativos. Esta etapa pode ocorrer pela ação da temperatura, mas fotólise

também pode desencadear o processo, além de radicais geradores. Os macrorradicais, na presença de oxigênio, formam radicais peróxi (ROO•) que reagem novamente com o polímero gerando hidroperóxidos (ROOH) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos instáveis e se decompõem facilmente (reações d-e), dando sequência às reações de oxidação. Os radicais hidróxi (OH•) gerados na reação (d) também são eficientes abstratores de hidrogênio e conseguem atacar a cadeia do polímero introduzindo novos radicais no sistema, como mostrado na reação (g).

As reações de oxidação terminam pelo acoplamento de dois radicais livres (reações h – j), podendo ou não formar produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas reações (i) e (j) também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos, apenas os compostos ROH e R-R são estáveis [86].

Daí a natureza autocatalítica do processo.

Figura 12. Mecanismo proposto para a degradação de poliolefinas.



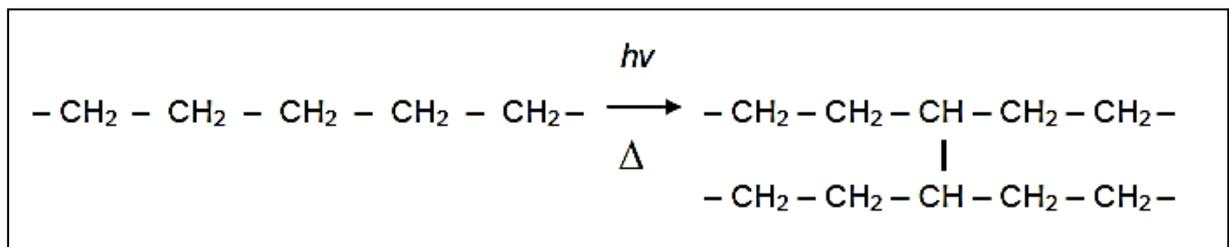
Fonte: Adaptado de Rabelo, 2000 [49] e Ranby e Rabek, 1975 [86].

Segundo Ranby e Rabek [87], normalmente processos de degradação ocorrem mediante reações em cadeia, via radical livre, quando há nesses processos a deteriorização gradativa das propriedades dos polímeros, com cisões de cadeias,

ramificações de cadeias poliméricas e reações de formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, e a iniciação do processo de oxidação, com geração de radicais livres; na presença de oxigênio, podendo ser promovida ou acelerada pela ação de luz ultravioleta (UV), denominada de foto-oxidação.

A Figura 13 apresenta a degradação de poliolefinas, por cisão aleatória na cadeia principal e formação de reticulações.

Figura 13. Reticulação na cadeia principal de poliolefinas como consequência de formação de radicais livres em processo de degradação [87].



Fonte: Adaptado de Rabek, 1995 [87].

Os polímeros têm diferentes comportamentos fotodegradativos à luz UV. Essas variações no comportamento são resultantes das diferentes estruturas moleculares e químicas presentes nos polímeros, e energias de dissociação variadas. Quando aditivado ou com grupos remanescentes do processo de polimerização, por exemplo, as poliolefinas absorvem radiação em comprimento entre 290 a 400 nm [88].

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

O amarelamento do material, modificação no aspecto da superfície, tal como: descoloração, superfícies quebradiças, enrijecimento superficial, diminuição dos valores das propriedades mecânicas e outras, são as alterações mais relevantes dos materiais degradados pela radiação solar [89, 90].

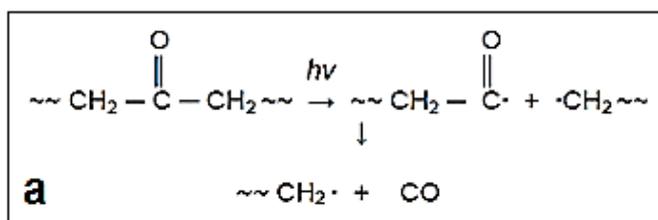
Os produtos gerados na degradação de poliolefinas por energia térmica e radiação ultravioleta são semelhantes, no entanto, há diferença na quantidade de ácidos gerados, que é maior no processo de foto-oxidação [91, 92].

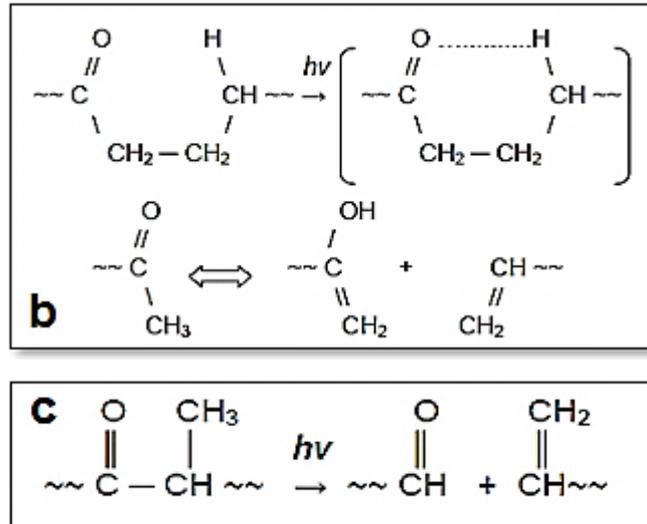
A instabilidade desses materiais ocorre devido à presença de impurezas geradas durante a fabricação dos produtos [92], tais como resíduos de

como polietileno e polipropileno, podem ter suas estruturas alteradas, principalmente pela introdução de grupos tais como: vinil ($>C=CH_2$), carbonilas ($>C=O$) e hidroperóxidos ($-OOH$), como resultados da fotoiniciação ou restos de catálise [96-98]. Esses grupos, denominados cromóforos, funcionam como sensibilizadores fotoquímicos e absorvem a radiação UV, causando a fotodegradação. Outros cromóforos importantes nos processos de fotodegradação são as insaturações (ligações $-C=C-$) e os anéis aromáticos presentes em polímeros, como no poliestireno e nos poliésteres insaturados [99-101]. Esses grupos excitados se decompõem via reações fotoquímicas classificadas de reações do tipo Norrish I, II e III (Figura 15) [102]. Pela capacidade dos cromóforos incorporados nos polímeros absorverem mais luz UV que o polímero original, o processo de foto-oxidação tem característica auto acelerativa mais acentuada.

No mecanismo de reação Norrish do tipo I (Figura 15-a), a ligação entre um grupo carbonílico e um hidrogênio do carbono α -adjacente é rompida por cisão homolítica, gerando radicais livres. Caracteriza-se usualmente pela formação de monóxido de carbono (CO) [102]. No mecanismo de degradação segundo a reação do tipo Norrish II (Figura 15-b), ocorre formação de um intermediário cíclico de seis membros, com abstração de hidrogênio e formação de uma metil-cetona e uma olefina. Os radicais formados pela decomposição fotolítica dos hidroperóxidos são as espécies propagantes no processo [102]. Assim, poliolefinas oxidadas possuem hidroperóxidos em pequenas quantidades, uma vez que estes intermediários reagem muito rapidamente. Nas reações de fotodegradação tipo Norrish III (Figura 15-c), ocorre à cisão intramolecular não radicalar da ligação C – C adjacente à carbonila, envolvendo a transferência de um átomo de hidrogênio do carbono β , e conduzindo à formação de uma olefina e de um grupo aldeídico.

Figura 15. Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo Norrish I (a), Norrish II (b) e Norrish III (c).



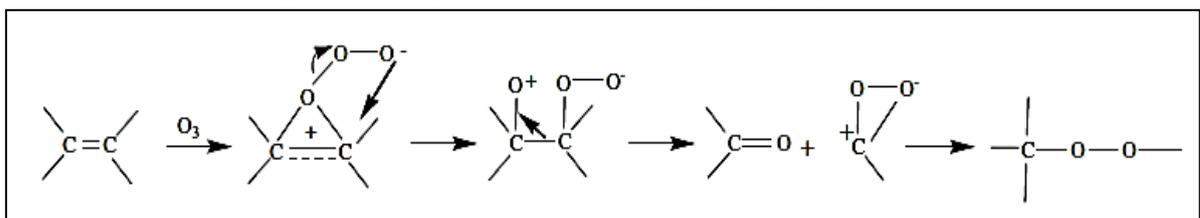


Fonte: Adaptado de Dalmolin, 2007 [102].

A presença de ozônio no ar, mesmo em pequenas concentrações, também acelera o envelhecimento dos materiais poliméricos [103]. Este processo em polímeros saturados é acompanhado pela formação intensiva de compostos oxigenados, por uma alteração na massa molecular e pela diminuição das propriedades mecânicas e elétricas das espécies [104]. A exposição de polímeros ao ozônio gera a formação rápida e consistente de uma variedade de carbonilas e produtos com carbonilas insaturadas baseados em ésteres alifáticos, cetonas, lactonas, assim como carbonilas aromáticas associadas com a fase de estireno. Isto segue por uma formação mais gradual de éter, hidroxila e grupos terminais vinílicos com o tempo e concentração [105, 106]. Essas reações do ozônio com polímeros ocorrem principalmente com cadeias contendo ligações C-C, anéis aromáticos ou ligações de hidrocarbonetos saturados [106].

O ozônio normalmente ataca a insaturação em polímeros insaturados e esta reação geralmente ocorre em três principais etapas (Figura 16) [107].

Figura 16. Esquema mostrando a degradação por ozônio.



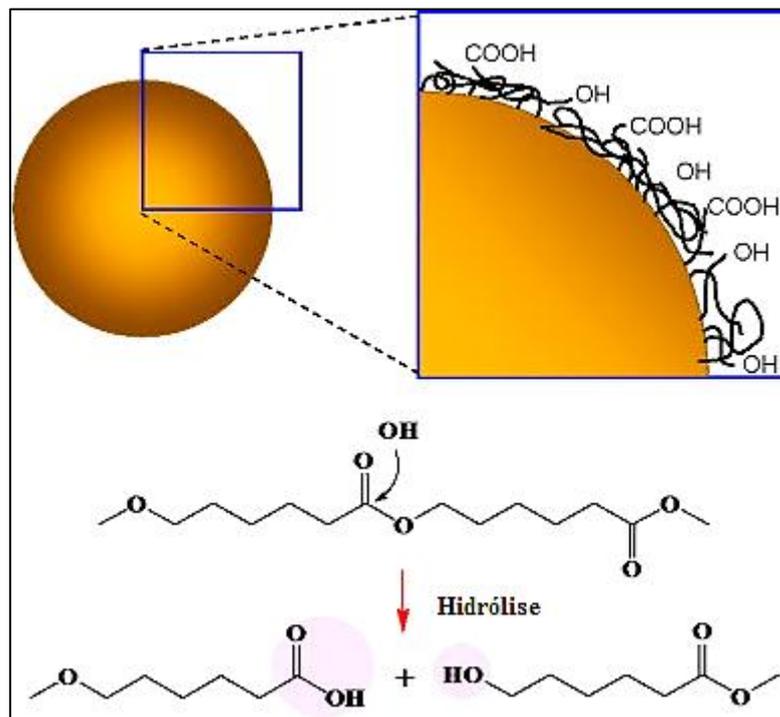
Fonte: Lucas *et al.*, 2008 [107].

O 1º passo é uma cicloadição de ozônio na ligação dupla da olefina para formar ozônio-olefina referida como ozônio primário que é uma espécie instável porque contém duas ligações muito fracas O-O. O 2º passo no mecanismo de ozonólise é a decomposição do ozônio primário em compostos de carbonila e um grupo óxido de carbonila. O óxido de carbonila é considerado o intermediário-chave na ligação C=C do mecanismo de ozonólise. O 3º passo no mecanismo de ozonólise é o destino do óxido de carbonila, que depende da sua origem, bem como no seu ambiente. O óxido de carbonila vira um oxianion nucleofílico atacando o átomo de carbono do grupo carbonila [107].

A transformação química é outro parâmetro importante na degradação abiótica. Poluentes atmosféricos e agroquímicos podem interagir com os polímeros mudando as propriedades macromoleculares [106]. Entre os produtos químicos que provocam a degradação dos materiais, o oxigênio é o mais poderoso. Sua forma atmosférica (O_2 ou O_3) ataca as ligações covalentes produzindo radicais livres.

A hidrólise é outra maneira através da qual os polímeros podem ser submetidos à degradação química [108]. A Figura 17 mostra um mecanismo de degradação hidrolítica em um polímero.

Figura 17. Esquema mostrando o mecanismo de hidrólise em um polímero.

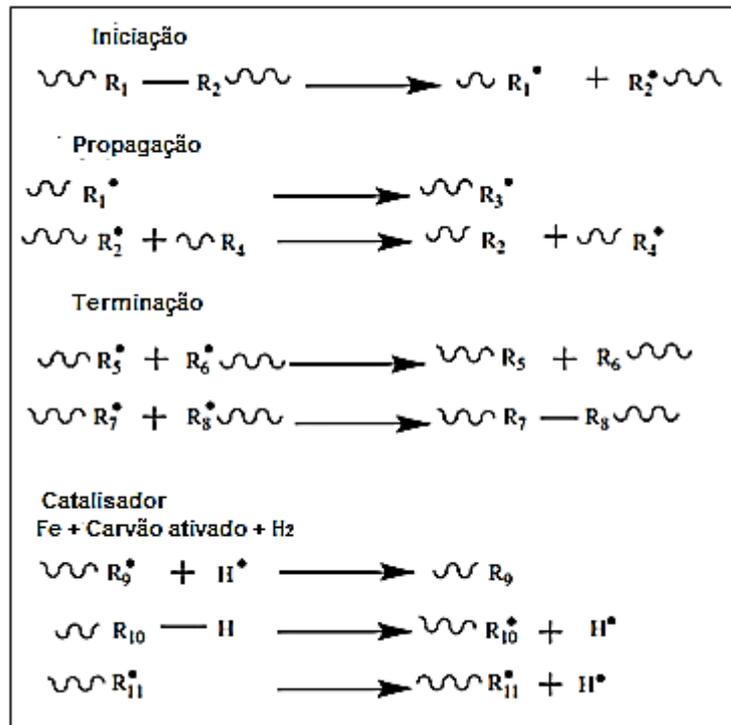


Fonte: Bikiaris, 2013 [108].

Para ser atacado por H_2O , o polímero deve conter ligações covalentes hidrolisáveis como grupos éster, éter, anidrido, carbamida (uréia), éster-amida e assim por diante [107]. A hidrólise é dependente de parâmetros como a atividade da água, a temperatura, pH e tempo. Estruturas moleculares bem organizadas (domínios cristalinos) impedem a difusão de O_2 e H_2O , limitando assim a degradação química [107]. Degradações oxidativas e hidrolíticas em um dado material são mais facilmente realizadas dentro de regiões moleculares desorganizadas (domínios amorfos) [108].

A transformação catalítica de resíduos poliméricos em hidrocarbonetos com maior valor comercial é um campo de grande interesse. Poliolefinas podem ser termicamente ou cataliticamente degradadas em gases e óleos. O maior interesse tem se designado para polímeros como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), que constituem uma parte importante da indústria e do lixo doméstico [83]. A adição de um catalisador não só melhora a qualidade dos produtos obtidos a partir da pirólise de resíduos de materiais plásticos, baixando a temperatura de decomposição, como também permite uma seletividade a determinados produtos obtidos. Os catalisadores ácidos sólidos, como as zeólitas, favorecem as reações de transferência de hidrogênio, devido à presença de muitos sítios ácidos [109]. O acesso das moléculas para os sítios ativos catalíticos é limitado pelo tamanho dos poros, bem como o crescimento de produtos finais dentro dos poros. Portanto, os catalisadores de zeólitas podem produzir uma seletividade de tamanho e forma molecular [109]. White *et al.* [109] investigaram a degradação catalítica de poliolefinas utilizando a termogravimetria como um método potencial para rastrear catalisadores e descobriram que a presença do catalisador levou à diminuição da energia de ativação aparente. Por degradação do polímero, diferentes tipos de catalisadores têm sido relatados na literatura, incluindo platina-cobalto (Pt-Co) e platina-molibdênio (Pt-Mo) suportado em sílica (SiO_2), catalisadores de zeólitas e de não-zeólitas, catalisadores de metais de transição (Cr, Ni, Mo, Co, Fe) suportados em alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), zeólitas e hidreto de zircônio [109]. Sekine e Fujimoto [110] propuseram um mecanismo de radicais livres para a degradação catalítica de PP utilizando Fe/catalisador de carvão ativado (Figura 18).

Figura 18. Etapas da degradação catalítica.



Fonte: Sekine e Fujimoto, 2003 [110].

Na etapa de iniciação, a cisão da ligação C-C da cadeia principal ocorre com aquecimento para produzir radicais de hidrocarbonetos. Na propagação, o radical hidrocarboneto decompõe-se para produzir hidrocarbonetos como propileno, seguido por β -cisão e a captação de radicais H de outros hidrocarbonetos para produzir um novo radical hidrocarboneto. Dismutação ou recombinação de dois radicais é a reação de terminação. Durante a degradação catalítica com Fe/carvão ativado (CA) em uma atmosfera de H₂, a hidrogenação de radicais hidrocarbonetos (olefinas) e da abstração do radical H do hidrocarboneto aumenta a taxa de degradação [110]. No entanto, com Fe/CA em uma atmosfera de H₂ os radicais são hidrogenados e, portanto, a recombinação pode ser suprimida. Conseqüentemente, a decomposição do produto sólido é promovida, incluindo pequenas moléculas poliméricas cujo diâmetro molecular é maior do que o tamanho dos poros dos catalisadores [110]. A degradação catalítica de resíduos plásticos mostra que quando estes polímeros são aquecidos acima de 380 °C, eles sofrem despolimerização e degradação por reações de quebra de cadeias e formação de radicais livres [107].

O termo “*stress cracking*” é em geral utilizado para descrever o fenômeno de fissuramento do produto decorrente do contato com determinados tipos de fluidos [111]. É um fenômeno ainda não completamente entendido, mas que acontece quando se tem a ação simultânea de um agente químico (líquido ou vapor) e tensão mecânica (externa ou interna), levando ao fissuramento no material. Tem sido uma das causas mais comuns de falha prematura em produtos plásticos, sendo responsável por aproximadamente 25% dos casos [112]. Tanto os polímeros amorfos quanto os cristalinos mostram susceptibilidade ao *stress cracking*, porém, na maioria das vezes, os polímeros amorfos mostram uma maior tendência a esse tipo de falha. A maior incidência de falha de polímeros amorfos ao *stress cracking* em relação aos semicristalinos é atribuída ao maior volume livre, facilitando a difusão do agente químico para as regiões intermoleculares [111, 112]. Muitas das falhas por *stress cracking* envolvem contato do produto com fluidos, como tintas, adesivos, agentes de limpeza, aerossóis, lubrificantes, óleos vegetais e até mesmo alimentos. O mecanismo de falha por *stress cracking* é baseado na suposição de que o fluido ativo, na presença de tensões mecânicas internas ou externas, penetra em algum defeito microscópico, plastificando localmente o polímero e acarretando a formação de *crazing* (microfibrilamento), com subsequente desenvolvimento de trincas que propagam até a fratura catastrófica [111, 112]. Uma importante diferenciação é quanto ao *stress cracking* e o ataque químico. Ambos podem apresentar as mesmas características visuais no produto danificado, mas o ataque químico envolve reações químicas entre o fluido e o polímero (podendo inclusive resultar em degradação molecular), enquanto que o *stress cracking* é um fenômeno considerado como meramente físico.

2.5.2. Métodos de Degradação Abiótica

2.5.2.1 Método de *intemperismo natural*:

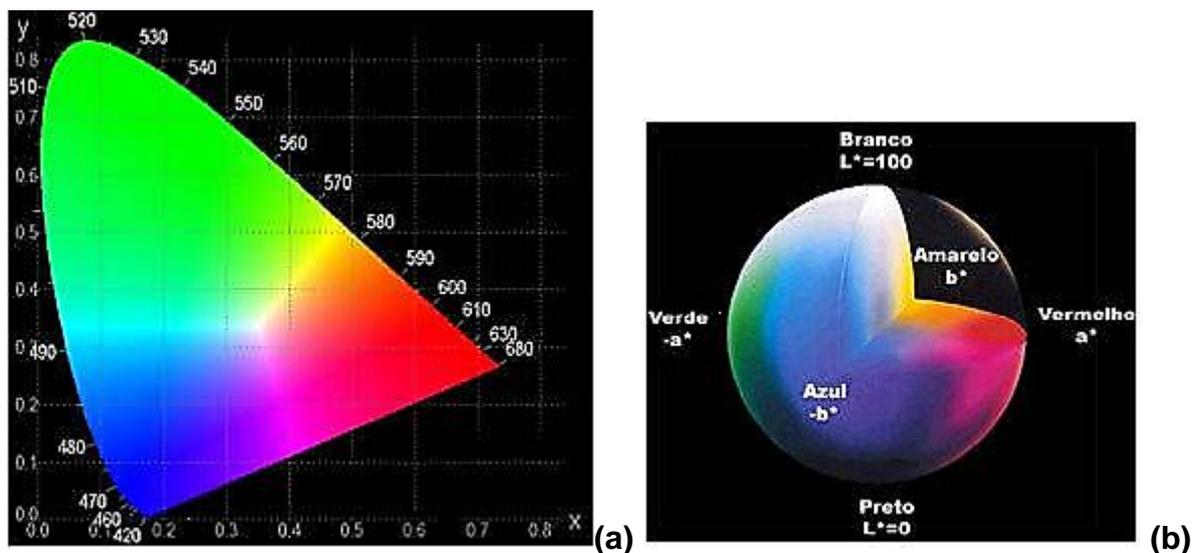
A exposição ao intemperismo natural pode ser realizada em amostras fixadas em suportes de teste, orientadas sobre condições padrão para expor o material ao espectro total de radiação para além da temperatura e da umidade do local [83]. A fim de observar o envelhecimento do material, caracteriza-se em relação a propriedades físicas, mecânicas, térmicas e características visíveis, como modificações superficiais como formação de fissuras, escamação, e mudanças na

cor [113]. As alterações nos materiais poliméricos após a exposição podem ser caracterizadas com espectroscopia de FTIR e espectroscopia ultravioleta/visível (UV/vis), análises morfológicas e através da massa molar dos materiais [114].

2.5.2.1.1 Análise da superfície e massa molar após a degradação

As mudanças na cor dos materiais poliméricos é um dos indicativos de degradação após a exposição abiótica. O Diagrama de Cromaticidade do sistema CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) (Figura 19) mostra os limites de todas as cores visíveis que representam as combinações de cores monocromáticas do espectro [115]. O espaço CIELAB é composto por três eixos. O vertical, que representa a luminosidade variando do nível zero (preto) a 100 (branco). O eixo "a" varia de +a (vermelho) até -a (verde), e o eixo "b" indo de +b (amarelo) ao -b (azul).

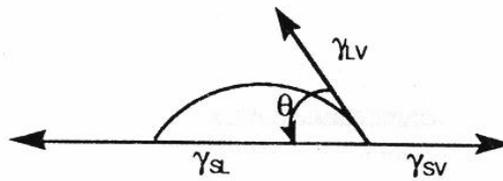
Figura 19. Diagrama de Cromaticidade da CIE (a) e espaço CIELAB (b).



Fonte: Bertolini, 2010 [115].

A medida do ângulo de contato e a determinação da energia de superfície é outro parâmetro que pode ser avaliado durante a degradação abiótica dos polímeros. Quando um líquido não molha completamente a superfície de um sólido, forma-se um ângulo θ , o ângulo de contato com a superfície. Assim, medidas de ângulo de contato com água são indicativas da modificação de superfície [116, 117]. A Figura 20 apresenta uma ilustração da equação de Young.

Figura 20. Esquema representativo entre as tensões superficiais e o ângulo (θ) entre uma gota e a superfície.



Fonte: Ulman, 1991 [116].

Onde:

γ_{LV} = interface líquido-vapor

γ_{SV} = interface sólido-vapor

γ_{SL} = interface sólido-líquido

O ângulo de uma gota sobre uma superfície sólida é resultado do balanço entre forças coesivas no líquido e forças adesivas entre o sólido e o líquido [116].

A molhabilidade de uma superfície sólida é, portanto, caracterizada em termos dos ângulos de contato e, conseqüentemente, em adesões relativas entre sólido-líquido e do líquido para com ele mesmo. Mais especificamente, a medida de ângulo de contato com água é um método quantitativo de medição da polaridade de uma superfície sólida. Admite-se que uma superfície sólida está completamente molhada quando $\theta = 0^\circ$ e, que um líquido não molha esta superfície quando $\theta > 90^\circ$. Deve-se notar que geralmente, superfícies com ângulos de contato maiores de 60° são caracterizadas como hidrofóbicas [117].

Assim, os ângulos de contato de líquidos com superfícies poliméricas são utilizados para determinar a molhabilidade destes sólidos a partir do cálculo de suas tensões superficiais, utilizando-se líquidos polares e não polares conhecidos para esta medição [118].

De acordo com Wu [119], este método que é conhecido como da media harmônica, pode ser aplicado com sucesso no caso da interação entre um polímero e um líquido qualquer. Usando dois líquidos com γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidos, pode ser determinado γ_S^d e γ_S^p pelo princípio das medidas do ângulo de contato, usando a equação 1.

$$\gamma_{LV} (\cos \theta + 1) = \frac{4 (\gamma_S^d - \gamma_{LV}^d)}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4 (\gamma_S^p - \gamma_{LV}^p)}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \quad (1)$$

Onde: γ_{LV} = tensão superficial do líquido, γ_S^d = componente dispersa da superfície sólida, γ_{LV}^d = componente dispersa da superfície líquida, γ_S^p = componente não dispersa (ou polar) da superfície sólida, γ_{LV}^p = componente não dispersa (ou polar) da superfície líquida.

Normalmente utiliza-se a água como solvente polar e o diiodometano como apolar. A motivação para o uso de tais solventes se deve ao fato da natureza contrária entre eles: enquanto que a água considerada solvente universal (barata e de fácil obtenção), possuindo elevada energia de superfície da componente polar (51 dinas/cm²), o solvente diiodometano é altamente apolar, possuindo a energia de superfície da componente polar de 2,30 dinas/cm². Logo, a determinação da energia de superfície dos materiais se dá por uma associação entre um líquido de natureza polar e outro de natureza apolar, segundo Pinto [120].

Os valores obtidos nos ensaios de ângulo de contato foram utilizados para calcular a energia de superfície das amostras conforme a equação 2:

$$\gamma_t = \gamma^p + \gamma^d \quad (2)$$

Onde γ_t é a energia total de superfície; γ^p e γ^d são as componentes polar e dispersa da energia de superfície, respectivamente [121].

Para avaliação da superfície, contaminantes e degradação das amostras, é utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, utilizando o acessório ATR (FTIR-ATR). A espectroscopia de infravermelho (FTIR) é muito versátil para acompanhar modificações químicas em um material polimérico. Esse método detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto que está sendo analisado, e fornece informações sobre as interações entre os grupos químicos [122]. É uma técnica também muito frequentemente utilizada para caracterizar fibras lignocelulósicas através de algumas bandas características de seus constituintes [122].

O índice de carbonila (COi) é um parâmetro muito utilizado para medir a extensão da degradação do PP [123]. As reações de oxidação ocorridas durante a degradação levam à formação de hidroperóxidos e grupos carbonílicos, como cetonas. Essa oxidação pode ser monitorada então através do índice de carbonila (COi). Vários picos de absorção em 840, 974, 1450 e 2720 cm⁻¹ são usados como

referência [123, 124] e neste trabalho foi escolhido o pico em 1450 cm^{-1} , pois ele não varia em função do tempo de envelhecimento.

A massa molar viscosimétrica também pode ser determinada para avaliar a degradação. Para realizar a medida de viscosidade intrínseca de um polímero, considerando a solução diluída, o polímero está dissolvido em um bom solvente, com uma concentração conhecida e bastante diluído, conforme ASTM D2857-95 [125]. Nessa técnica, mede-se o tempo necessário para a solução polimérica escoar entre os meniscos de um capilar a temperatura constante. O escoamento da solução depende da velocidade de cisalhamento da solução. Quanto maior a velocidade de cisalhamento, menor é o tempo de escoamento e menor é a viscosidade do polímero. Assim o tempo de medida e a viscosidade do polímero são diretamente proporcionais [125].

Primeiramente se determina a viscosidade específica (η_{sp}), e para a estimativa da viscosidade intrínseca utiliza-se a equação de Huggins, conforme a equação 3.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (3)$$

Onde, η_{sp} é a viscosidade específica; (η_{sp}/c) é a viscosidade específica reduzida; K é a constante válida para cada polímero; $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca e C é a concentração (g/dL).

A viscosidade intrínseca da solução $[\eta]$, é determinada através do gráfico de (η_{sp}/c) em função da concentração (c) (g/dL) das soluções das amostras, por extrapolação da reta obtida por regressão linear quando $c=0$, de acordo com a equação de Huggins.

Para a determinação da massa molecular viscosimétrica média M_v das amostras, utilizou-se a equação empírica de Mark-Houwink-Sakurada, que relaciona a viscosidade intrínseca à massa molecular média viscosimétrica do polímero, conforme apresentado na equação 4.

$$[\eta] = k \cdot M_v^a \quad (4)$$

Onde, $[\eta]$ é a estimativa da viscosidade intrínseca da amostra obtida; k e a são as constantes para o sistema polímero-solvente, citados na literatura [86], na

qual $k = 11 \times 10^{-5} \text{g/ml}$ e $a = 0,80$ para o polipropileno em um sistema solvente constituído de decalina, à temperatura de 135°C .

2.5.2.2. Método do Intemperismo artificial/teste de laboratório:

Os testes em laboratório envolvem o uso de câmaras ambientais e fontes de luz artificial a fim de reproduzir condições externas com um tempo de ensaio muito reduzido sob as condições altamente controladas. O teste em laboratório pode avaliar rapidamente a estabilidade relativa de polímeros, mas tem a grande desvantagem que quanto mais rápido o teste menor é a correlação com o comportamento real em campo [83, 107].

2.5.2.3. Teste de exposição ao ozônio:

A amostra do polímero pode ser exposta em uma câmara de ozônio a 40°C em atmosfera de 50, 100 e 200 ppm (partes por milhão) de ozônio no ar. Antes da exposição à atmosfera de ozônio as amostras são sujeitas a uma deformação de 20% e mantido assim por 72 horas na ausência de luz. As amostras que apresentarem em termos gerais qualquer formação de fissuras, mínima ou mesmo superficial, durante o ensaio de ataque do ozônio são denominados “amostras não resistentes ao ozônio” e aqueles que não apresentam qualquer formação de fissuras são denominadas “amostras resistentes ao ozônio”. As amostras podem ser analisadas com FTIR para avaliar a formação de novos radicais funcionais na amostra [83, 114].

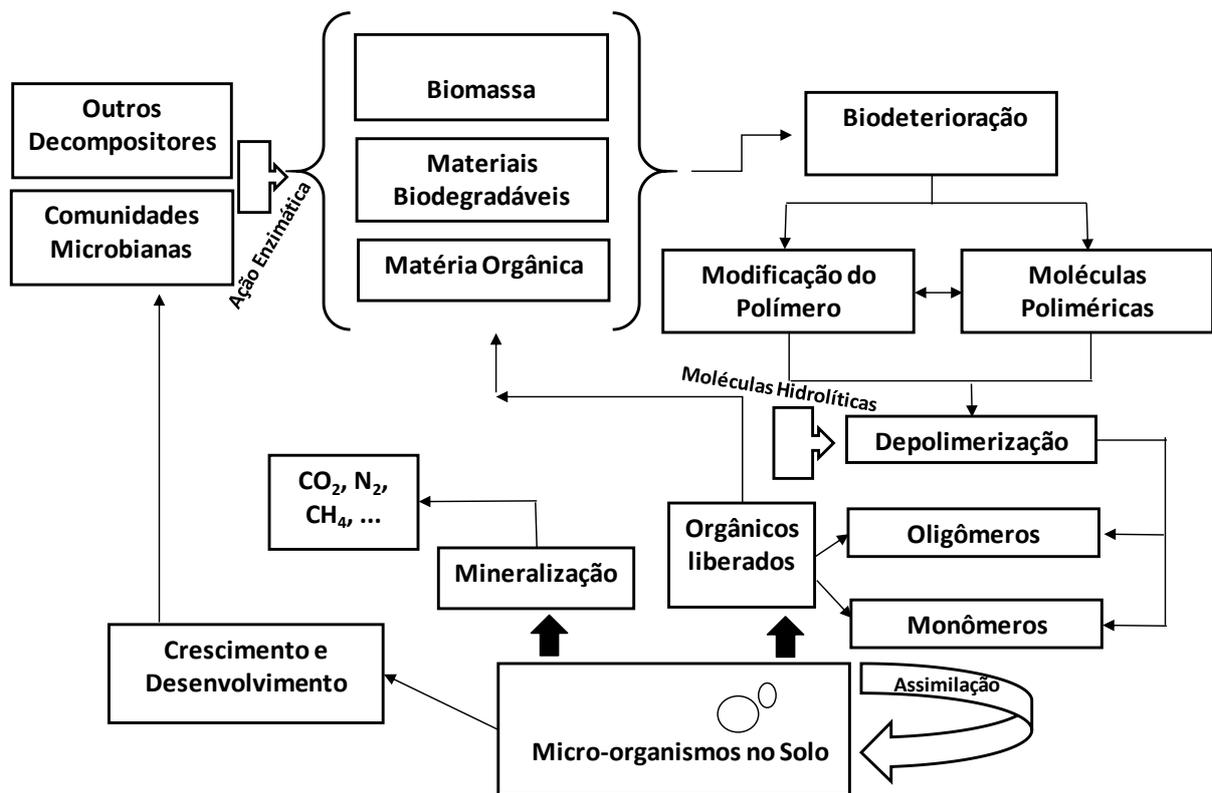
2.6 DEGRADAÇÃO BIÓTICA OU BIODEGRADAÇÃO

A biodegradação é uma transformação bioquímica de compostos na mineralização por micro-organismos. A mineralização de compostos orgânicos produz CO_2 e água sob as condições aeróbicas, e metano e CO_2 em condições anaeróbicas. Hidrólise abiótica, foto-oxidação e desintegração física de polímeros podem aumentar a biodegradação dos polímeros, aumentando a sua área superficial por colonização microbiana ou através da redução da massa molecular [83].

De acordo com a norma ASTM D-5988-12 [126], a biodegradação é definida como um processo que é capaz de decompor materiais em CO_2 , metano, água,

compostos inorgânicos, de biomassa ou em que o mecanismo predominante é a ação enzimática de micro-organismos. Biodegradabilidade também é definida como a tendência de um material em sofrer desagregação em suas moléculas constituintes por processos naturais (digestão microbiana). Os metabólitos liberados por degradação também devem ser não tóxicos para o ambiente e redistribuída através de ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre. A degradação biológica é de natureza química, mas a fonte dos produtos químicos que atacam é de micro-organismos. Estes produtos químicos são de natureza catalítica, por exemplo, enzimas. A suscetibilidade dos polímeros ao ataque microbiano geralmente depende da disponibilidade da enzima e da disponibilidade de um sítio no polímero para a especificidade do ataque da enzima. [83]. A biodegradação de materiais poliméricos inclui várias etapas e o processo pode parar em cada fase (Figura 21) [107].

Figura 21. Fluxograma de biodegradação de polímeros.



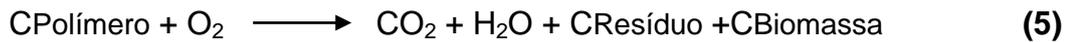
Fonte: Adaptado de Lucas *et al.*, 2008 [107].

A biodegradação pode ocorrer em diferentes níveis estruturais: macromolecular, molecular, microscópico e macroscópico dependendo do mecanismo [127].

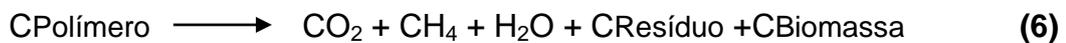
2.6.1 Tipos de biodegradação

A biodegradação pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio, biodegradação aeróbica e anaeróbica respectivamente. Estes processos são representados pelas reações 5 e 6 [128].

Biodegradação Aeróbica:

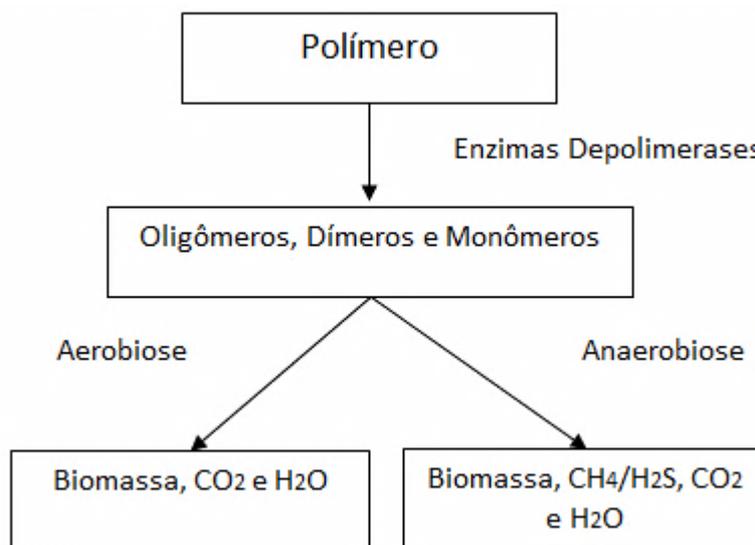


Biodegradação Anaeróbica:



Quando os produtos resultantes da degradação biótica são compostos inorgânicos como dióxido de carbono, água e metano, a degradação é chamada mineralização. Quanto maior a similaridade da estrutura polimérica com substâncias naturais, como polissacarídeos e poliésteres, mais facilmente ela será degradada e mineralizada [128]. Um diagrama esquemático mostrando o processo de formação de fragmentos poliméricos de tamanho reduzido está mostrado na Figura 22.

Figura 22. Diagrama esquemático da degradação de polímeros em meio aeróbico e anaeróbico.



Fonte: Adaptado de Dalmolin, 2007 [102].

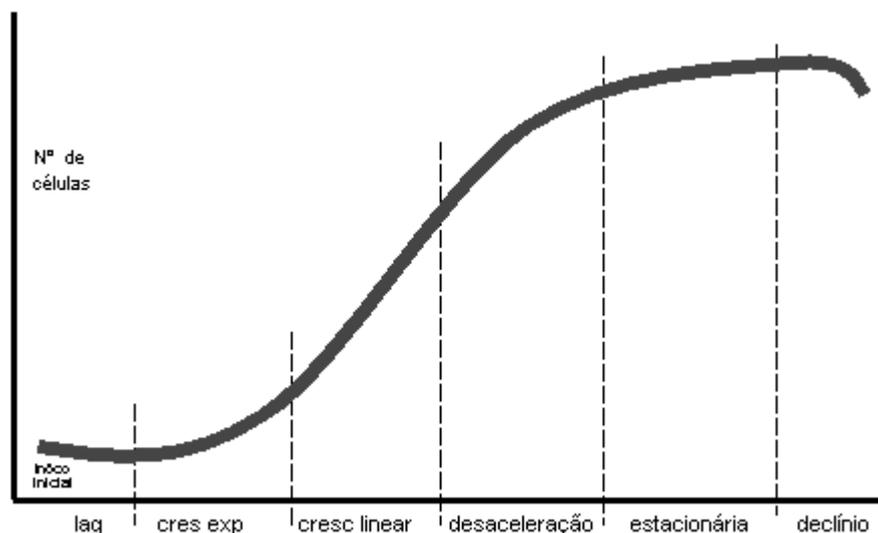
Condições naturais incluem ambientes com oxigênio ou falta desse elemento, denominados, respectivamente, de aeróbicos e anaeróbicos [129]. No primeiro caso, os produtos gerados incluem dióxido de carbono, água e biomassa. No segundo caso, a decomposição do polímero gera, além dos produtos anteriores, metano e ácidos orgânicos e inorgânicos. A mineralização total do substrato polimérico é raramente atingida, razão pela qual o mesmo transformado em biomassa, húmus e outras moléculas orgânicas [129, 130].

Quando existe oxigênio disponível no meio, os micro-organismos aeróbicos são atuantes, e o aproveitamento de energia do substrato é bem maior. Neste caso o processo suporta uma população de micro-organismos superior ao processo anaeróbico [130].

2.6.2 Degradação microbiana - biodeterioração

Dois tipos de micro-organismos, as bactérias e os fungos, têm particular interesse na biodegradação de polímeros naturais e sintéticos [130]. Como os micro-organismos têm dimensões reduzidas, são estudados como população e não individualmente. O crescimento celular gera um aumento de massa e de tamanho da população, seguido de divisão celular. O crescimento e a reprodução de micro-organismos, à medida que utilizam alimento (substrato) disponível, podem ser representados graficamente por meio da curva do crescimento (Figura 23) [131].

Figura 23. Crescimento microbiano ao longo do tempo.



Fonte: Adaptado de Chaves, 2004 [132].

Nesta a concentração do substrato e o logaritmo de número de células encontram-se no eixo das ordenadas, e o tempo no eixo das abscissas [132].

De acordo com a fonte de carbono utilizada em seu metabolismo, produção de energia e síntese de matéria orgânica, os micro-organismos podem ser classificados em autótrofos (utilizam o dióxido de carbono como fonte de carbono) ou heterótrofos (utilizam a matéria orgânica como fonte de carbono) [133].

As bactérias são organismos unicelulares, relativamente simples e muito pequenos, cujo material genético não está envolto por uma membrana nuclear especial; por essa razão são denominadas de procariotos. Os fungos são eucariotos, organismos cujas células possuem um núcleo definido, circundado por um envelope especial chamado membrana nuclear [133].

Os fungos são micro-organismos de particular importância na degradação dos materiais. Apresentam um conjunto de características próprias que permitem sua diferenciação das plantas: não sintetizam clorofila, não têm celulose em sua parede celular (exceto alguns fungos aquáticos) e não armazenam amido como substância de reserva [133].

Os fungos produzem enzimas como lipases, invertases, lactases, proteinases, amilases, etc., que hidrolisam substratos para suprimirem-se de materiais nutrientes. Suas ações resultam de processos aeróbios. O pH mais favorável para seu desenvolvimento está entre 5 e 7. Seu crescimento é mais lento que o das bactérias, e suas culturas precisam, em média, de 7 a 15 dias ou mais de incubação [134].

A biodeterioração é a degradação na superfície que modifica as propriedades mecânicas, físicas e químicas de um dado material. É principalmente o resultado da atividade do crescimento de micro-organismos na superfície ou no interior de um material. A biodeterioração dos polímeros é causada por micro-organismos que colonizam sua superfície formando biofilmes. [134].

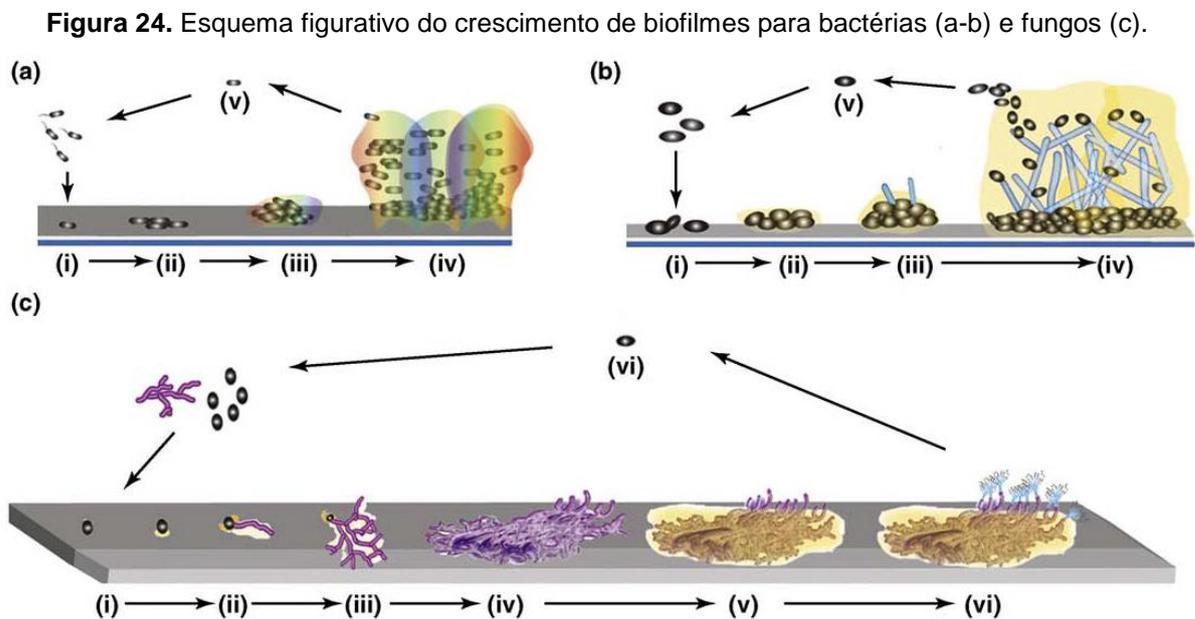
2.6.2.1 Biofilmes

Os biofilmes são complexos ecossistemas microbianos que podem ser formados por populações desenvolvidas a partir de uma única ou de múltiplas espécies, podendo ser encontrados em uma variedade de superfícies bióticas e/ou abióticas [135].

Geralmente, a dinâmica de formação de um biofilme ocorre em etapas distintas. Inicialmente temos os organismos denominados colonizadores primários, que aderem-se a uma superfície, geralmente contendo proteínas ou outros compostos orgânicos. As células aderidas passam a se desenvolver, originando microcolônias que sintetizam uma matriz exopolissacarídica (EPS), que passam a atuar como substrato para a aderência de micro-organismos denominados colonizadores secundários. Estes colonizadores secundários podem se aderir diretamente aos primários, ou promoverem a formação de coagregados com outros micro-organismos e então se aderirem aos primários. [135].

A acumulação de biofilme em superfícies é um fenômeno natural que acontece no meio e resulta de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem simultaneamente [136].

Os principais estágios da formação de um biofilme são a adesão, seu crescimento e a dispersão no meio [137]. Na Figura 24 estão esquematizadas mais detalhadamente as diferentes etapas de formação de biofilme para bactérias e fungos.



Fonte: Adaptado de Doggett, 2000 [137] e Gorbushina, 2004 [138].

Em bactérias (a) e (b), cinco estágios são geralmente definidos: (i) adsorção, (ii) adesão, (iii) formação de uma microcolônia, (iv) biofilme maduro, e (v) a dispersão [137, 138].

Em fungos (c) inclui as seguintes etapas: (i) adsorção, (ii) a ligação ativa, (iii) microcolônia I (monocamada), (iv) microcolônia II (desenvolvimento micelial, hifas de camadas, a agregação das hifas), (v) desenvolvimento do biofilme maduro, e (vi) a dispersão ou fase planctônica [137,138].

A formação de um biofilme é regulada por mecanismos de *quorum-sensing*, formas de comunicação entre célula-célula de micro-organismos da mesma espécie ou entre espécies diferentes [137]. Este sistema de comunicação permite aos micro-organismos modular o seu comportamento, alterando a sua expressão genética [137, 138]. A capacidade de enviar, receber e processar informação permite aos organismos unicelulares agirem como entidades multicelulares, aumentando as suas probabilidades de sobrevivência em ambientes complexos [139-141].

A estrutura final e a composição do biofilme são determinadas pelas características do ambiente onde foi desenvolvido. Propriedades como o tipo de micro-organismo, o ambiente hidrodinâmico, o pH, a temperatura, a força iônica do meio, tipo e rugosidade da superfície, a disponibilidade de nutrientes, de íons (como cálcio, magnésio ou zinco), de CO₂, e de agentes antimicrobianos são consideradas importantes na formação do biofilme [142, 143].

Os biofilmes são entidades dinâmicas, embora fisicamente imobilizadas. Estas alterações fazem com que cada biofilme seja único, de acordo com os micro-organismos presentes. Neste sentido, ao longo do tempo sua composição microbiana geralmente sofre alterações significativas. A evolução de um biofilme é um processo natural, que ocorre segundo um padrão sigmoidal [144].

2.6.2.2 Composição dos biofilmes

Os biofilmes são tipicamente constituídos por água, micro-organismos e substâncias poliméricas extracelulares, vulgarmente designadas por EPS (Extracellular Polymeric Substances) [145]. Os biofilmes não são necessariamente uniformes, podendo englobar partículas sólidas (argilas, areias, produtos de corrosão e partículas orgânicas) provenientes do meio onde estão imersos [132, 135].

A composição química das EPS que constituem a matriz é muito complexa e heterogênea, sendo maioritariamente composta por polissacarídeos. No entanto, a matriz polimérica pode também ser constituída por proteínas, ácidos nucleicos,

lípidios, substâncias húmicas e heteropolímeros, tais como glicoproteínas [132, 138]. A matriz polimérica é responsável pela morfologia, estrutura, coesão e integridade funcional dos biofilmes. A sua composição determina a maioria das propriedades físico-químicas e biológicas, bem como a homeostasia dos biofilmes [138].

2.6.3 Biofragmentação e assimilação

A biofragmentação é um fenômeno lítico necessário para o fenômeno subsequente chamado de assimilação. Os micro-organismos usam diferentes modos de operação para atacar os polímeros. Eles secretam enzimas específicas ou geram radicais livres. As enzimas são proteínas catalíticas que diminuem o nível de energia de ativação das moléculas que favorecem as reações químicas [146]. Estas proteínas têm uma grande diversidade e notável especificidade, mas elas são facilmente afetadas por calor, radiação, agentes tensoativos, etc [107, 146]. As endopeptidases e endoesterases realizam ação catalítica ao longo da cadeia polimérica enquanto as exoenzimas catalisam reações principalmente nas extremidades. As enzimas são estabilizadas e sua atividade catalítica é muitas vezes aumentada. Além disso, elas também são protegidas contra ataques autocatalíticos (em especial proteases) [135]. A atividade de enzimas liberadas pode continuar mesmo se as células estiverem mortas. A biofragmentação está principalmente ligada às enzimas que pertencem à classe de oxidoreductases e hidrolases. Celulases, amilases e cutinases são sintetizadas por micro-organismos do solo para hidrolisar polímeros naturais abundantes (por exemplo, celulose, amido e cutina).

A assimilação é o acontecimento na qual há uma verdadeira integração dos átomos de fragmentos de materiais poliméricos dentro das células microbianas [83, 107]. Esta integração traz para os micro-organismos as fontes de energia necessárias, os elétrons e os elementos (ou seja, carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo, e assim por diante), para a formação da estrutura da célula [107]. A assimilação permite aos micro-organismos crescerem e se reproduzirem enquanto consomem os nutrientes do substrato (por exemplo, materiais poliméricos provenientes do meio ambiente) [107, 147]. Naturalmente, moléculas assimiladas podem ser o resultado de (bio) deterioração anterior ou (bio) fragmentação. Os monômeros que cercam as células microbianas devem passar através das

membranas celulares para serem assimilados. Alguns monômeros podem ser facilmente trazidos para dentro das células graças a transportadores específicos de membrana [148]. Outras moléculas, para o qual as membranas são impermeáveis, não são assimiladas, mas podem submeter-se a reações de biotransformação formando produtos que podem ser assimilados ou não [148-158].

Dependendo da capacidade microbiana para crescer em condições aeróbicas ou anaeróbicas, existem três vias essenciais para produzir energia a fim de manter a atividade celular, estrutura e reprodução: respiração aeróbica, respiração anaeróbica e fermentação [152].

Respiração aeróbica: esses micro-organismos precisam de substratos que são oxidados dentro da célula. Primeiramente, os caminhos catabólicos básicos (por exemplo, glicólise, β -oxidação, reações de aminoácidos, catabolismo de purina e pirimidina) produzem uma quantidade limitada de energia. Em segundo lugar, mais energia é então produzida pela fosforilação oxidativa realizada pelos sistemas de transporte de elétrons que reduzem o oxigênio da água [152].

Respiração anaeróbica: muitos micro-organismos são incapazes de utilizar oxigênio como receptor de elétrons final. No entanto, eles podem realizar por oxidação completa o transporte de elétrons nas membranas. Eles utilizam outros receptores de elétrons que não sejam o oxigênio (por exemplo, NO^{3-} , SO_4^{2-} , S, CO_2 , Fe^{3+} e fumarato). O resultado é também a síntese de grandes quantidades de moléculas de ATP ao invés de uma oxidação incompleta [151-153].

Fermentação: em alguns micro-organismos existe a falta de elétrons transportadores. Eles são inaptos para uso de oxigênio ou outra molécula mineral exógena como receptores finais de elétrons. A fermentação, um caminho incompleto de oxidação, é a sua única possibilidade de produzir energia. As moléculas orgânicas endógenas sintetizadas pela própria célula são utilizadas como receptores de elétrons finais. Os produtos da fermentação podem ser minerais ou moléculas orgânicas excretadas para o ambiente (por exemplo, CO_2 , etanol, lactato, acetato e butanodiol) [107].

Frequentemente, estas moléculas podem ser utilizadas como fontes de carbono de outros organismos, desde que eles possuam ainda um poder de redução. Geralmente, as moléculas de minerais liberados por micro-organismos não representam risco de ecotoxicidade, desde que se sigam os ciclos de

biogeoquímica. Em caso contrário, as moléculas orgânicas microbianas excretadas ou transformadas podem apresentar riscos tóxicos em algumas condições e em diferentes níveis [107, 152].

2.7 DEGRADAÇÃO DA MADEIRA

A madeira é um material renovável e importante, mas pode ser deteriorada por agentes biológicos, por reações químicas e outros agentes, que causam prejuízos a ambos, produtores e consumidores, tanto no que se refere ao material como na mão-de-obra para substituí-lo [70, 153].

A deterioração e/ou degradação de materiais de origem renovável é necessária e essencial no balanço natural para a continuidade do reaparecimento destes mesmos materiais no futuro, pois exige a disponibilidade de elementos simples como o carbono, oxigênio e hidrogênio na sua composição: enquanto o dióxido de carbono retorna para o ar com a deterioração de produtos, a água, sais minerais e outros elementos retornam para o solo e tornam-se novamente disponíveis para o surgimento/desenvolvimento de novas plantas, animais ou outros produtos [153].

2.7.1 Principais agentes deterioradores da madeira

Normalmente, em cada ambiente que a madeira é utilizada (nicho ecológico), ocorre uma combinação de organismos que podem atacá-la simultaneamente. Contudo, embora eles dificilmente ocorram de forma isolada neste material, para melhor compreendê-los há necessidade de analisá-los desta forma, para cada tipo de agente em particular [154].

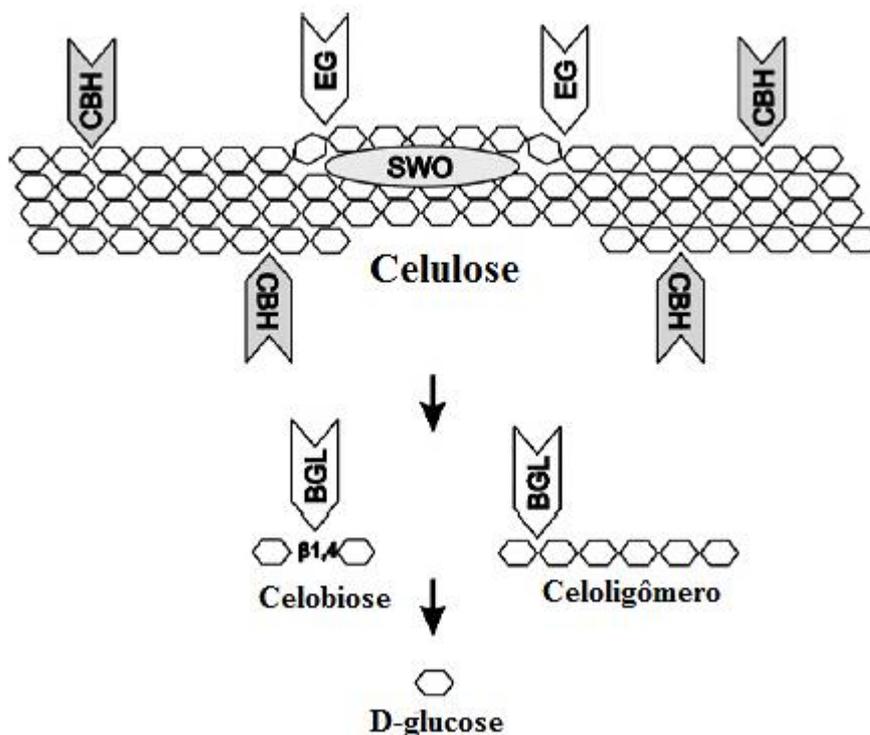
As bactérias atacam a madeira no estado úmido. Esta condição pode ser possível quando a madeira é recém-cortada, ainda na forma de tora, está úmida na forma de peças ou lâminas após o processamento industrial primário, está submersa em água ou, por alguma razão, venha a readquirir umidade [155]. O ataque por bactérias é feito de forma lenta, inicialmente com a utilização dos materiais de reserva existentes nas células parenquimáticas que formam o tecido radial e, posteriormente, nas paredes celulares deste tecido e de tecidos vizinhos formados por traqueóides, fibras e vasos [155]. Como resultado do ataque de bactérias, com predominância nas células radiais e tecidos vizinhos, estes são consumidos criando

uma perfuração na madeira no sentido perpendicular à grã e a madeira se torna mais higroscópica. A este tipo de dano, denomina-se “perfuração radial” [156].

A alteração da higroscopicidade da madeira é normalmente indesejada, pois geralmente é responsável por problemas durante a sua secagem e na sua utilização: Embora a secagem natural seja favorecida pela existência das perfurações radiais produzidas pelas bactérias, qualquer precipitação pluviométrica rápida a tornará úmida novamente, com rapidez, estendendo o tempo total de secagem e de susceptibilidade ao ataque deste material por outros agentes xilófagos, adaptados à madeira no estado úmido [157].

As enzimas são catalisadores das reações que ocorrem nos sistemas biológicos; elas possuem uma eficiência catalítica extraordinária, que é muito maior comparada aos catalisadores químicos. Elas atacam principalmente a pectina, a celulose e a lignina da madeira. Além do ataque enzimático, os micro-organismos podem produzir substâncias que inibam (mais usual) ou favoreçam o desenvolvimento de outros agentes, como por exemplo, a produção de produtos antibióticos ou a fixação de nitrogênio na madeira [158]. A Figura 25 mostra um esquema da degradação enzimática da celulose em fibras vegetais.

Figura 25. Esquema da degradação enzimática da celulose.

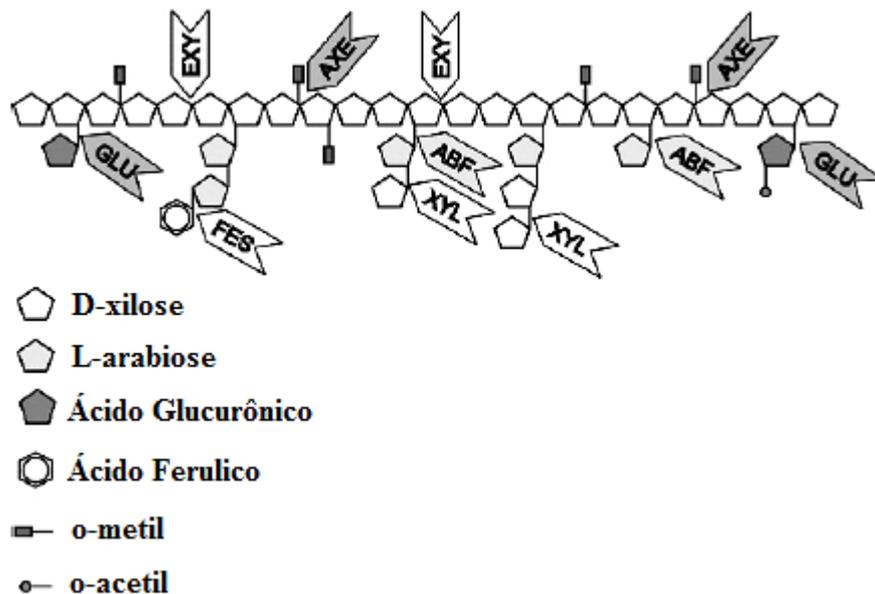


Fonte: Teeri, 1997 [159].

Diferentes celobiohidrolases (CBH) atuam na redução ou na extremidade não redutora da cadeia. Endoglicanases (EG) hidrolisam ligações glicosídicas internas, proporcionando assim sítios adicionais para as CBHs. Finalmente, oligômeros menores e o dímero celobiose são clivados por β -glucosidases (BGL) em d-glicose. Ocorre a degradação enzimática da celulose por disruptura da estrutura microfibrilar [159].

Na degradação enzimática de hemiceluloses, a principal cadeia de xilana é degradada pela endo-1,4- β -xilanasas (EXY). As enzimas necessárias para a remoção dos grupos laterais são β -xilosidase (XYL), α -glucuronidase (xilana- α -1,2-glucuronosidase, GLU), esterase feruloil (FES), acetil esterase xilano (AXE) e α -l-arabinofuranosidase (arabinoxilano arabinofuranohidrolase, ABF). A Figura 26 mostra um esquema de degradação enzimática das hemiceluloses [160].

Figura 26. Esquema da degradação enzimática das hemiceluloses.



Fonte: Eriksson *et al.*, 1990 [160].

Os fungos são os agentes biológicos que atacam a madeira em maiores proporções, secretam enzimas e se desenvolvem com rapidez, ocorrem em praticamente quase todos os nichos ecológicos onde ela é utilizada [161]. O mesmo não acontece com outros tipos de agentes xilófagos, por necessitarem condições mais específicas para a utilização da madeira ou de seus constituintes como fonte de alimento [162].

Grande parte dos estudos de resistência da madeira ao ataque de fungos apodrecedores em laboratório tem mantido o foco, apenas, nos estágios finais de deterioração [162, 163]. No entanto, o conhecimento do comportamento das propriedades tecnológicas da madeira nos estágios iniciais e intermediários de deterioração tem relevante importância para que haja um controle mais efetivo sobre os possíveis danos causados por esses micro-organismos.

Usualmente as condições climáticas mais quentes são as mais favoráveis para o desenvolvimento de fungos. Por tal razão toras cortadas em florestas tropicais frequentemente se tornam infectadas rapidamente por fungos, antes de chegarem a ser processadas pela indústria primária [164].

Contudo, durante períodos frios e principalmente em países de clima temperado, o mesmo não acontece, possibilitando maior flexibilidade à indústria em termos de necessidade do controle da biodeterioração da madeira por estes agentes [165].

2.7.2. Fungos apodrecedores

Uma das principais propriedades das madeiras é a sua maior ou menor suscetibilidade em ser atacada por organismos xilófagos. Dentre estes, destacam-se os fungos apodrecedores [164].

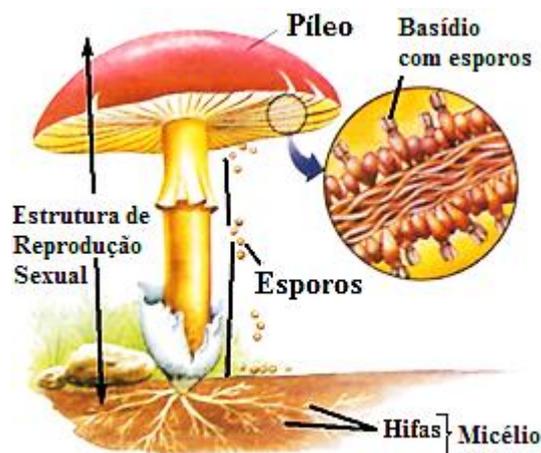
As madeiras que apresentam elevada durabilidade natural a esses organismos podem ser destacadas por um alto grau de nobreza, conferindo-lhes um amplo espectro de utilização e, conseqüentemente, tornando-as mais valorizadas no mercado. Sabe-se que o grau de resistência aos agentes biológicos é muito variável entre as madeiras, sendo um grande número destas caracterizadas por apresentarem elevada resistência ao ataque de insetos e de fungos apodrecedores [164, 165].

Com relação ao apodrecimento causado pela atuação de enzimas produzidas pelos fungos, Oliveira *et al.* [166, 167] afirmou que estas são produzidas a partir de vários biocatalisadores, em que cada uma dessas substâncias desenvolve funções específicas, como a aceleração ou controle das reações bioquímicas. Esses biocatalisadores são macromoléculas de proteínas com estrutura molecular definida, contendo um centro ativo [165, 166]. A hifa secreta enzimas destruidoras de celulose, quebrando a estrutura cristalina por expansão intermolecular, resultando

na clivagem de algumas ligações de hidrogênio e covalentes. Várias outras enzimas agem também sinergisticamente, quebrando e degradando a celulose não cristalizada em cadeias oligoméricas mais curtas e em unidades de celobiose (duas unidades de anidroglicose), chegando, finalmente, a simples monômeros de glicose, que podem ser digeridos pelas hifas [165-167]. Pode-se afirmar que a quebra enzimática consiste basicamente na transformação dos componentes insolúveis da madeira, em produtos solúveis, e em seguida em compostos químicos simples, capazes de serem metabolizados. Segundo Oliveira *et al.* [167] esse processo pode ser relativamente rápido, demonstrando, assim, a eficiência dos fungos xilófagos em deteriorar substratos lignocelulósicos.

Os principais causadores de danos em materiais lignocelulósicos são os fungos pertencentes à classe dos *Basidiomicetos* [166-168]. Dentre esses se destacam os causadores da chamada podridão parda, que destroem os polissacarídeos da parede celular, e os de podridão branca, que, além de polissacarídeos, destroem também a lignina [168-170]. A Figura 27 mostra um esquema básico da formação de um fungo basidiomiceto [171].

Figura 27. Desenho ilustrativo de um fungo basidiomiceto na natureza.



Fonte: Botânica, 1991 [171].

Conforme Ferraz [172], o fator mais importante no processo de deterioração por fungos é o teor de umidade da madeira, sendo este ótimo para o desenvolvimento da maioria dos fungos entre 40 a 75%, ou seja, acima do ponto de saturação das fibras. Outros fatores que influenciam o desenvolvimento de fungos na madeira são: a temperatura, com valores ideais entre 25 a 30°C (podendo ocorrer

também a temperaturas de 0 a 40°C); teor de oxigênio, sendo que sua ausência impede ou restringe o seu desenvolvimento na madeira; e o pH, na faixa entre 3 a 6, que corresponde à apresentada pela maioria das espécies de madeira.

2.7.2.1 Podridão parda ou castanha (“Brown-rot fungi”)

Segundo Lepage [173], a madeira atacada por fungos de podridão parda apresenta-se em estágios iniciais ligeiramente escurecidas, assumindo uma coloração pardo-escura à medida que o apodrecimento progride. A mudança da madeira em aspecto, desta forma, é devida à contínua deterioração da celulose e da hemicelulose, ficando a lignina praticamente intacta e mantendo a estrutura original da madeira enquanto o material se encontra no estado úmido. Pode ser observada também a presença de grupos de células intensamente deterioradas, envolvidas por células pouco atacadas.

A madeira atacada por estes fungos apresenta uma redução na sua massa específica, tornando-a mais permeável ao ataque de micro-organismos e higroscópica, além de sua resistência ao impacto também ser diminuída [173].

Segundo Santos [174], a madeira sob o ataque de fungos apresenta alterações na composição química, redução da resistência mecânica, diminuição de massa, modificação da cor natural, aumento da permeabilidade, redução da capacidade acústica, aumento da inflamabilidade, diminuição do poder calorífico e mais suscetível ao ataque de insetos, comprometendo, dessa forma, a sua qualidade e inviabilizando a sua utilização para fins tecnológicos.

A podridão parda provoca uma diminuição nas características mecânicas da madeira mais rapidamente que a podridão branca, enquanto que a diminuição na massa específica, ao final do processo, é maior nesta última [173].

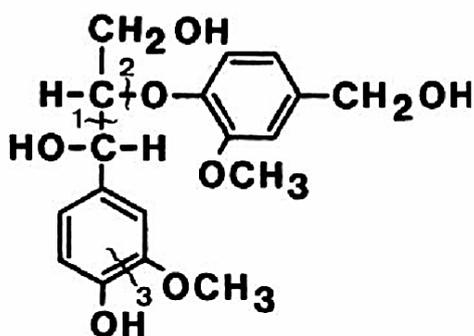
2.7.2.2 Podridão branca (“White-rot fungi”)

A madeira atacada por fungo de podridão branca, além de deteriorar a celulose e hemicelulose, ataca também a lignina da parede celular, apresentando-se mais clara e com a superfície atacada mais macia do que a madeira sadia [174]. O ataque destes fungos provoca um afinamento gradativo da parede celular. Wetzstein *et al.* [175] relatam que as atividades ocorrentes em materiais atacados por podridão

O modelo proposto acima explicaria a via de oxidação C α (A) e a clivagem β -O-4 (B). Ambas as reações seriam iniciadas pela abstração de um hidrogênio benzílico do composto modelo através da ação de um radical peroxila gerado pelo sistema MnP/ácido linoleico/H₂O₂.

Estes estudos proporcionam observações genéricas sobre o processo de biodegradação de lignina por fungos de decomposição branca e levam a conclusão de pelo menos três modos principais de degradação (Figura 29) [178, 180, 181]:

Figura 29. Mecanismo proposto para a degradação da lignina durante a biodegradação da madeira por fungos de podridão branca (1= clivagem das ligações C-C; 2= clivagem das ligações C-O-C; 3= clivagem do anel aromático).



Fonte: Adaptado de Tanaka, 1999 [181].

1. cisão oxidativa de cadeias laterais envolvendo os carbonos e levando a formação de ácidos carboxílicos.
2. cisão de ligações β -aryl-éter e consequente modificação das cadeias laterais.
3. degradação de núcleos aromáticos através da abertura oxidativa dos anéis.

O fungo apodrecedor causador de podridão branca *Trametes versicolor* é um dos basidiomicetos mais comuns que deterioram a madeira. Este fungo causa a deterioração simultânea da celulose, lignina e hemicelulose [182, 183], a qual produz diversas ectoenzimas, entre elas a lacase, peroxidases e celobiose dehidrogenase [178]. Vários artigos também citam a utilização do *T. versicolor* na desintoxicação de poluentes fenólicos, como Soares [184], Sousa e Rosado [168] e Kunz *et al.* [185]. Dentre outros basidiomicetos destacam-se aqueles pertencentes às ordens *Agaricales*, *Hymenochaetales* e *Polyporales*, por apresentarem significativa produção de enzimas oxidativas (peroxidases e lacases) durante o crescimento

micelial (fase vegetativa) e/ou na formação dos basidiomas (estruturas de reprodução sexual) [185]. As espécies de fungos de podridão branca ou “white-rot fungi” escolhidos para este trabalho estão mostrados na Figura 30.

Figura 30. Imagens *in natura* dos fungos de podridão branca degradadores de madeira utilizados no trabalho: (a) *Trametes villosa*; (b) *Trametes versicolor*; (c) *Fuscoporia ferrea*; (d) *Pycnoporus sanguineus*.



Fonte: (a) Virboga, 2015 [186], (b) Bett, 2013 [187], Fungikingdom.net, 2015 [188], (d) Westphalen *et. al*, 2010 [189].

2.7.3 Avaliação do processo de biodegradação

O monitoramento periódico da conversão do carbono presente nas amostras poliméricas em outros produtos pode ser realizado por técnica respirométrica, que é o método que correlaciona o CO₂ liberado pelos organismos vivos com a taxa de biodegradação. O comportamento de poliolefinas e outros polímeros comerciais frente a um meio contendo micro-organismos são avaliados normalmente, em

condições que simulam compostagem [190]. Desta forma, o processo de biodegradação necessita do gerenciamento de parâmetros que possibilitem atividade metabólica satisfatória por parte dos micro-organismos presentes no meio, tais como pH, umidade, oxigênio disponível, teor de nutrientes (tais como nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, magnésio e cálcio) e temperatura [190]. A expressão biodisponibilidade refere-se à disponibilidade de um determinado substrato para ser metabolizado por um dado organismo. Uma atividade metabólica eficiente também pressupõe disponibilidade biológica do substrato [191, 192].

Como discriminado anteriormente, a presença ou ausência de oxigênio determina a geração de produtos diferentes. Desta forma, dependendo da metodologia empregada no processo de incubação, CO₂ pode ser gerado em teores variados.

2.7.3.1 Métodos para biodegradação

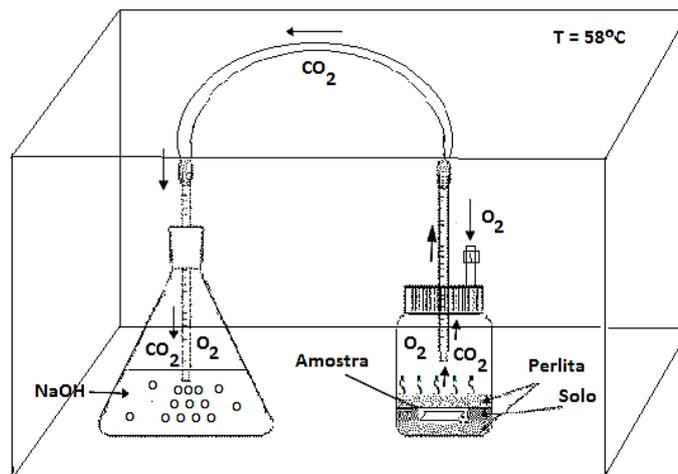
O fator mais importante na determinação da biodegradação é a seleção apropriada do procedimento de ensaio com base na natureza de polímero e as condições climáticas do ambiente de estudo. Há grande variedade de métodos atualmente disponíveis para medir a biodegradabilidade dos materiais poliméricos [107]. A biodegradação pode ser caracterizada por perda de massa, alterações das propriedades de tração, mudança nas dimensões, alterações das propriedades físicas e químicas, produção de dióxido de carbono, atividade das bactérias e fungos no solo e alteração da distribuição de massa molecular [107, 128].

2.7.3.1.1 Método de enterramento no solo:

O método de enterramento no solo é um dos métodos frequentemente utilizados para a determinação da biodegradabilidade de polímeros [107,128]. Neste método, o teste de biodegradação é realizado sob as condições naturais ou de laboratório. Amostras com massa e dimensão definidas são enterradas em profundidade específica no solo por certo intervalo de tempo. Depois de um tempo especificado, a amostra é retirada do solo, lavada, seca e deixada em equilíbrio à temperatura ambiente e umidade durante pelo menos 24 h antes da medição.

A respirometria é uma das técnicas que podem ser utilizadas para o acompanhamento das atividades realizadas pelos micro-organismos no solo, e se baseia na análise do consumo de oxigênio ou produção de dióxido de carbono (CO_2), por unidade de volume e de tempo, correlacionado com a taxa de biodegradação [193]. A Figura 31 mostra uma representação do sistema montado para o teste de biodegradação em solo (respirométrico).

Figura 31. Representação esquemática para o ensaio de biodegradação respirométrico.



Fonte: Autor

Este método de ensaio determina o grau e a porcentagem de biodegradação aeróbica de materiais poliméricos por exposição a um ambiente de compostagem controlada sob as condições de laboratório, a temperaturas termofílicas [193]. Pode ser aplicável a todos os materiais plásticos.

A desintegração do material é visualmente determinada no final do teste. Adicionalmente, a perda de massa do material em teste pode ser obtida.

2.7.3.1.2 Método puro de cultura:

No método puro de cultura, bactérias e fungos específicos podem ser aplicados para a degradação de polímeros. Neste método, filmes ou amostras desinfetados e pré-pesados são assepticamente adicionados ao meio de cultura esterilizado e incubados com agitação durante 24 h antes da inoculação para assegurar a assepsia. O meio de cultura é inoculado com esporos de um micro-organismo específico e incubado de 4 a 12 semanas a uma ótima temperatura de

crescimento para o micro-organismo selecionado. Quatro réplicas são preparadas para cada amostra diferente pré-tratada. Cada uma das diferentes amostras é então comparada com o respectivo material sem cultura [193]. A presença de micro-organismos pode ser confirmada pelo uso de microscopia.

2.7.3.1.3 Método de compostagem:

É um processo controlado de decomposição microbiana, podendo ser definido como uma biooxidação aeróbica exotérmica de um substrato orgânico heterogêneo, no estado sólido, caracterizado pela produção de CO₂, H₂O, liberação de substâncias minerais e formação de matéria orgânica estável [194].

As transformações dos resíduos ocorrem principalmente através da ação de micro-organismos, podendo ser subdividida em duas etapas: uma física (desintegração) e outra química (decomposição). Durante a compostagem, há desprendimento de gás carbônico, energia e água (na forma de vapor), devido à ação dos micro-organismos. Parte da energia é usada para o crescimento dos micro-organismos, sendo o restante liberado como calor.

A temperatura é importante no que diz respeito à velocidade do processo de biodegradação, sendo resultado da atividade biológica. À medida que o processo de compostagem se inicia, há proliferação de populações complexas de diversos micro-organismos (bactérias, fungos, actinomicetos), que vão aumentando de acordo com as características do meio. De acordo com as temperaturas ótimas de crescimento, os micro-organismos são classificados como: psicrófilos (0 – 20 °C), mesófilos (15 – 43 °C) e termófilos (40 – 85 °C). No início do processo há um forte crescimento dos micro-organismos e a massa em decomposição se aquece, entrando na fase mesófila. Com a elevação gradativa da temperatura, resultante do processo de biodegradação, a população de mesófilos diminui e os micro-organismos termófilos proliferam-se com mais intensidade [188]. A produção de calor e o desprendimento de dióxido de carbono e vapor d'água são características relacionadas ao metabolismo exotérmico dos micro-organismos, à respiração e a evaporação da água favorecida pela elevada temperatura gerada no interior da massa em compostagem. Assim como a aeração, a temperatura é um fator indicativo do equilíbrio biológico, de fácil monitoramento e que reflete a eficiência do processo. Em compostagem, o registro de temperatura da ordem de 40 a 60 °C no segundo ou

terceiro dia indica que o ecossistema está bem equilibrado e que o processo muito provavelmente ocorrerá de forma bem sucedida. Neste método, a massa definida do material seco é submetida a uma quantidade de composto maduro, e em seguida, incubada com a manutenção do teor de umidade em 65%. A natureza do composto afeta o grau de degradação [194].

3. OBJETIVOS

3.1 GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência à degradação abiótica e biótica de compósitos termoplásticos com fibras vegetais de madeira, visando sua aplicação em ambientes externos e determinar sua durabilidade e comportamento, do ponto de vista da estabilidade, nas condições de uso.

3.2 ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Produzir compósitos termoplásticos a partir de resíduos poliméricos de PP-EVA e dois tipos de madeira (eucalipto e pinus), na forma de serragem, utilizando agente de acoplamento (PP-g-AM);

- Investigar os tipos de degradação abiótica nos compósitos termoplásticos produzidos expostos a diferentes condições climáticas;

- Avaliar a resistência dos compósitos termoplásticos à degradação biótica através de ensaio respirométrico;

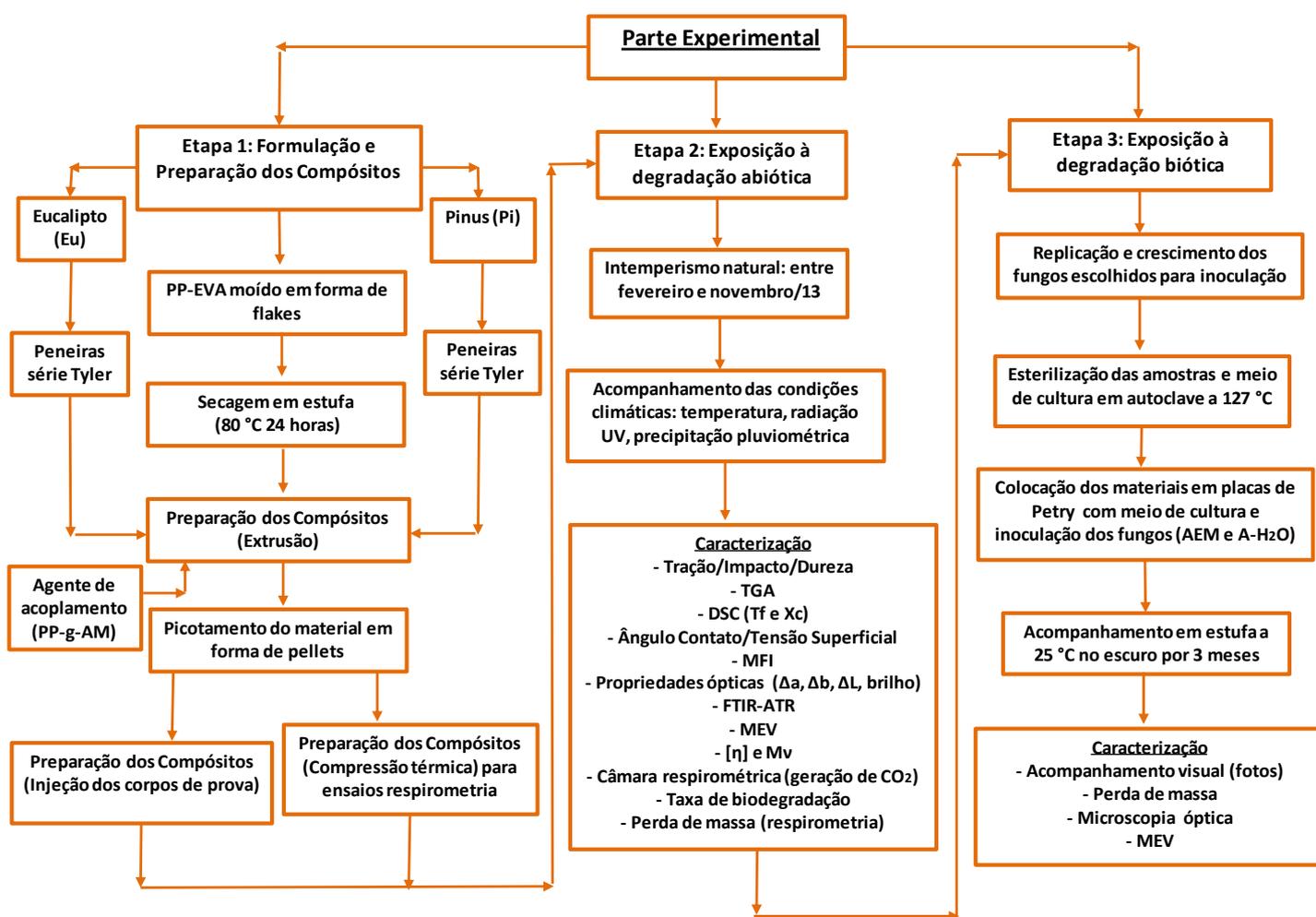
- Avaliar a degradação dos compósitos termoplásticos por fungos degradadores de madeira;

- Avaliar a cinética de crescimento e o potencial de degradação fúngica dos compósitos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais bem como os métodos utilizados durante a realização desta tese, sendo dividido em três etapas, como segue: 4.1.) Etapa 1: Formulação e preparação dos compósitos; 4.2.) Etapa 2: Exposição das amostras à degradação abiótica, em intemperismo natural por período de nove meses, com caracterizações para avaliar as propriedades dos materiais a cada três meses; e 4.3.) Etapa 3: Exposição das amostras à degradação biótica, em meios de cultura contendo micro-organismos (fungos). A Figura 32 apresenta o fluxograma dos materiais utilizados, metodologia, processamento e caracterização em cada etapa do trabalho.

Figura 32. Fluxograma dos experimentos de acordo com as etapas do trabalho.



4.1 MATERIAIS

4.1.1 Etapa 1:

- Polipropileno (PP) pós-consumo, proveniente de tampas de garrafas de refrigerantes e água mineral, fornecidos pela empresa Prisma Montelur Termoplásticos Ltda.
- Copolímero de etileno acetato de vinila (EVA) proveniente dos “liners” internos das tampas de garrafa de refrigerante e água mineral.
- Serragem de eucalipto (Eu), da espécie *Eucalyptus grandis* proveniente da região sul do estado do Rio Grande do Sul.
- Serragem de pinus (Pi), da espécie *Pinus elliottii* proveniente da região sul do estado do Rio Grande do Sul.
- Agente de acoplamento (AC): utilizado o copolímero de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM), Fusabond MZ-109D da Dupont, com 0,57 % de anidrido maleico, índice de fluidez de 3,4 g/10 min e densidade de 0,91 g/cm³.

4.1.2 Etapa 2:

- Ácido clorídrico P.A. (HCl) – ACS, 37%, adquirido da Dinâmica Química
- Hidróxido de sódio (NaOH) em pérolas, P.A, 97%, adquirido da Vetec.
- Cloreto de bário (BaCl₂) di-hidratado, adquirido da Vetec.
- Fenolftaleína P.A, adquirido da Vetec.

4.1.3 Etapa 3:

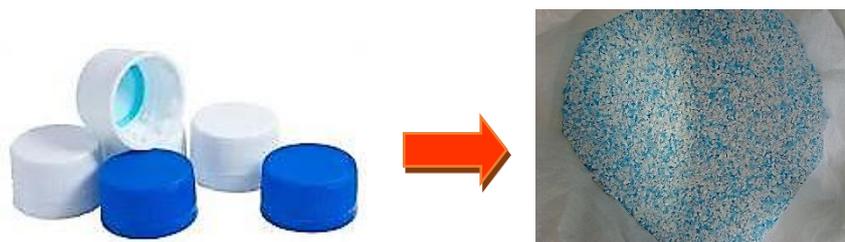
- Ágar e extrato de malte (preparo de solução AEM), adquirido da Hymedia.
- Fungos: *Trametes villosa* (Tvill), *Pycnoporus sanguineus* (PS), *Coriolopsis rigida* (CR), *Trametes versicolor* (Tvers), *Fuscoporia férrea* (FF), adquiridos do herbário de fungos do Departamento de Botânica da UFRGS.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Etapa 1: Formulação e Preparação dos Compósitos

A amostra de PP-EVA foi obtida na forma de “flakes”, fornecida pela empresa Prisma Montelur, sendo uma mistura das tampas das garrafas (polipropileno) e do elastômero vedante interno (“*liner*”) de EVA (Figura 33).

Figura 33. Imagem das tampas de garrafa antes e após a moagem na forma de flakes.



Fonte: Autor

Foi realizada pesagem de uma tampa de garrafa com e sem “*liner*” interno para verificar a quantidade percentual deste “*liner*” (blenda de EVA+PP) existente na massa total de amostra de tampas de garrafa moídas em forma de flakes, sendo que a massa do “*liner*” é de aproximadamente 9 % do total de uma tampa de garrafa.

A serragem de madeira (EU e Pi) passou por separação de tamanho em um sistema de peneiras série Tyler da marca Bertel (32 e 16 mesh), e o tamanho de partículas selecionado foi entre 250 > e < 500 μm . A formulação das amostras foi realizada conforme a Tabela 4.

Tabela 4. Formulação da matriz polimérica e dos compósitos.

Amostras	Matriz (% m/m)	Carga (% m/m)	AC (% m/m)
1	PP-EVA (100)	-	-
2	PP-EVA (70)	EU (30)	-
3	PP-EVA (67)	EU (30)	PP-g-AM (3)
4	PP-EVA (70)	Pi (30)	-
5	PP-EVA (67)	Pi (30)	PP-g-AM (3)

Os valores de 30 % m/m de madeira e 3 % m/m de AC foram baseados em estudo anterior [195]. As misturas de PP-EVA com EU e Pi foram processadas numa extrusora de rosca simples (L/D: 22), com o perfil de temperatura de 170° a 190° C e

velocidade da rosca de 65 rpm. Para os compósitos sem AC, os materiais foram misturados previamente e alimentados diretamente à extrusora. Já para os compósitos compatibilizados (com AC), foi extrusado primeiramente somente os polímeros com o agente de acoplamento (AC) e após misturados à serragem de madeira, passando novamente por processamento na extrusora, a fim de melhorar a adesão entre o AC e as fibras vegetais da madeira. Após processamento na extrusora, as amostras foram picotadas no picotador Seibt PS 50 numa frequência de 4 Hz. Por fim as amostras foram moldadas por injeção, em mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet II a uma temperatura de 185°C e pressão de 600 bar, e por compressão térmica, em uma prensa hidráulica (Marconi MA 098/A3030) à temperatura de 180 °C e pressão de 2 ton para confecção dos corpos de prova. Toda esta etapa foi realizada no Laboratório de Polímeros (LAPOL), no Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

4.2.2 Etapa 2: Exposição à degradação abiótica

As amostras de PP-EVA e dos compósitos foram expostas em ambiente natural externo (Figura 34) com ângulo de inclinação de 45° em relação ao chão, em Porto Alegre, RS (Brasil), Latitude 30 ° 05 ' S, Longitude 51 ° 11' W, durante os meses de fevereiro a novembro de 2013, conforme a norma ASTM D1435-13 [196].

Figura 34. Imagens das amostras de PP-EVA e dos compósitos expostos ao intemperismo natural entre fevereiro a novembro de 2013.



Fonte: Autor

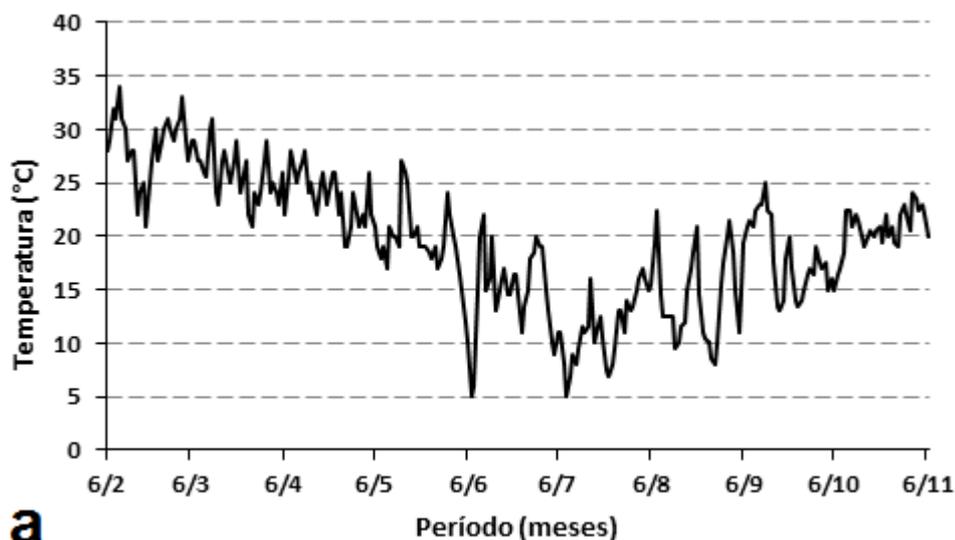
4.2.2.1 Condições Climáticas

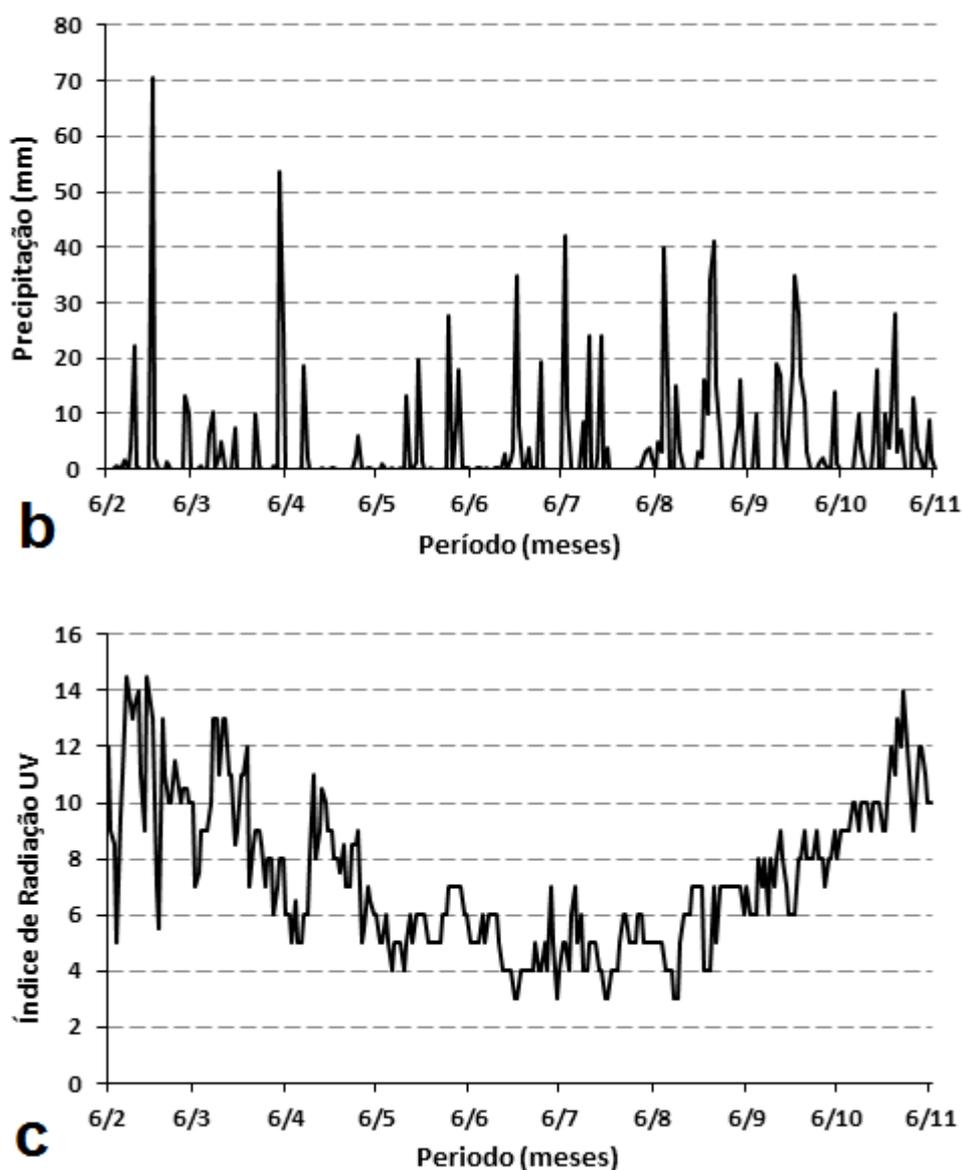
Durante o período de exposição das amostras à degradação abiótica avaliou-se o nível de radiação global, por meio do Índice UV (IUV) incidente na cidade e os demais parâmetros ambientais (temperaturas médias diárias e precipitação), utilizando-se dados obtidos através do CPTED - INPE (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

O teste iniciou no dia 06-02-2013, quando os corpos de prova foram inicialmente colocados no intemperismo, e a cada três meses foram retirados amostras de cada composição preparada para avaliação de suas propriedades, sendo concluído o teste com a retirada das últimas amostras no dia 06-11-2013.

A Figura 35 mostra um resumo das condições climáticas avaliadas, com os valores de índice IUV, precipitação e temperaturas médias registradas durante os nove meses no local onde as amostras ficaram expostas ao intemperismo natural, entre os meses de fevereiro a novembro de 2013 (nove meses ou 270 dias).

Figura 35. Condições climáticas durante o ensaio de intemperismo natural: (a) temperatura, (b) precipitação e (c) índice UV.





Fonte: Autor

Verificou-se que o mês de fevereiro foi bastante chuvoso, atingindo valores altos de precipitação (70 mm) e também o que teve maior valor de incidência de raios UV, chegando à classificação extrema (conforme Tabela 5), características próprias da estação de verão. No período de abril a maio os valores de UV se mantiveram mais baixos e a precipitação foi baixa, exceto nos primeiros dias do mês de abril que houve dias muito chuvosos chegando até 55 mm de precipitação. Valores altos de UV e de precipitação contribuem para a degradação das amostras. A temperatura média entre os meses de fevereiro a maio também foram superiores às demais observados nos meses seguintes, características dos meses de verão, se

mantendo sempre acima dos 20°C e chegando a temperaturas próximas a 35°C em alguns dias.

Tabela 5. Classificação do Índice Ultravioleta (IUV).

Classificação de Índice Ultravioleta	
Categoria	Índice Ultravioleta
Baixo	< 2
Moderado	3 a 5
Alto	6 a 7
Muito Alto	8 a 10
Extremo	>11

Nos meses de maio a agosto, meses pertencentes às estações de outono-inverno, com maior incidência de umidade e níveis de precipitação, os índices UV foram bem menores, característicos destas estações do ano, mantendo os valores nos patamares de classificação de moderado a alto. Os níveis de chuva se mantiveram em elevação neste período, característico do inverno no Rio Grande do Sul, com crescimento entre os meses de maio a julho de 2013, atingindo acúmulo de chuvas mais elevado no mês de agosto de 2013. Já as temperaturas neste período também se mantiveram bem mais baixas devido ao inverno, quase sempre abaixo dos 25°C em todo este período, apresentando dias de temperaturas bem baixas nos meses de julho e agosto.

Os níveis de índice UV foram aumentando ao longo dos meses, com a troca de estações do ano de inverno para a primavera, com dias mais quentes e maiores incidências de radiações solares nesses meses, com os meses de outubro e início de novembro apresentando valores elevados, acima dos 10, já dentro da faixa considerada muito alta, chegando próximo a faixa extrema de radiação. A precipitação de chuvas se manteve alta nos meses de agosto e setembro (precipitações acumuladas nestes meses acima dos 200 mm), diminuindo consideravelmente nos meses seguintes.

4.2.2.2 Técnicas de Caracterização

A caracterização das amostras após a degradação abiótica (exposição ao intemperismo natural) foi realizada por meio de ensaios físicos, mecânicos, térmicos, químicos, reológicos, morfológicos e pelo teste respirométrico de biodegradação em solo.

4.2.2.2.1 *Brilho e parâmetros de cor*

Em relação às propriedades ópticas e colorimétricas dos materiais, foram avaliadas as propriedades de brilho (*gloss*) e também a luminosidade e coloração das amostras de PP-EVA e dos compósitos, através dos parâmetros de cor “L”, “a” e “b” (parâmetros adimensionais). Foi utilizado um espectrofotômetro Spectro-Guide BYK, em concordância com as normas ASTM D2244-15 [197] e ASTM D1003-13 [198], com feixe luminoso incidindo em ângulo de 60°. O experimento foi realizado a 23°C e umidade relativa de 55%, sendo feitas quatro medições para cada amostra.

4.2.2.2.2 *Ângulo de contato*

As medidas do ângulo de contato foram feitas com o equipamento goniômetro Ramé-Hart modelo 100-00, com sistema de lentes com ajuste de foco e fonte luminosa para a projeção de imagens, conforme as normas ASTM D 7490-13 [199] e ASTM D7334-08 [200]. Os líquidos utilizados para o ensaio da gota séssil foram água deionizada (2 µL) com pH de aproximadamente 7,0 e diodometano (CH₂I₂) (1 µL). Para aplicação dos líquidos na superfície dos materiais foi utilizada uma microseringa da marca Hamilton com capacidade de 10 µL. Para todas as amostras foram feitas 10 gotas de cada um dos líquidos, cada gota foi fotografada para posterior medida dos ângulos e tratamento estatístico apropriado, a fim de determinar as componentes da energia de superfície. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), no Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

4.2.2.2.3 *Viscosidade intrínseca (η) e massa molar viscosimétrica (M_v)*

O ensaio de viscosidade intrínseca foi realizado apenas nas amostras da matriz polimérica (PP-EVA), devido a dificuldade para separação das fases do compósitos para realização deste método. As amostras PP-EVA foram dissolvidas em decalina (Vetec) - 0,4 g/50 mL - a 135 °C [125] durante 1 hora. A viscosidade das amostras foi medida a 135 ± 0,1°C, em quatro diferentes concentrações (0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 g/dL), em viscosímetro capilar tipo Cannon-Fenske (nº 100) com diâmetro interno de 0,54 mm, em um banho termostático de óleo de silicone da marca

SOLAB, Modelo SL 159. Para cada concentração foram realizadas três medidas de tempo de escoamento.

4.2.2.2.4 Ensaio de tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizado em uma em máquina universal de ensaios Instron modelo 4200, baseado na norma ASTM D638-10 [201], utilizando célula de carga de 5000 N e velocidade de afastamento de 2 mm/min. Foram usados 7 corpos de prova para cada composição, confeccionados na Mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet II. O ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros (LAPOL), no Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

4.2.2.2.5 Resistência ao impacto

A resistência ao impacto Izod foi realizada no equipamento Ceast, modelo Impactor II, de acordo com a norma ASTM D256-10 [202]. Foram utilizados 8 corpos de prova para cada composição, moldados por injeção, sem entalhe e martelos de 2,75 e 11 J, sob temperatura ambiente. O ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros (LAPOL), no Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

4.2.2.2.6 Dureza

O ensaio de dureza foi realizado em pedaços de corpos de prova injetados, para o qual foi utilizado o equipamento Woltest Sd 300, na escala Shore D Mainard "D" G58093, conforme a norma ASTM D2240-05 [203]. Foram realizadas 10 medidas de dureza por amostra e o ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros (LAPOL), no Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

4.2.2.2.7 Análise termogravimétrica (TGA)

O estudo de degradação térmica dos compósitos foi realizado em um equipamento termogravimétrico modelo TGA50 da Shimadzu, em atmosfera de N₂ com vazão de purga de gás de 50 cm³/min, com faixa de temperatura de 25 a 900°C e taxa de aquecimento de 20°C/min, conforme ASTM E1131-08 [204].

4.2.2.2.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para avaliação da cristalinidade e parâmetros térmicos como a temperatura de fusão e entalpia das amostras antes e após o processo de degradação. Foi utilizado um equipamento de DSC da marca TA Instruments, modelo Q-20. As amostras (aproximadamente 10,0 mg) foram submetidas a um estágio de aquecimento, utilizando uma taxa de 10°C/min em um intervalo de 20 a 350°C, conforme ASTM D 3417 [205]. Foi realizado apenas um aquecimento para não destruir a história térmica das amostras, com o objetivo de avaliar os efeitos da degradação abiótica na matriz e nos compósitos. O grau de cristalinidade (% X_c) foi calculado utilizando-se o valor de referência de entalpia de fusão (ΔH° padrão) das amostras de PP 100% cristalinas (209 J/g), obtido na literatura [206]. Com os valores das entalpias de fusão da amostra e a entalpia padrão do PP, pôde-se determinar o índice de cristalinidade das amostras. Este valor foi utilizado para calcular o índice de cristalinidade das amostras, conforme a equação 7:

$$X_c = \Delta H_f / (\Delta H^\circ \cdot \Phi_m) \times 100 \quad (7)$$

Onde: X_c = índice de cristalinidade

ΔH_f = entalpia de fusão da amostra obtida na análise

ΔH° = entalpia de fusão padrão para o PP

Φ_m = fração mássica do PP

4.2.2.2.9 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada - FTIR-ATR

Para avaliação da superfície da matriz polimérica, das espécies de madeira e dos compósitos foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, utilizando o acessório ATR (FTIR-ATR), sendo realizados os ensaios em um equipamento Perkin-Elmer Frontier. As amostras de madeira foram analisadas diretamente na forma de pó, já para a matriz e compósitos foram cortadas lâminas da superfície dos corpo de prova para o ensaio. As leituras foram realizadas por transmitância na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, à temperatura ambiente (25 ± 3°C), conforme ASTM E 1252 [207]. O índice de degradação das amostras foi

avaliado por meio do índice de carbonila (COi), através da análise de FTIR. Este ensaio foi realizado no laboratório do IFRS Campus Farroupilha.

4.2.2.2.10 Índice de carbonila

A análise dos produtos de oxidação do polipropileno foi feita acompanhando-se a banda de absorção em 1740 cm^{-1} (C=O) e tendo-se como banda de referência interna a banda de absorção em 1450 cm^{-1} (grupos C-H de ligações CH_2). Calculou-se o índice de carbonila para as amostras degradadas por exposição ambiental por três, seis e nove meses. Esta é uma medida relativa, onde mede-se a variação da altura relativa da banda em 1740 cm^{-1} em relação à banda de referência em 1450 cm^{-1} , ou a relação entre as áreas dos picos destas bandas. O índice de carbonila foi calculado assim dividindo-se a área do pico da banda de carbonilas (1740 cm^{-1}) pela área do pico da banda de referência (1450 cm^{-1}).

4.2.2.2.11 Índice de fluidez

Os ensaios de índice de fluidez das amostras de polímero (PP-EVA) e dos compósitos foram realizados no equipamento Ceast Modular Melt Flow Modelo 7026.000, da Instron Ceast Division, conforme Método A da norma ASTM D-1238 [208]. Foram utilizadas as condições de $230^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$ para as amostras de PP-EVA e seus compósitos respectivamente. O ensaio foi realizado no laboratório de reologia do LAPOL, na UFRGS.

4.2.2.2.12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos compósitos antes e após os processos de degradação abiótica e biótica foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o uso do microscópio eletrônico JEOL JSM 6060, utilizando voltagem de 10 kV e magnificação de 500, 1000 e 4000 vezes. As amostras foram cortadas manualmente, fixadas sobre os stubs com fitas de carbono e metalizadas com ouro. As imagens das amostras foram obtidas das superfícies dos compósitos sem e com exposição ao intemperismo natural e após o teste respirométrico em solo (amostras sem intemperismo e com nove meses de intemperismo natural). O ensaio foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), na UFRGS.

4.2.2.2.13 Câmara respirométrica (respirometria)

O ensaio foi realizado por meio da medida da liberação de CO₂ através da captura do CO₂ por substância alcalina (normalmente hidróxido de potássio - KOH ou hidróxido de sódio - NaOH) e posterior precipitação na forma de Carbonato de bário – Ba₂CO₃, pela adição de solução saturada de cloreto de bário - BaCl₂. A soda excedente é, então, titulada com ácido clorídrico - HCl, permitindo o cálculo da produção de gás carbônico. A metodologia utilizada para os ensaios de biodegradação foi com base em alguns parâmetros relatados por Chiellini *et al.* [209] e Solaro *et al.* [210] tendo sido experimentada com êxito nos trabalhos de Dalmolin [106] e Montagna *et al.* [211], de acordo com as normas ASTM D 5338-11 [212] e ASTM D-5988-12 [126]. Os experimentos foram preparados conforme a Figura 36.

Figura 36. Imagem das amostras poliméricas e compósitos entre as camadas de solo ou composto, formando um "sanduíche" entre duas camadas de perlita.



Fonte: Autor

O teor de CO₂ obtido para as amostras de teste a partir da titulação é diminuído do teor de CO₂ médio encontrado para os frascos controle, sem amostra de polímero (também conhecidos como "branco" ou "testemunho"). Como padrão positivo de uso normal para validar o teste com polímeros biodegradáveis, é empregado uma amostra de celulose (papel filtro).

Os testes de biodegradação foram realizados em frascos de vidro cilíndricos selados (estanques) com 500 ml de capacidade, com um substrato de camadas

múltiplas constituídas por uma mistura de solo (composto orgânico de solo marca Biomix, com pH de 7.2, umidade máxima de 55 % e capacidade de retenção de água de 80%) e com as amostras a serem biodegradadas (PP-EVA, compósitos sem e com AC e a celulose). Como amostras controle (branco), foram considerados os frascos contendo apenas o solo (composto), como controle positivo foi utilizado a celulose (papel filtro) e o controle negativo foi a amostra polimérica (PP-EVA). As amostras de teste foram os compósitos. Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

A montagem deste experimento em cada frasco (célula respirométrica) seguiu as seguintes etapas:

- Foi adicionada uma camada de perlita (10 g), uma camada de solo com a amostra no meio (massa entre 0,8 e 1 g), completando com restante de solo (total de solo = 70 g) e com mais uma camada igual a inferior de perlita (10 g). Forma-se assim três camadas, como se fosse um “sanduiche”. Ao final, foi adicionada uma quantidade de água (30 mL), para manter a umidade do sistema.

- As conexões foram feitas através de mangueiras com outro erlenmeyer de 500 mL contendo 300 mL de solução de NaOH 0,25M, para cada frasco (célula respirométrica).

- Todos os frascos foram fechados e levados a uma estufa a $58 \pm 2^\circ \text{C}$.

As titulações da solução básica de NaOH (30 mL) com HCl 0,35 M foram efetuadas 1 vez por semana. Os ensaios foram realizados em duplicata pela falta de espaço físico na estufa e de vidrarias e conexões suficientes (por norma, o teste deve ser em triplicata).

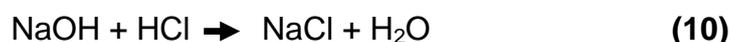
- Utilizado BaCl_2 35 % (3 mL) e fenolftaleína como indicador (1 gota).

A perlita, que é o material inerte adicionado, aumenta a porosidade do sistema, como também a sua retenção de água [213]. É um fator que pode interferir positivamente no acesso do substrato pelos micro-organismos, já que mais material está disponível por unidade de volume. Utilizando-se quantidades menores de perlita, há mais espaço vazio disponível na célula respirométrica para preenchimento por oxigênio, o que melhora as condições de aerobiose [213].

O dióxido de carbono (CO₂) gerado a partir do metabolismo de espécies vivas presentes no meio, quando em contato com a solução básica alocada no interior da célula respirométrica, forma um carbonato instável (Na₂CO₃), o qual é precipitado com uma solução aquosa de BaCl₂, formando Ba₂CO₃, conforme as reações (8) e (9).



Assim, a quantidade de NaOH da solução do frasco que não reagiu com o produto gasoso (CO₂) reage com igual quantidade de HCl da solução ácida na titulação, conforme reação (10).



A forma utilizada para cálculo da massa de CO₂ liberado nos ensaio é apresentada na equação 11, conforme a norma DIN EN ISO 17556/2005 [214] e baseado em alguns parâmetros reportados por Montagna *et al.*, 2013 [215].

$$m = \left[\frac{(2CS \times VSO)}{CA} - (VA \times \frac{VST}{VSZ}) \right] \times CS \times 22 \quad (11)$$

Onde,

m = massa de CO₂ liberado no teste (mg)

CA = concentração exata da solução de HCL (mol L⁻¹)

CS = exata concentração da solução de hidróxido de sódio (mol L⁻¹)

VSO = volume da solução de hidróxido de sódio no início do teste (mL)

VST = volume da solução de hidróxido de sódio no tempo t antes da titulação (mL)

VSZ = volume da alíquota da solução de hidróxido de sódio usada na titulação (mL)

VA = volume da solução de HCl usada na titulação (mL)

22 = metade da massa molar do CO₂.

Para determinar a quantidade liberada de CO₂ de cada amostra, se utiliza a massa de CO₂ liberado pelas amostras em teste (mg) - massa de CO₂ liberado pelos frascos controle (brancos).

4.2.2.2.13.1 Carbono orgânico total (TOC - Total Organic Carbon)

O carbono orgânico total (TOC) é a concentração de carbono orgânico oxidado a CO₂, quando submetido a altas temperaturas (aproximadamente 1000°C) [216]. O analisador mede a quantidade de Carbono Total (CT) e de Carbono Inorgânico (CI), sendo que o teor de TOC é dado pela diferença entre CT e CI e quantificado por meio de analisador por infravermelho [216].

A determinação de CT é obtida através da oxidação catalítica da amostra num tubo de combustão contendo várias camadas de elementos, com Al₂O₃ (alumina), catalisador de óxido de cobre, “corundum balls” ou α-alumina (forma mais termodinamicamente estável da alumina), entre outros recheios, enquanto que o CI é determinado pela reação da amostra com o ácido fosfórico 25%, onde todo o carbono inorgânico é convertido em CO₂. Todo o CO₂ produzido, tanto na oxidação catalítica quanto o proveniente do carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo [216, 217].

Para a realização deste ensaio, as amostras são finamente moídas e colocadas em cápsula de estanho, as quais não contém carbono.

Assim, as amostras de PP-EVA e dos compósitos sem exposição ao intemperismo natural foram pesadas, com massas de aproximadamente 1,5 - 3,0 mg, e colocadas em cápsulas de estanho e a digestão do material foi feita em câmara de combustão em temperatura de aproximadamente 950°C. Os gases foram detectados por um sensor de termocondutividade e convertidos em porcentagem de carbono, em um analisador automático modelo Vario TOC cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Alemanha). O ensaio foi realizado laboratório instrumental do Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Polímeros (SENAI-CETEPO).

Através da geração de CO₂ das amostras após o teste respirométrico e com a análise do carbono orgânico total (TOC), pode-se calcular então o teor de CO₂ teórico (ThCO₂) de cada amostra, e com este parâmetro se determina a taxa de

biodegradação, ou seja, a % de biodegradação das amostras ao longo do tempo do teste respirométrico (120 dias).

4.2.2.2.13.2 Taxa de biodegradação (%)

O cálculo da quantidade teórica de dióxido de carbono $ThCO_2$ (g) por cada célula respirométrica, produzido pelo material em teste, foi realizado usando a equação 12 [223]:

$$ThCO_{2(g)} = M_{TOT} \times C_{TOT} \times \frac{44}{12} \quad (12)$$

Onde:

M_{TOT} = massa (g), do material em teste introduzido nos recipientes (células respirométricas) de incubação no início do teste;

C_{TOT} = proporção de C orgânico total na massa inicial (g/g), do material em teste.

44 e 12 = constituem a massa molecular de dióxido de carbono e a massa atômica do carbono, respectivamente.

Para calcular a taxa ou porcentagem de biodegradação do material (D_t) em teste para cada intervalo de medição, a partir das quantidades cumulativas de dióxido de carbono liberadas, utiliza-se a equação 13 [214]:

$$D_t = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} \times 100 \quad (13)$$

Onde:

$(CO_2)_T$ = é a quantidade cumulativa de dióxido de carbono emitido em cada reator de incubação que contém o material em teste, em gramas por reator de incubação;

$(CO_2)_B$ = é a quantidade cumulativa média de dióxido de carbono emitido nos recipientes brancos, em gramas por reator de incubação;

$ThCO_2$ = é a quantidade teórica de dióxido de carbono que pode ser produzida pelo material em teste, em gramas por reator de incubação.

4.2.3. Etapa 3: Degradação com fungos

4.2.3.1 Ensaio piloto

Este ensaio foi realizado utilizando alguns fungos de podridão branca com boas características de degradabilidade da madeira, das espécies *Trametes villosa* (Tvill), *Pycnoporus sanguineus* (PS) e *Corioloopsis rigida* (CR). Foi montado um experimento piloto, utilizando a matriz polimérica (PP-EVA), as espécies de madeira na forma de serragem (Eu e Pi), e os materiais compósitos na forma de “pellets”, antes da injeção.

As amostras foram pesadas e colocadas em duplicata em erlenmeyers com 30 mL de água destilada, sendo esterilizadas em uma autoclave vertical Primatec CS-100, com capacidade de 100 litros e pressão variável de 1-1,5 kgf/cm², a 127°C por 30 min (Figura 37-a). Os fungos foram isolados em placas de Petry na presença do meio de cultivo ágar extrato de malte (AEM) previamente autoclavados, e acondicionados em estufa a 25°C, no escuro. Após uma semana, os fungos foram inoculados (a partir destes cultivos prévios) sobre cada amostra (substrato), também em meio AEM e colocados em estufa a 25°C, no escuro, por oito semanas. As Figuras 37 a-f mostram a preparação das amostras e inoculação dos fungos. Todos os fungos utilizados foram obtidos do Laboratório de Micologia do Departamento de Botânica da UFRGS. A formulação e nomenclatura das amostras utilizadas neste ensaio estão na Tabela 6.

Figura 37. Autoclave (a), câmara de fluxo laminar (estéril) para inoculação (b), retirada de inóculo (c) e colocação do inóculo na amostra (d), fungos *Trametes villosa* (Tvill), *Corioloopsis rigida* (CR) e *Pycnoporus sanguineus* (PS), isolados em placas de Petry em meio de cultivo ágar extrato de malte (AEM) (e) e amostras em estufa a 25° C, no escuro, por oito semanas (f).

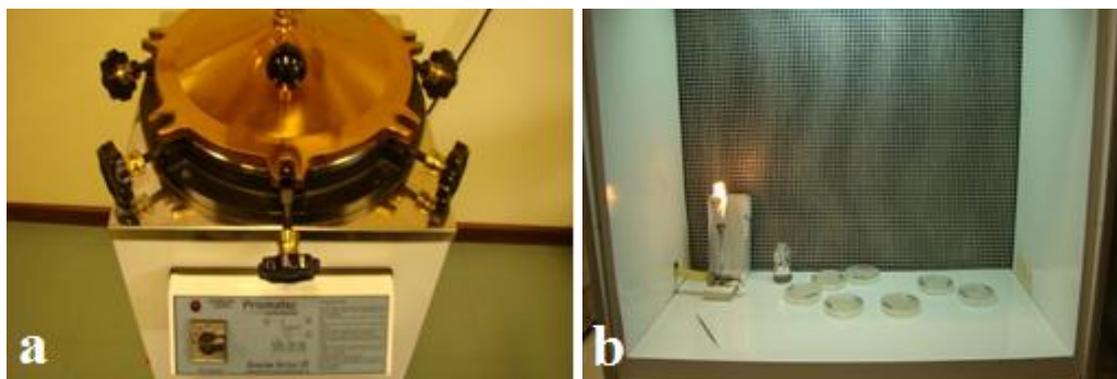




Tabela 6. Nomenclatura e formulação das amostras exposta aos fungos para os tests preliminares.

Amostras	Formulação		Fungos		
	Matriz	Carga	TVill	PS	CR
PP-EVA	100%	0	✓	✓	✓
Pi	0	100%	✓	✓	✓
Eu	0	100%	✓	✓	✓
PP-EVA-Pi	70%	30%	✓	✓	✓
PP-EVA-Eu	70%	30%	✓	✓	✓

Com base nos resultados preliminares obtidos neste experimento piloto, optou-se por escolher as melhores espécies de fungo capazes de interagir com as fibras de madeira, acrescentando nos próximos experimentos mais duas espécies de fungos, o *Trametes versicolor* (Tvers) e o *Fuscoporia ferrea* (FF).

4.2.3.2 Degradação fúngica em corpos de prova dos compósitos

No seguimento dos testes de degradação com fungos, foram utilizados os corpos de prova dos compósitos para os ensaios. Estes corpos de prova foram

cortados nas dimensões de $\pm 31,8\text{mm} \times 6,3\text{mm} \times 3,17\text{ mm}$, pesados e colocados em duplicata em erlenmeyers e esterilizadas em autoclave a 127°C . A inoculação das amostras foi baseada na norma DIN EN 113 [218] e conforme trabalhos já publicados por Naumann *et al.* [219, 220]. Os fungos escolhidos para esta etapa foram das espécies *Trametes villosa* (Tvill), *Trametes versicolor* (Tvers), *Fuscoporia ferrea* (FF) e *Pycnoporus sanguineus* (PS), os quais foram isolados em placas de Petry em meio de cultivo ágar extrato de malte (AEM) previamente autoclavado, e acondicionados em estufa a 25°C , no escuro. Para o preparo da solução de AEM foram utilizados 20g/L de ágar e 12,5 g/L de extrato de malte. Após uma semana, os fungos foram inoculados (a partir dos cultivos prévios, inóculos de $\pm 1\text{ cm}^2$) sobre cada amostra (substrato), em placas de Petry contendo os pedaços de corpos de prova dos compósitos, sendo colocados então em estufa a 25°C , no escuro, por 12 semanas (90 dias) para acompanhamento.

Os fungos *T. villosa* e *P. sanguineus* foram escolhidos porque são muito encontrados no estado do Rio Grande do Sul, já o *T. versicolor* foi utilizado porque é bastante encontrado na literatura. Para ter dois diferentes grupos de espécies fúngicas que degradam madeira, o fungo *F. ferrea* foi escolhido por ser da classe *Hymenochaetales*, diferente dos outros fungos de podridão branca utilizados, que pertencem à classe *Polyporales*.

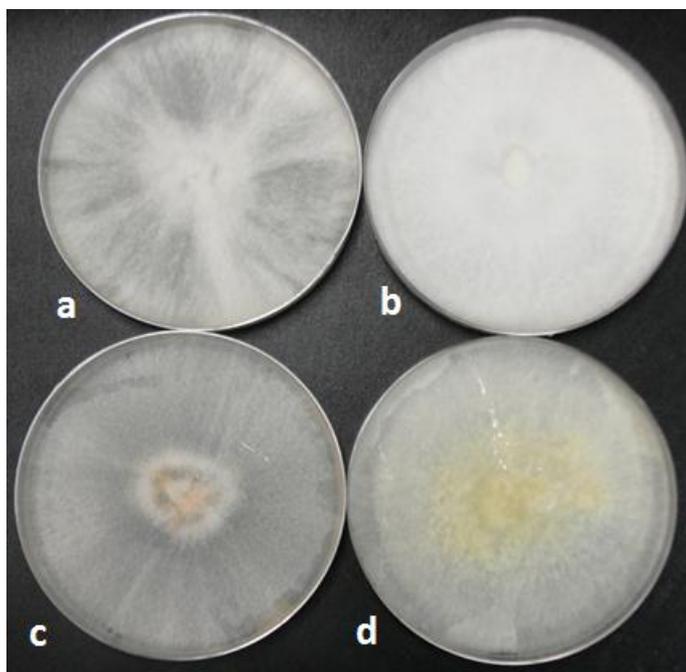
Os fungos usados pertencem ao herbário do Instituto de Ciências Naturais, no Departamento de Botânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As principais características dos fungos escolhidos são mostradas na Tabela 7 e as imagens destes fungos antes da inoculação na Figura 38.

Tabela 7. Características das espécies fúngicas utilizadas nos ensaios.

Espécies Fúngicas	Nº Cultura	Data da coleta	Localização da coleta	Nº Herbário
<i>T. villosa</i>	513	25/06/2010	São F. Paula, RS, Brasil	175208
<i>T. versicolor</i>	056	16/06/2009	São F. Paula, RS, Brasil	154785
<i>P. sanguineus</i>	094	16/06/2009	São F. Paula, RS, Brasil	154780
<i>F. ferrea</i>	146	26/10/2010	Parque E. Turvo, RS, Brasil	178918

Fonte: Autor

Figure 38. Fotografia das espécies de fungo utilizadas no ensaio: (a) *Trametes villosa* (Tvill), (b) *Trametes versicolor* (Tver), (c) *Pycnoporus sanguineus* (PS), (d) *Fuscoporia ferrea* (FF).



Fonte: Autor

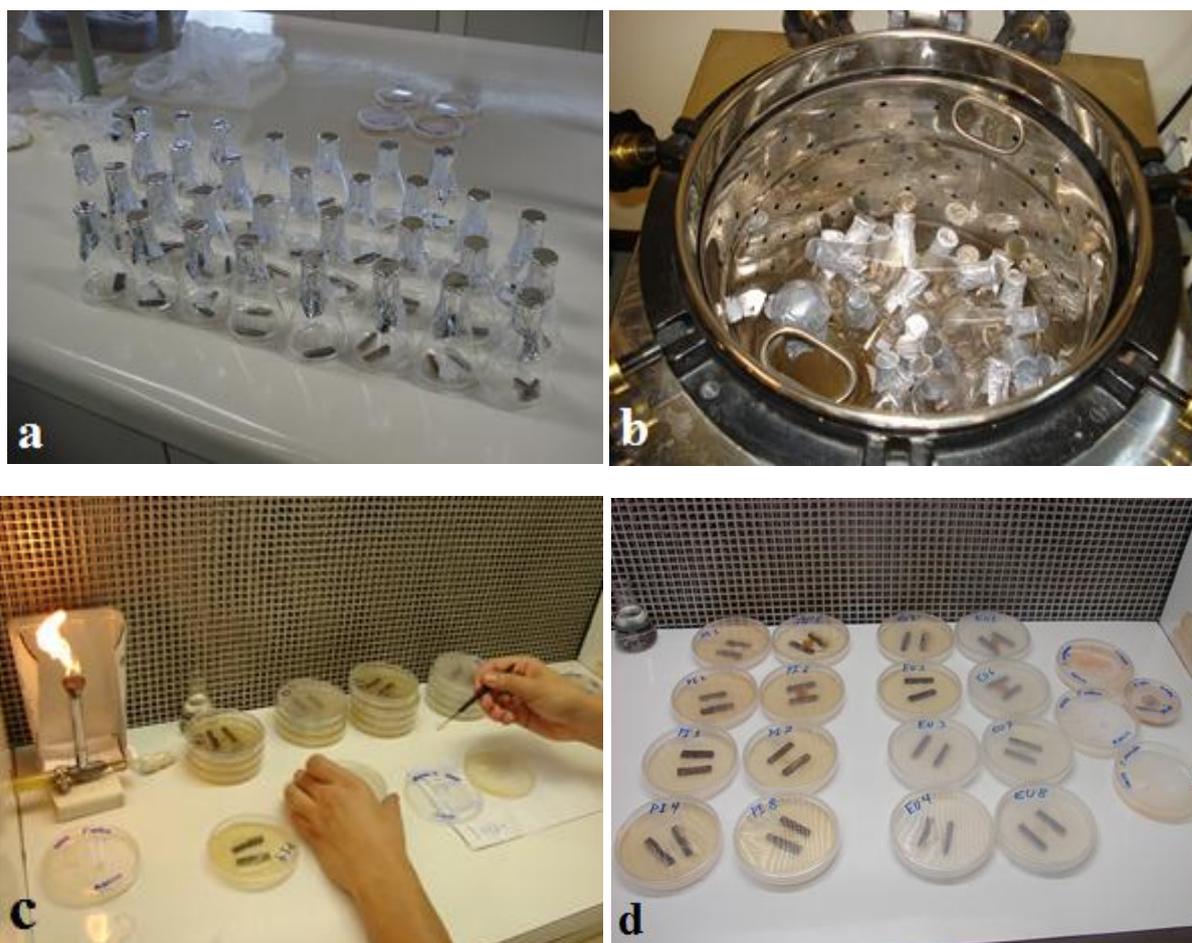
Os corpos de prova utilizados foram dos compósitos sem e com AC, sendo inicialmente usadas apenas aqueles sem AC (PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi) e sem exposição ao intemperismo natural, para uma avaliação inicial do crescimento fúngico. Após este ensaio com os compósitos sem exposição ao intemperismo natural, foram então escolhidas as amostras com três e nove meses de intemperismo, utilizando então todos os compósitos, a fim de avaliar a influência desta degradação abiótica na deterioração por fungos. A formulação e nomenclatura das amostras a partir das amostras que sofreram intemperismo natural estão na Tabela 8.

Tabela 8. Formulação dos compósitos expostos ao ensaio de biodegradação com fungos.

Amostras	Formulação			Fungos			
	Matriz (PP-EVA)	Carga (Eu ou Pi)	AC (PP-g-AM)	Tvill	Tvers	FF	PS
PP-EVA-Eu	70%	30%	–	✓	✓	✓	✓
PP-EVA-Pi	70%	30%	–	✓	✓	✓	✓
PP-EVA-Eu-AC	67%	30%	3%	✓	✓	✓	✓
PP-EVA-Pi-AC	67%	30%	3%	✓	✓	✓	✓

As imagens mostradas na Figura 39 mostram a preparação das amostras para esterilização em autoclave, as etapas de inoculação com os fungos e as placas de Petry contendo os pedaços de amostra antes de serem colocados na estufa a 25°C no escuro por 12 semanas.

Figura 39. Imagens da preparação dos corpos de prova para esterilização (a), esterilização na autoclave (b), inoculação dos fungos nas placas com as amostras (c) e placas de Petry contendo os corpos de prova dos compósitos (d).



Fonte: Autor

Após a avaliação dos resultados dos ensaios de degradação fúngica nos compósitos em meio ágar-extrato de malte (AEM), optou-se por avaliar o crescimento dos fungos nas mesmas condições em meio somente com ágar-água (A-H₂O), analisando também as amostras do PP-EVA (matriz polimérica) e os tipos de madeira utilizados (eucalipto e pinus) na forma de corpos de prova conforme a norma DIN EN 113.

4.2.3.3 Caracterização Biológica (Fúngica)

4.2.3.3.1 Análise Macroscópica (Imagens Fotográficas e Microscopia Óptica)

A análise visual macroscópica foi realizada por meio de fotos das placas de Petry a cada semana, avaliando o meio de cultura, os corpos de prova dos compósitos e o crescimento dos respectivos fungos inoculados em cada amostra (duplicata), analisado o crescimento ao final do ensaio por microscopia óptica. Foram utilizados uma câmera fotográfica Sony Cyber Shot DSC-350 e microscópio óptico Zeiss Axioskop with AxioCam ERc5s.

4.2.3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície e parte interna dos compósitos antes e após os testes de degradação fúngica foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando os microscópios eletrônicos JEOL JSM 6060 e JEOL 5008, com voltagem de 10 kV e magnificação de 1000 vezes. As amostras foram cortadas manualmente e fixadas sobre os stubs com fitas de carbono, sendo metalizadas com ouro.

4.2.3.3.3 Perda de Massa

A perda de massa dos compósitos foi obtida por meio da pesagem dos corpos de prova antes e após o ensaio de degradação fúngica (12 semanas). Foram avaliadas as amostras sem exposição ao intemperismo natural e com três e nove meses de intemperismo. Após o término do ensaio, os corpos de prova foram secos em estufa até atingirem massa constante, a partir da qual os valores de perda de massa (Pm) foram obtidos, de acordo com a equação 14.

$$Pm (\%) = (m_i - m_f) / m_i \times 100 \quad (14)$$

Onde: m_i = massa inicial, antes do ensaio de biodegradação (g)

m_f = massa final, após o ensaio de biodegradação (g)

Observação: Esta mesma metodologia e equação de cálculo foi utilizada também para avaliar a perda de massa das amostras após o ensaio respirométrico.

4.2.3.3.4 Índice de Susceptibilidade ao Ataque de Fungos (ISA)

Curling e Murphy [221] apresentaram um índice de susceptibilidade ao ataque fúngico (ISA), usado para avaliar a resistência de compósitos à base de madeira ao ataque de fungos apodrecedores. Esse índice é a razão entre a porcentagem de perda de massa da amostra e a perda de massa da madeira usada como referência no ensaio acelerado em laboratório. Assim, o ISA foi calculado dividindo-se a perda de massa atual de cada compósito pela perda de massa atual da cada amostra de madeira (referência), como mostrado na equação 15.

$$ISA = \frac{PMA}{PMR} * 100 \quad (15)$$

Onde: PMA= perda de massa da amostra em ensaio (%); PMR= perda de massa da amostra referência (neste caso, eucalipto e pinus) ao fungo apodrecedor utilizado (%).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos nas Etapas 2 e 3 (Figura 32) deste trabalho, após a exposição das amostras à degradação abiótica (intemperismo natural) e biótica (ataque fúngico). Foram analisadas as características apresentadas pelos compósitos polímero-madeira produzidos e a influência dos tipos de madeira, polímeros e agente de acoplamento no processo de degradação destes materiais.

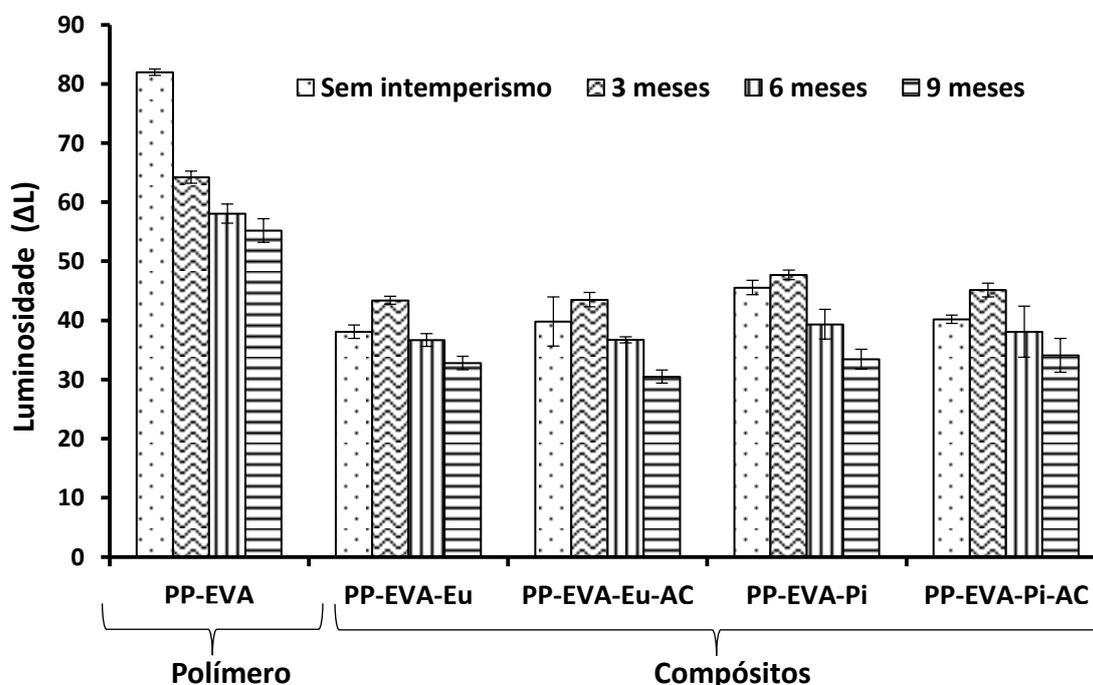
5.1 DEGRADAÇÃO ABIÓTICA

5.1.1 Avaliação da degradação por meio das propriedades ópticas e colorimétricas

A exposição dos compósitos ao ambiente natural muda tanto sua aparência quanto suas propriedades mecânicas. As alterações dos materiais originais causadas pela exposição ao clima é de grande preocupação para os consumidores [222]. Muitas vezes a qualidade e estética ditam o sucesso ou o fracasso de mercado [222, 223]. Por isso, atenção especial deve ser dada à cor para os produtos à base de madeira, porque este atributo agrega valor (qualidade percebida) para o produto. Várias reações químicas que resultam em mudança de cor/aparência são induzidos pela radiação solar [224]. A presença de grupos funcionais cromóforos em polímeros e madeira geralmente aumentam a absorção de radiação ultravioleta (UV), que mais tarde provoca fotodegradação dos compósitos de madeira plástica [224, 225]. Fotoamarelamento e/ou descoloração da madeira envelhecida tem sido atribuída à perda da fração leve da lignina em produtos solúveis em água, que eventualmente conduz à formação destes grupos cromóforos tais como ácidos carboxílicos, quinonas e radicais hidroperóxidos [224]. A mudança de coloração da madeira também pode ser influenciada pelo teor de extrativos [224-225]. Além disso, os aditivos à base de metal podem apresentar grupos cromóforos para os compósitos, e radicais fenila e carbonila são gerados durante degradação da madeira [224]. Segundo Stark e Matuana [225] as fotoreações que ocorrem durante o intemperismo natural do polímero normalmente causam a fragilização no material e mudanças de cor.

Na Figura 40 observa-se que para a amostra PP-EVA houve uma diminuição gradual do parâmetro ΔL (luminosidade), indicando uma perda de sua cor ao longo dos meses. Esta diminuição na luminosidade pode ser um resultado de depósitos de poeira e de poluentes da atmosfera, o que tornaram estas amostras mais escuras. Para os compósitos, observou-se um leve aumento do parâmetro ΔL com três meses de intemperismo, com a coloração das amostras mais claras (esbranquiçadas), porém com aumento do tempo de exposição mesmo as amostras apresentando visualmente aspecto semelhante houve um decréscimo na luminosidade, provavelmente devido a deposição de poluentes do ar (partículas de pó) [224-225].

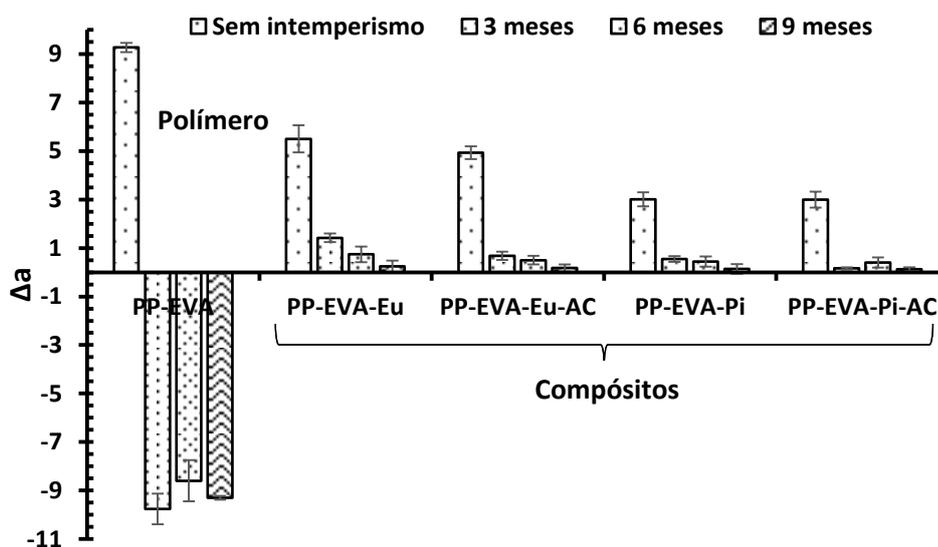
Figura 40. Luminosidade (ΔL) das amostras expostas ao intemperismo natural.



Avaliando-se o parâmetro de cor " Δa " (Figura 41-a), observa-se que a amostra PP-EVA exposta a um tempo mais longo de intemperismo apresentou uma redução neste parâmetro, se tornando menos avermelhada e mais verde (a-) com maior tempo de exposição, sendo que a amostra inicial era de cor azul claro avermelhado. Em relação aos compósitos, as amostras ficaram dentro da faixa de cor mais avermelhada (a+), devido à influência da fibra vegetal, porém apresentando decréscimo acentuado com o passar dos meses, com tendência a ir para tom de cor mais verde (a-). Os compósitos PP-EVA-Eu sem e com AC apresentaram valores de

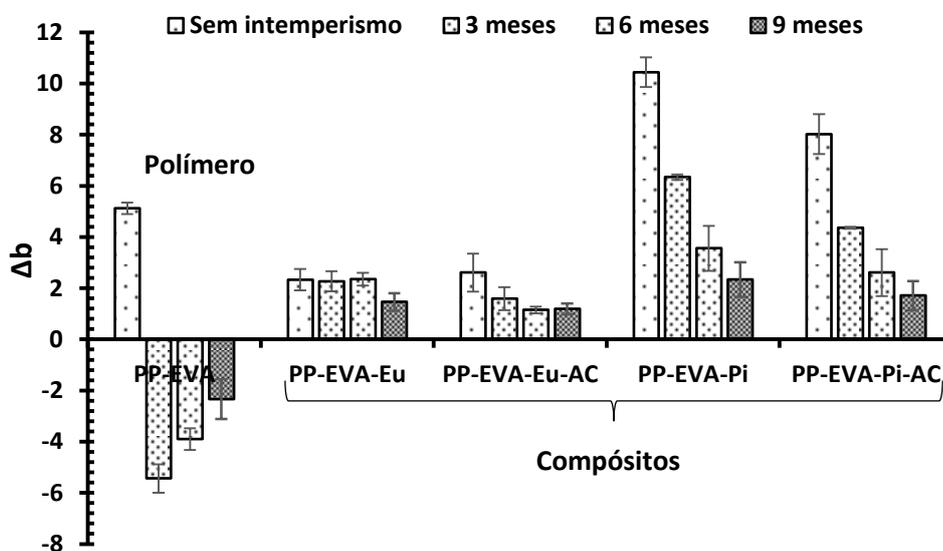
Δa mais elevados em relação aos compósitos PP-EVA-Pi sem e com AC, provavelmente influenciados pela coloração da fibra de eucalipto, com coloração bem avermelhada, ao contrário do pinus.

Figura 41. Parâmetro de cor " Δa " das amostras expostas ao intemperismo natural.



No parâmetro de cor " Δb " (Figura 42), a amostra PP-EVA sem intemperismo mostrou $\Delta b+$ (amarelado), porém com o aumento do tempo de exposição ao intemperismo houve um decréscimo significativo nos valores deste parâmetro, apresentando $\Delta b-$ (cor mais azulada).

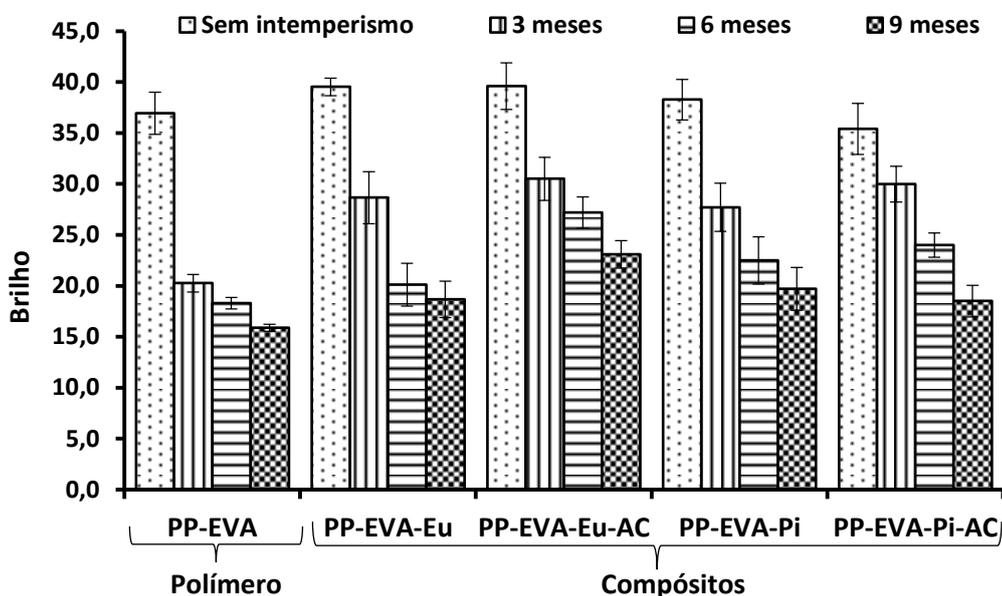
Figura 42. Parâmetro de cor " Δb " das amostras expostas ao intemperismo natural.



Todos os compósitos ficaram dentro da faixa de cor mais amarelada (b+), porém com decréscimo de valores ao longo do tempo de exposição. Este decréscimo do tom amarelado ($\Delta b+$) com maior tempo de exposição pode ser atribuído à redução de paraquinonas (estruturas cromóforas) para hidroquinonas, o que resulta em fotobranqueamento [224, 225]. Também, durante a realização das medidas, verificou-se o desprendimento de pó da superfície dos corpos de prova (esfarelamento), indicando que houve intensa degradação na superfície, iniciado pela ação fotoquímica da radiação UV (elevado IUV mostrado na Figura 35) e por *stress-cracking*, mas que tornou a camada logo abaixo da superfície protegida, fazendo-a apresentar menores índices de amarelamento.

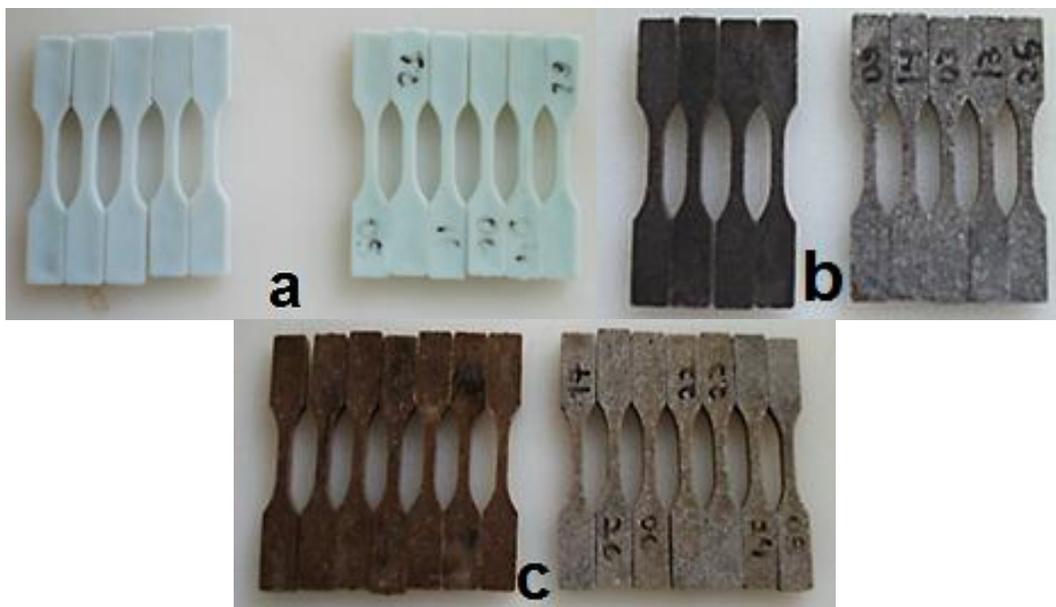
Essa degradação na superfície das amostras afetou também diretamente no brilho (Figura 43), que apresentou significativa decréscimo ao longo do período. A perda de brilho ocorre principalmente pelo aumento da porosidade do material, tornando assim a superfície tanto da matriz polimérica (PP-EVA) quanto dos compósitos mais porosa e irregular.

Figura 43. Variação do brilho das amostras após o período de exposição ao intemperismo natural.



A Figura 44 mostra os corpos de prova de tração antes e após o período de nove meses de intemperismo natural, onde foram realizadas as medições de cor, podendo-se visualizar as grande mudanças de cor das amostras após ficarem expostas às condições climáticas.

Figura 44. Imagem dos corpos de prova usados no teste de tração da amostra PP-EVA (a) e dos compósitos PP-EVA-Eu (b) e PP-EVA-Pi (c) antes (esquerda) e após nove meses de intemperismo (direita).



5.1.2. Avaliação da degradação através das mudanças na superfície

A Tabela 9 apresenta os ângulos de contato da superfície com água dos polímeros e seus compósitos sem e com o agente de acoplamento (PP-g-AM). Para as amostras sem intemperismo natural, nota-se os ângulos de contato da amostra PP-EVA mais altos que os demais materiais, apresentando valor acima de 80° . Isto se deve à alta hidrofobicidade dos materiais poliméricos.

A inserção de grupamentos polares pelo processo de oxidação na superfície de polímeros apolares faz com que o ângulo de contato diminua [118]. Desta forma, ocorre uma mudança das suas características de hidrofobicidade [120]. A diminuição do ângulo de contato neste caso indica que a superfície do polímero torna-se menos hidrofóbica, isto é, mais molhável com o processo.

É o que se observa nos ângulo de contato dos compósitos sem AC com água, onde há uma diminuição dos ângulos devido à incorporação da carga vegetal. Já entre os compósitos compatibilizados também há uma redução do ângulo de contato, devido à polaridade da estrutura do anidrido maleico, sendo mais acentuada no compósito PP-EVA-Pi-AC.

Tabela 9. Ângulos de contato com a superfície das amostras utilizando dois líquidos: água (polar) e di-iodometano (apolar).

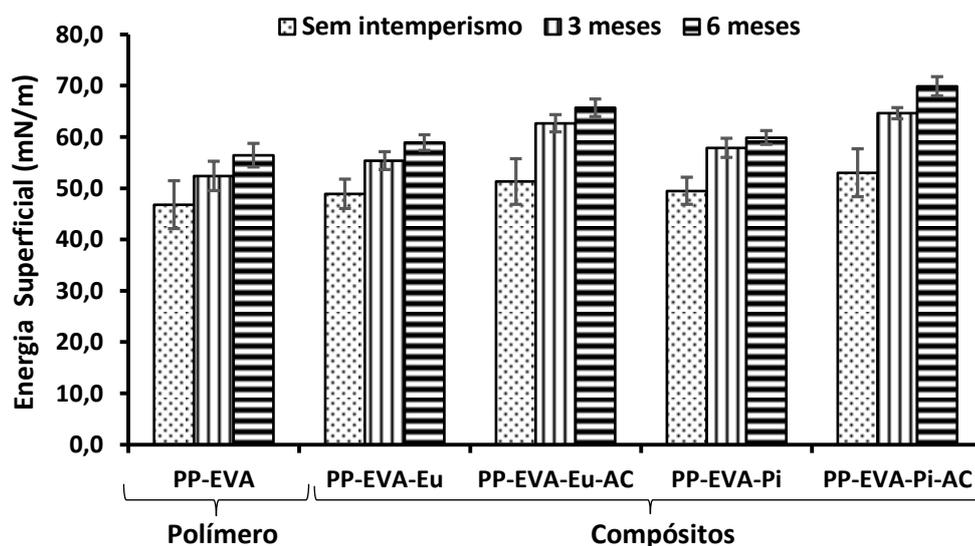
Ângulos de Contato				
H₂O				
Amostras	Sem intemperismo	3 meses	6 meses	9 meses
PP-EVA	87,7 ± 1,4	70,6 ± 2,5	37,6 ± 2,5	-
PP-EVA-Eu	79,6 ± 1,7	67,6 ± 2,1	38,9 ± 2,4	-
PP-EVA-Eu-AC	76,0 ± 2,3	63,7 ± 1,9	34,8 ± 2,7	-
PP-EVA-Pi	79,4 ± 1,6	60,4 ± 2,3	38,4 ± 3,2	-
PP-EVA-Pi-AC	75,5 ± 1,9	57,3 ± 2,3	36,5 ± 3,0	-
CH₂I₂				
PP-EVA	49,8 ± 1,4	52,3 ± 1,5	55,4 ± 2,7	-
PP-EVA-Eu	56,3 ± 1,5	52,4 ± 1,2	49,7 ± 3,1	-
PP-EVA-Eu-AC	58,9 ± 1,0	57,3 ± 2,4	52,2 ± 3,0	-
PP-EVA-Pi	57,9 ± 1,2	54,4 ± 2,2	51,4 ± 2,6	-
PP-EVA-Pi-AC	59,4 ± 1,3	58,3 ± 2,4	52,6 ± 3,2	-

Observa-se que o ângulo de contato da água com a superfície das amostras diminuiu com o aumento do tempo de exposição. Tais mudanças significam um aumento na hidrofiliabilidade da superfície causada por espécies químicas adicionais contendo oxigênio na superfície das amostras. Este método pode ser aplicado qualitativamente para a observação da formação de espécies oxidativas durante a foto-oxidação e degradação da superfície dos materiais. As condições climáticas e o tempo de exposição também influenciaram diretamente nos resultados. Como consequência, não foi possível realizar o ensaio do ângulo de contato nas amostras expostas à nove meses de intemperismo, pois as superfícies estavam muito fragilizadas, com erosão, escamações e com fissuras (*stress-cracking*), fazendo com que a gota de água deionizada se espalhasse pela superfície instantaneamente após a dispersão pela microseringa.

Conforme Mykhaylyk [118], os ângulos de contato de líquidos em superfícies poliméricas são utilizados para determinar a molhabilidade desses sólidos a partir do cálculo de suas tensões superficiais sólido-vapor. Porém os ângulos de contato de superfícies poliméricas são influenciados por outros fenômenos como rugosidade, heterogeneidade química, orientação molecular e solubilidade parcial do polímero (no caso de misturas poliméricas). A origem da tensão superficial de um líquido é a força de atração das moléculas que o compõe [120].

Em relação ao diiodometano, por este ser um solvente apolar, apresenta ângulos de contato inferiores ao da superfície dos materiais com água. Com o aumento do tempo de exposição ao intemperismo há uma leve diminuição do ângulo de contato com CH_2I_2 , fazendo assim com que aumente sua componente dispersa (apolar). Como há um aumento também da componente polar, devido à maior oxidação sofrida pelas amostras ao longo do período de exposição, isso faz com que aumente a energia de superfície dos compósitos, principalmente os compatibilizados. Na Figura 45 são apresentados os resultados da energia superficial das amostras, onde observa-se que o tempo de intemperismo natural influenciou significativamente a molhabilidade da superfície dos materiais.

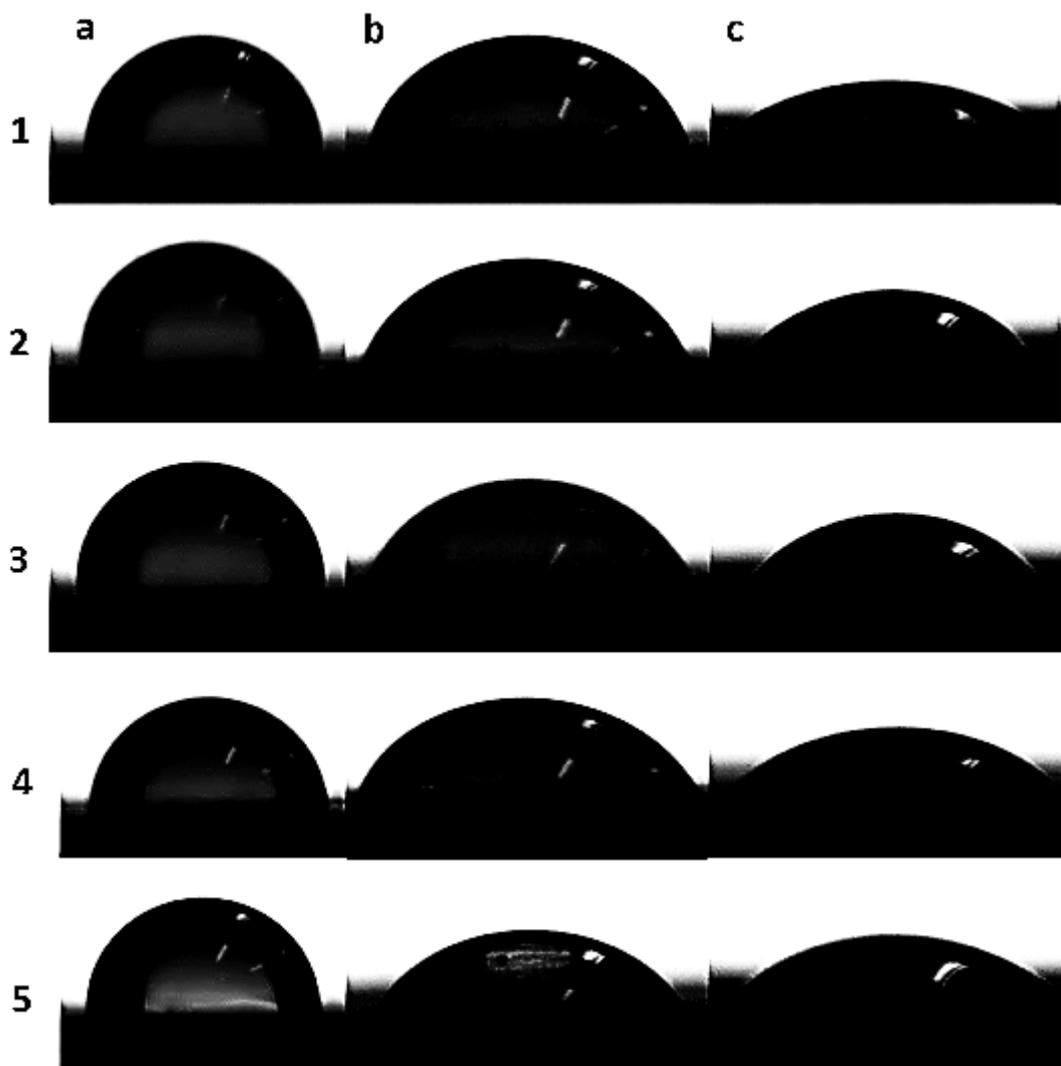
Figura 45. Energia de superfície das amostras após o tempo de intemperismo natural.



Nos compósitos sem exposição ao intemperismo natural, observa-se que a energia superficial dos compósitos compatibilizados (PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC) se manteve em patamares semelhantes aos não compatibilizados. Com o decorrer do tempo de intemperismo natural, tanto a matriz polimérica (PP-EVA) quanto os compósitos sem e com AC apresentaram um aumento mais significativo na energia superficial, indicando assim uma maior proporção de grupos polares presentes. Isto está diretamente relacionado às condições climáticas ao qual as amostras foram submetidas, causando fotodegradação, oxidação, degradação hidrolítica e *stress-cracking*, todos estes eventos de degradação devido à alta radiação UV, principalmente durante os meses de verão, e aos altos níveis de precipitação

em alguns meses de exposição. A Figura 46 mostra imagens das gotas de água na superfície dos materiais durante o período de intemperismo natural.

Figura 46. Imagens das gotas de água sobre a superfície das amostras indicando sua molhabilidade: (1) PP-EVA; (2) PP-EVA-Eu; (3) PP-EVA-Eu-AC; (4) PP-EVA-Pi; (5) PP-EVA-Pi-AC. Condições de exposição: (a) sem intemperismo; (b) três meses de intemperismo; (c) seis meses de intemperismo.

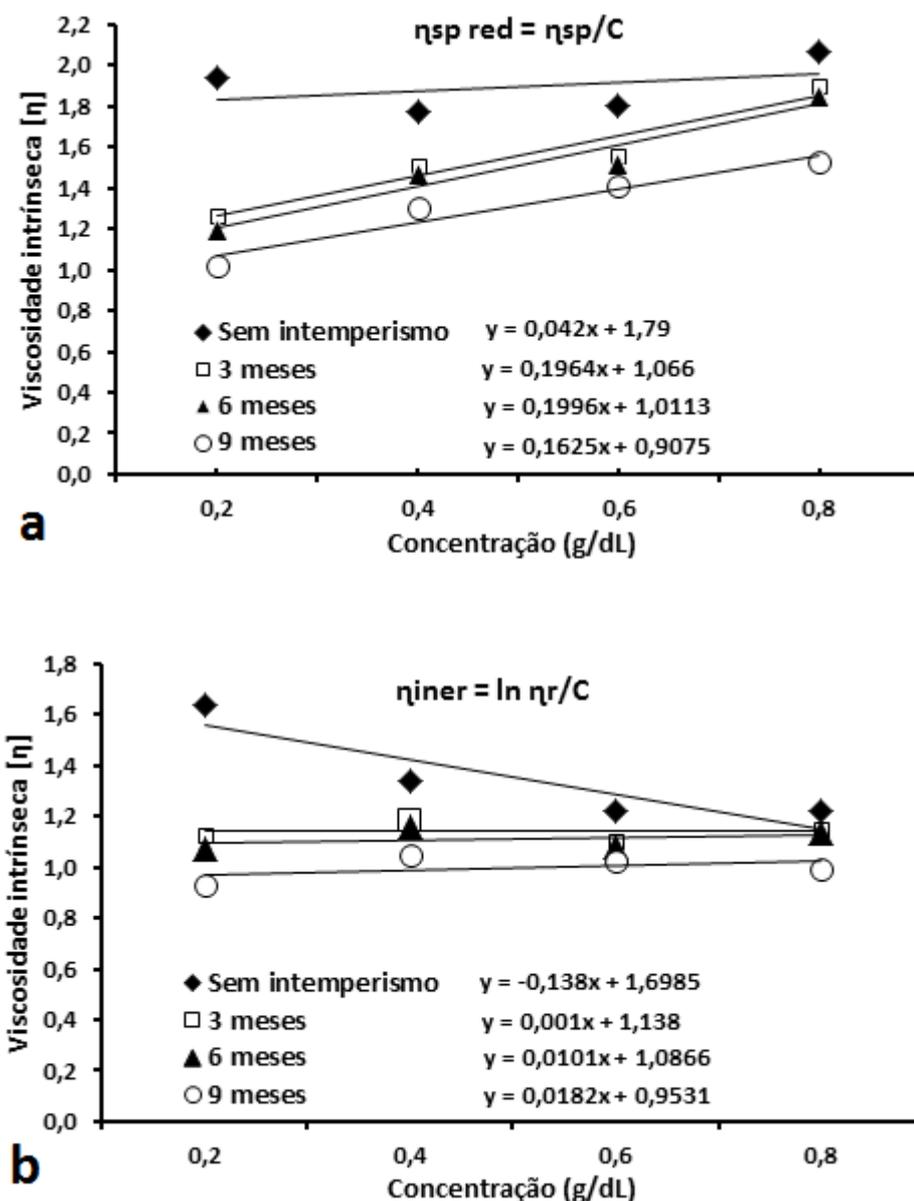


5.1.3. Avaliação da degradação pela variação da massa molar

A viscosidade intrínseca (η) foi obtida experimentalmente utilizando a equação de Huggins, calculando-se a massa molar viscosimétrica média (M_v) do polímero, por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada ($[\eta] = k M_v^a$) [125, 206]. Degradações envolvem em geral várias reações de quebra de ligações primárias da

cadeia principal do polímero, e assim a formação de uma nova estrutura química. Quando não se formam ligações cruzadas, ocorre a redução da massa molar, com diversas alterações que normalmente implicam em mudanças das propriedades físico-químicas [225, 226]. As variações dos valores da viscosidade intrínseca $[\eta]$ indicam uma tendência na redução da massa molar viscosimétrica média das amostras após degradação, confirmando a diminuição do tamanho das cadeias moleculares e a cisão das cadeias [225, 226]. A Figuras 47 apresenta as relações da $\eta_{sp\ red} = \eta_{sp}/C$ e $\eta_{iner} = \ln \eta_r/C$ das amostras de PP-EVA antes e após três, seis e nove meses de intemperismo, respectivamente.

Figura 47. Relação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ x concentração para obtenção da $\eta_{sp\ red} = \eta_{sp}/C$ (a) e $\eta_{iner} = \ln \eta_r/C$ (b) das amostras PP-EVA.



Através da $\eta_{sp} \text{ red} = \eta_{sp}/C$ e $\eta_{iner} = \ln \eta_r/C$ determinou-se a viscosidade intrínseca $[\eta]$ e a massa molar viscosimétrica (M_v) das amostras.

A Tabela 10 apresenta os valores de $[\eta]$ e de M_v das amostras PP-EVA expostas ao intemperismo. Observa-se que as amostras de PP-EVA apresentaram redução nos valores de M_v média ao longo dos meses, sendo a diminuição mais elevada na amostra com nove meses de intemperismo natural. Os resultados de viscosidade mostram que a tendência com que a viscosidade diminui é similar à tendência com que o índice de fluidez aumenta. A correlação do massa molar viscosimétrica média (M_v) com o índice de fluidez (5.1.4) dos polímeros analisados, mostra que a M_v diminui com o aumento do índice de fluidez, como é esperado, já que o processo de degradação envolve preferencialmente a cisão de cadeias poliméricas.

Tabela 10. Valores de $[\eta]$ e massa molar viscosimétrica (M_v) das amostras de PP-EVA expostas a diferentes tempos de intemperismo natural ($k = 0,00011$ e $a = 0,8$).

Tempo	$[\eta]$ (dl/g)	M_v (g/mol)
Sem intemperismo	1,7442	177.932,2
3 meses	1,1020	100.227,3
6 meses	1,0489	94.227,3
9 meses	0,9303	81.108,6

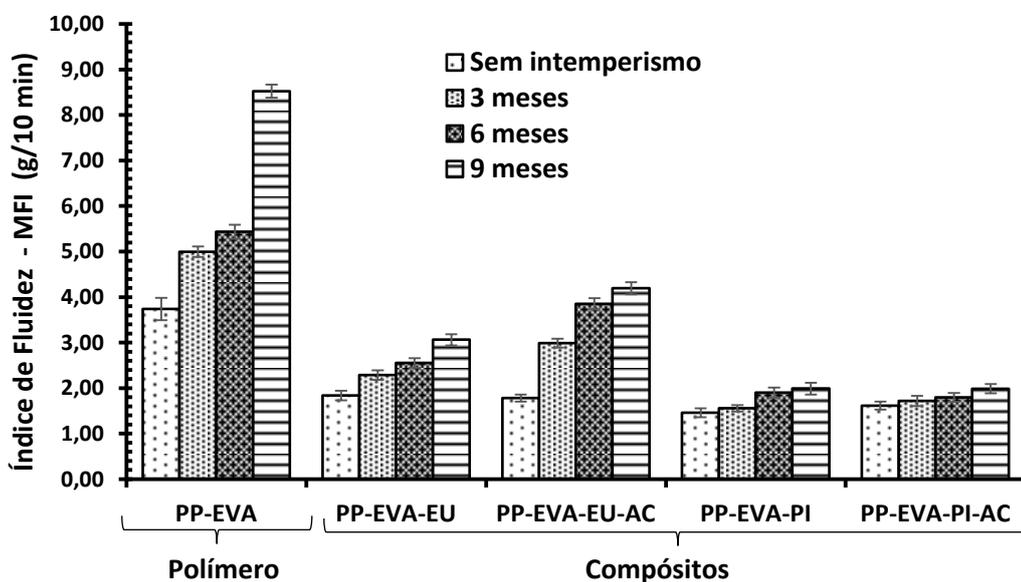
As amostras de PP-EVA com três, seis e nove meses de intemperismo apresentaram redução nos valores da massa molar de 43%, 47% e 54% respectivamente, em relação à amostra inicial (sem intemperismo natural). O processo fotodegradativo do PP durante os três meses iniciais de intemperismo à que as amostras foram expostas pode explicar a queda mais acentuada da M_v neste período, pois foi principalmente entre os meses de verão (fevereiro a abril de 2013), onde a temperatura média foi acima de 30°C e o IUV foi bastante alto, como mostrado na Figura 35 com valores considerados muito altos (entre 8 a 10) e alguns dias sendo > 14, considerado extremo. Isto indica que ocorreu a quebra das ligações poliméricas, especialmente no carbono terciário, diminuindo a massa molar. Desta forma, observou-se que as amostras expostas as condições de intemperismo natural apresentaram a maior redução nos valores de M_v , pois de acordo com Rabello e White [227], a ação da radiação ultravioleta influencia nos materiais poliméricos, tal que eles sofrem uma série de reações químicas oxidativas que podem causar falhas

prematuras em serviço. Neste processo de degradação com radiação UV, no qual envolve basicamente absorção de radiação ultravioleta e subseqüentes reações oxidativas, podem causar a redução da massa molar e assim a alteração na estrutura química do polímero.

5.1.4 Avaliação da degradação por reologia

A Figura 48 mostra os valores do índice de fluidez da matriz polimérica e dos compósitos antes e após a exposição ao intemperismo natural. Pode-se observar que o PP-EVA pós-consumo apresenta um maior índice de fluidez (menor viscosidade) quando comparado aos compósitos. A amostra PP-EVA 9 meses apresenta mais que 110% em relação a mesma amostra sem intemperismo. Já a presença da fibra (Eu ou Pi), aumenta a viscosidade, como esperado, resultando na diminuição do MFI (índice de fluidez), fato que pode estar relacionado pelo impedimento ao escoamento que exerce a fibra vegetal na matriz polimérica.

Figura 48. Índice de fluidez da matriz e dos compósitos após exposição ao intemperismo natural.



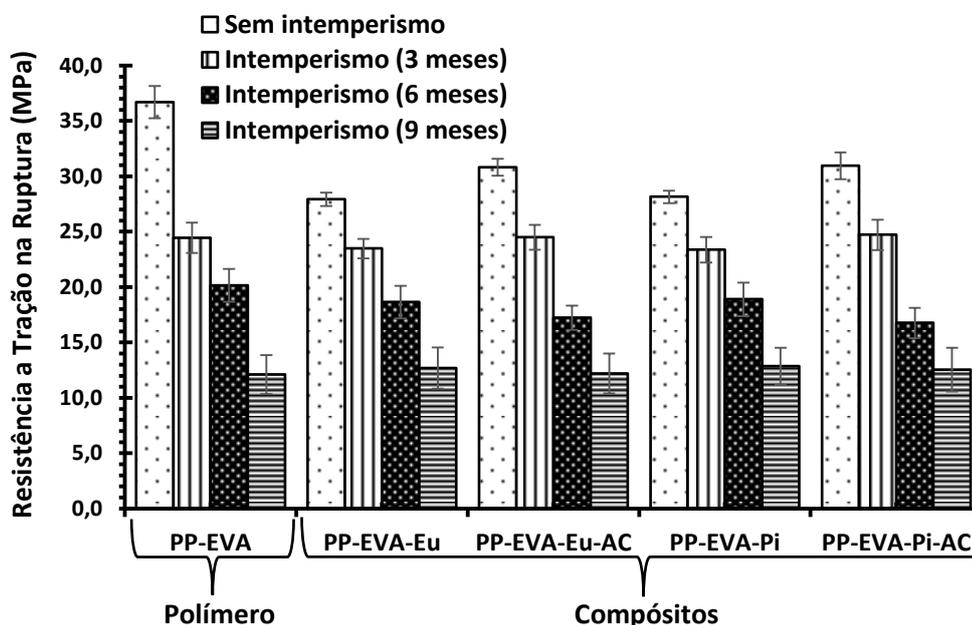
Em relação à incorporação do agente de acoplamento (PPgAM) observa-se que os compósitos compatibilizados apresentaram um aumento do índice de fluidez (MFI) quando comparados aos compósitos sem a presença de AC, especialmente nos compósitos compatibilizados (PP-EVA-EU-AC e PP-EVA-Pi-AC).

Já comparando o tempo de exposição das amostras e sua degradação, observa-se que devido ao alto número de cisão de cadeias, o valor do índice de fluidez das amostras expostas às intempéries aumentou significativamente. De acordo com vários autores [228-230], este tipo de comportamento é consequência do mecanismo de degradação do PP, que envolve reações de quebra de cadeias, que ocorrem através da cisão β de radicais alcoxi gerados pela auto-oxidação do polipropileno ou pela foto-clivagem de hidroperóxidos [228]. Como subproduto dessas reações tem-se a formação de grupos carbonila, que é o principal grupo químico característico da degradação oxidativa do PP, assim como do grupo carbonila do copolímero EVA [229].

5.1.5 Avaliação da degradação pelas propriedades mecânicas

A Figura 49 mostra os resultados de resistência à tração das amostras sem e com exposição ao intemperismo natural.

Figura 49. Resistência à tração da matriz polimérica e dos compósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural.



Nota-se que os compósitos após a exposição apresentaram um decréscimo na resistência à tração com diferentes respostas dependendo da composição. Os compósitos compatibilizados (com AC) sem intemperismo obtiveram melhor desempenho mecânico que aqueles que sofreram degradação abiótica após os meses de exposição ao envelhecimento natural. Após três meses de intemperismo

os compósitos compatibilizados (PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC) sofreram um decréscimo em sua resistência, com valores semelhantes aos compósitos não compatibilizados. Já com seis meses de intemperismo houve uma leve queda nos valores de resistência à tração, se mantendo novamente nos mesmo patamares com nove meses de intemperismo natural.

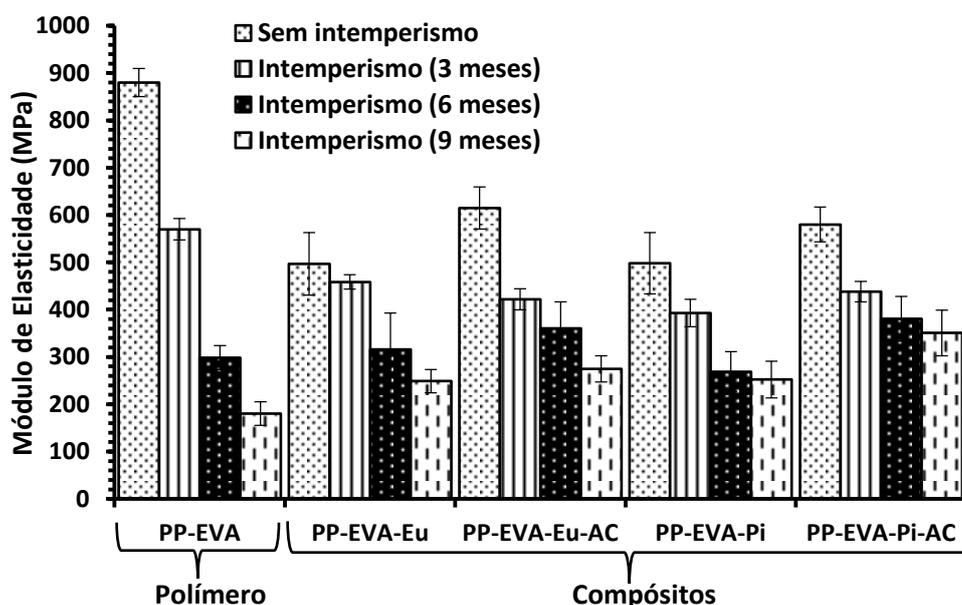
Estes resultados indicam provavelmente que as amostras estão sujeitas a vários tipo de degradação, como hidrolítica, foto-oxidativa, térmica e por *stress-cracking* na qual poderia ocorrer a cisão de algumas cadeias [231], afetando assim diretamente as propriedades mecânicas e fragilização do material. Outro fator importante é que no PP, a cisão de cadeias através das reações de fotólise dos hidroperóxidos também geram grupos carbonila [232]. Mas também a erosão, formação de irregularidades, propagação de vazios e fissuras causados pela exposição influenciaram no decréscimo acentuado desta propriedade, pois são nestas imperfeições que se concentram as tensões, acelerando rapidamente a ruptura.

As propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais curtas dependem de diversos fatores que determinam a área superficial capaz de realizar a transferência de tensão da matriz para as fibras [232]. Estes fatores incluem parâmetros como comprimento, diâmetro, razão de aspecto, orientação e distribuição das fibras na matriz polimérica, sendo que estes parâmetros são dependentes das condições de processo utilizadas para a confecção dos compósitos [233] e também da adesão entre a fibra e a matriz que é responsável pela eficiência na transferência de tensão da matriz para o reforço [234].

Os efeitos da radiação ultravioleta no comportamento mecânico do PP tem sido relatados por vários autores [235-237]. Observa-se, em geral, uma redução drástica nas propriedades mecânicas, fato atribuído às reações oxidativas que levam à cisão de cadeias principalmente na região das moléculas que participam de mais de uma lamela cristalina (as chamadas moléculas atadoras) que, juntamente com a formação de fissuras superficiais, provoca grande deterioração diminuindo a resistência desse polímero [237, 238]. As reações de cisão de cadeia reduzem a massa molar do polímero (PP-EVA), sendo observado indiretamente um aumento significativo do índice de fluidez e geração de grupos carbonila.

Em relação ao módulo de Young das amostras (Figura 50), observa-se que tanto na amostra do polímero (PP-EVA) quanto nos compósitos as condições climáticas afetaram fortemente os resultados, havendo queda gradativa nos valores de módulo elástico, tornando o material menos rígido com maior tempo de exposição. A matriz polimérica sofreu uma queda bastante elevada nos valores de módulo ao longo do tempo, certamente influenciada pelas drásticas condições do clima, principalmente nos três meses iniciais, onde as temperaturas e radiação UV se mantiveram elevados, causando degradações térmicas e foto-oxidativas. As chuvas (atingiu-se valores de 70 mm de precipitação no período de verão como mostrado na Figura 35) também podem ter acelerado o processo degradativo, causando degradação hidrolítica especialmente na fibra vegetal e por meio de fissuras formadas na superfície, causando degradação por *stress-cracking* [111]. Entre os compósitos, os compatibilizados e sem intemperismo apresentaram módulos superiores aos não compatibilizados. Já com três meses de intemperismo os compósitos não compatibilizados e compatibilizados apresentaram módulos semelhantes, e com seis e nove meses os compósitos compatibilizados se mostraram mais resistentes. Cabe mencionar que entre os compósitos compatibilizados, o PP-EVA-Pi-AC apresentou uma queda menor nos valores de módulo que o PP-EVA-Eu-AC.

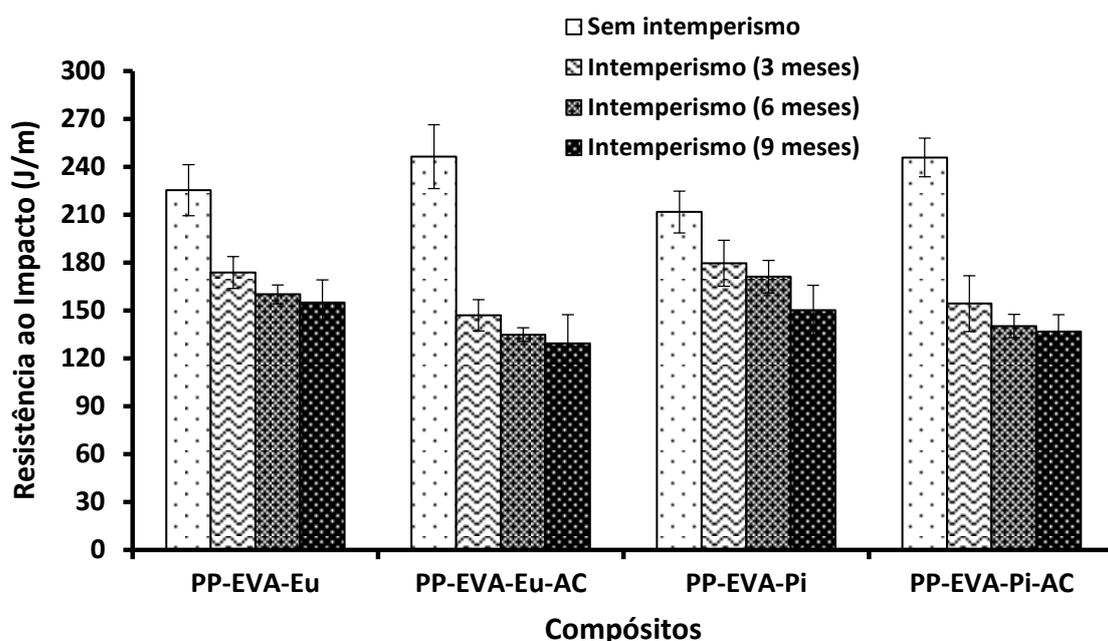
Figura 50. Módulo de Young da matriz polimérica e dos compósitos durante o intemperismo natural.



Na Figura 51 estão os resultados de absorção ao impacto dos compósitos. Observa-se que há uma queda gradativa dos valores de resistência com o aumento dos dias de exposição ao intemperismo natural, porém os compósitos compatibilizados (PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC) e sem intemperismo apresentaram maior resistência ao impacto, fato que pode ser explicado pela melhor interação do AC nos compósitos, promovendo uma maior adesão entre a carga vegetal e a matriz polimérica.

Porém com o passar do tempo e sob a influência das condições climáticas, há uma redução da resistência ao impacto das amostras compatibilizadas em relação às não compatibilizadas, mostrando assim que as condições externas como temperatura, umidade e radiação UV afetaram diretamente estes materiais.

Figura 51. Resistência ao impacto dos compósitos durante o intemperismo natural.

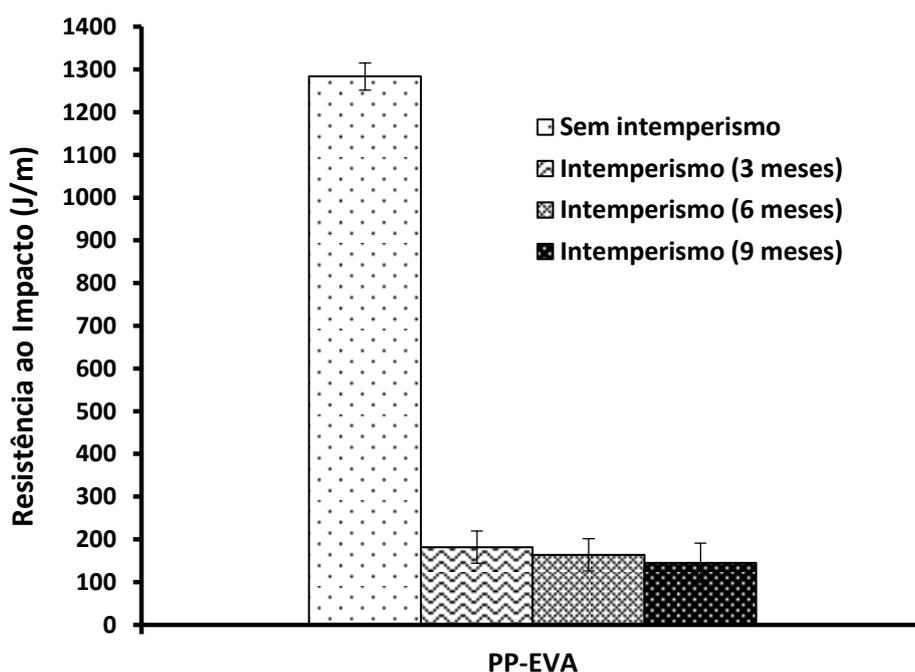


Os compósitos compatibilizados sofreram mais com estas condições impostas pelo intemperismo natural, fato que pode estar relacionado ao mecanismo de degradação do PP, onde ocorre a cisão de cadeias e a formação de grupos carbonila [239], à presença do EVA presente na matriz, que favorece a formação de reações de reticulações [240], além do próprio agente de acoplamento (PP-g-AM), que apresenta grupos carbonila em sua estrutura, favorecendo mais ainda o processo degradativo [241]. Também o efeito da redução da massa molar pode ser destacado, contribuindo para fortemente para a redução desta propriedade.

Em geral, a adição da carga introduz regiões de fraca adesão interfacial e concentração de tensão no compósito, pois as partículas reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas reduzindo assim a absorção de energia [239] do compósito. A diminuição da tenacidade durante o processo de degradação ocorre devido à presença de vazios tanto na superfície quanto no interior dos corpos de prova, facilitando a propagação de trincas e diminuindo as propriedades mecânicas [242]. A adição do pó de madeira reduziu também a resistência ao impacto dos compósitos quando comparados à matriz de PP-EVA. Cabe mencionar que após três meses de exposição houve uma queda acentuada na resistência ao impacto, mas nos meses subsequentes o decréscimo foi lento, indicando que provavelmente a umidade das amostras pode ter atuado como plastificante, dando uma aparente estabilidade nesta propriedade.

Em relação à matriz polimérica (PP-EVA), observa-se na Figura 52 que a queda na resistência ao impacto foi muito mais drástica, sendo que na amostra sem exposição ao intemperismo foi utilizado um martelo de 11 J para a quebra do corpo de prova, já a partir dos três meses de exposição foi utilizado o martelo de 2,75 J para o ensaio, sendo que a redução na resistência foi de mais de 85%.

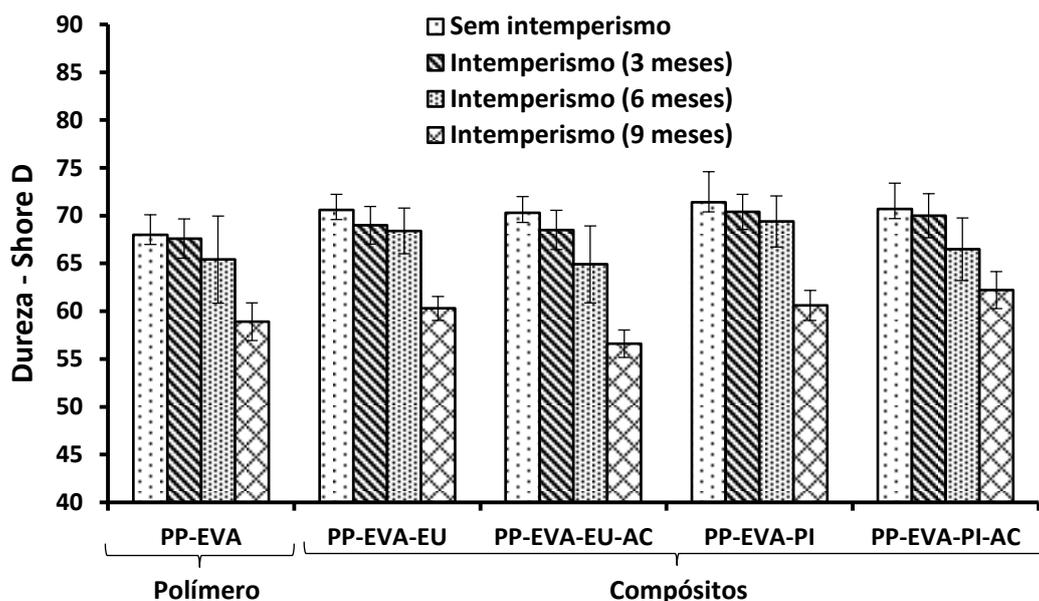
Figura 52. Resistência ao impacto da matriz de PP-EVA durante o ensaio de intemperismo natural.



Este resultado mostra que a matriz PP-EVA sofreu degradação foto-oxidativa pela alta dose de radiação UV. Entre os nove meses avaliados, muitos dias tiveram índice de radiação UV extremamente altos (10-14), como mostrado na Figura 35; também pode ter ocorrido degradação por *stress cracking*, pois durante o período houve uma grande frequência de chuvas, com uma média de precipitação de 35 mm, atingindo valores de até 70 mm, a qual pode ter acelerado a degradação hidrolítica tanto do PP quanto do EVA.

A dureza do polímero e dos compósitos são apresentados na Figura 53. Observa-se que todas as amostras não expostas ao intemperismo natural apresentaram valores de dureza shore D semelhantes, com uma leve superioridade para os compósitos em relação à matriz de PP-EVA.

Figura 53. Dureza shore D da matriz polimérica e dos compósitos durante o intemperismo natural.



Porém, com o aumento do tempo de exposição e fortemente influenciados pelas condições climáticas, houve uma queda na dureza, perceptível a partir das amostras com nove meses de intemperismo. No início da exposição natural, o oxigênio difunde-se parcialmente na superfície da amostra, sem reagir internamente. Assim, o interior apresenta uma tendência um pouco menor de reticulação. Isto ocorre em estágios iniciais da degradação, enquanto que em tempos de exposição mais prolongados o oxigênio consegue atingir o interior das amostras

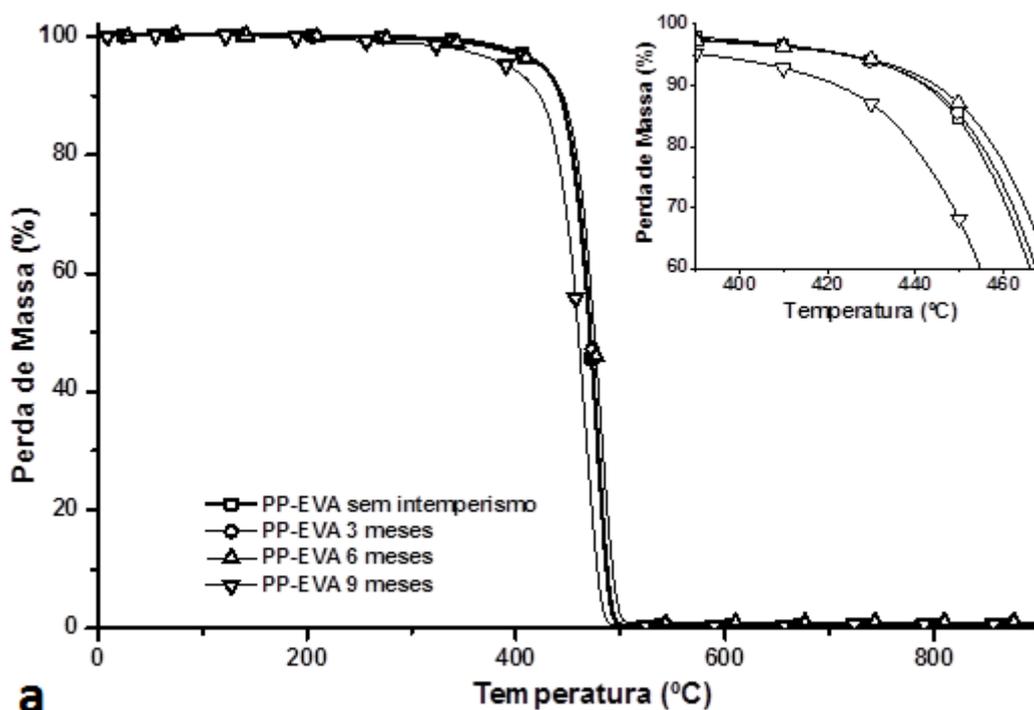
(especialmente nas regiões amorfas), e assim as reações de cisão de cadeia voltam a dominar o processo fotodegradativo [243, 244].

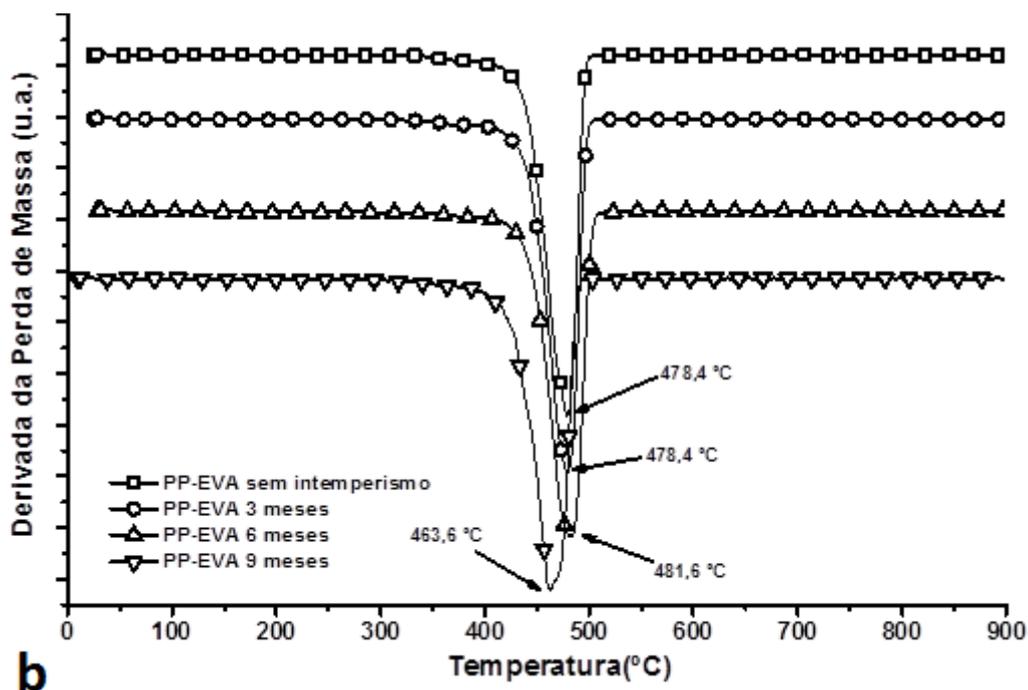
Cabe mencionar aqui também que como no resultado do módulo de elasticidade, esta queda pode estar influenciada pela umidade nas amostras (devido às precipitações) que estariam atuando como plastificantes, resultando numa diminuição aparente da rigidez e dureza do material.

5.1.6 Avaliação da degradação pela estabilidade térmica dos compósitos

A fim de analisar as temperaturas de decomposição dos compósitos, avaliando as variações da massa em função da temperatura, foi realizada análise de TGA. Visando determinar as temperaturas de início, fim e máximas de decomposição das amostras e permitir a caracterização de cada estágio de degradação térmica, foram obtidas as curvas TG e suas curvas derivadas (DTG) em função da temperatura. A Figura 54 apresenta os termogramas com as curvas TG e DTG das amostras de PP-EVA utilizadas nos compósitos em função da temperatura, sem e com exposição ao intemperismo natural por até nove meses.

Figura 54. Curvas TG (a) e DTG (b) das amostras PP-EVA expostas ao intemperismo natural.

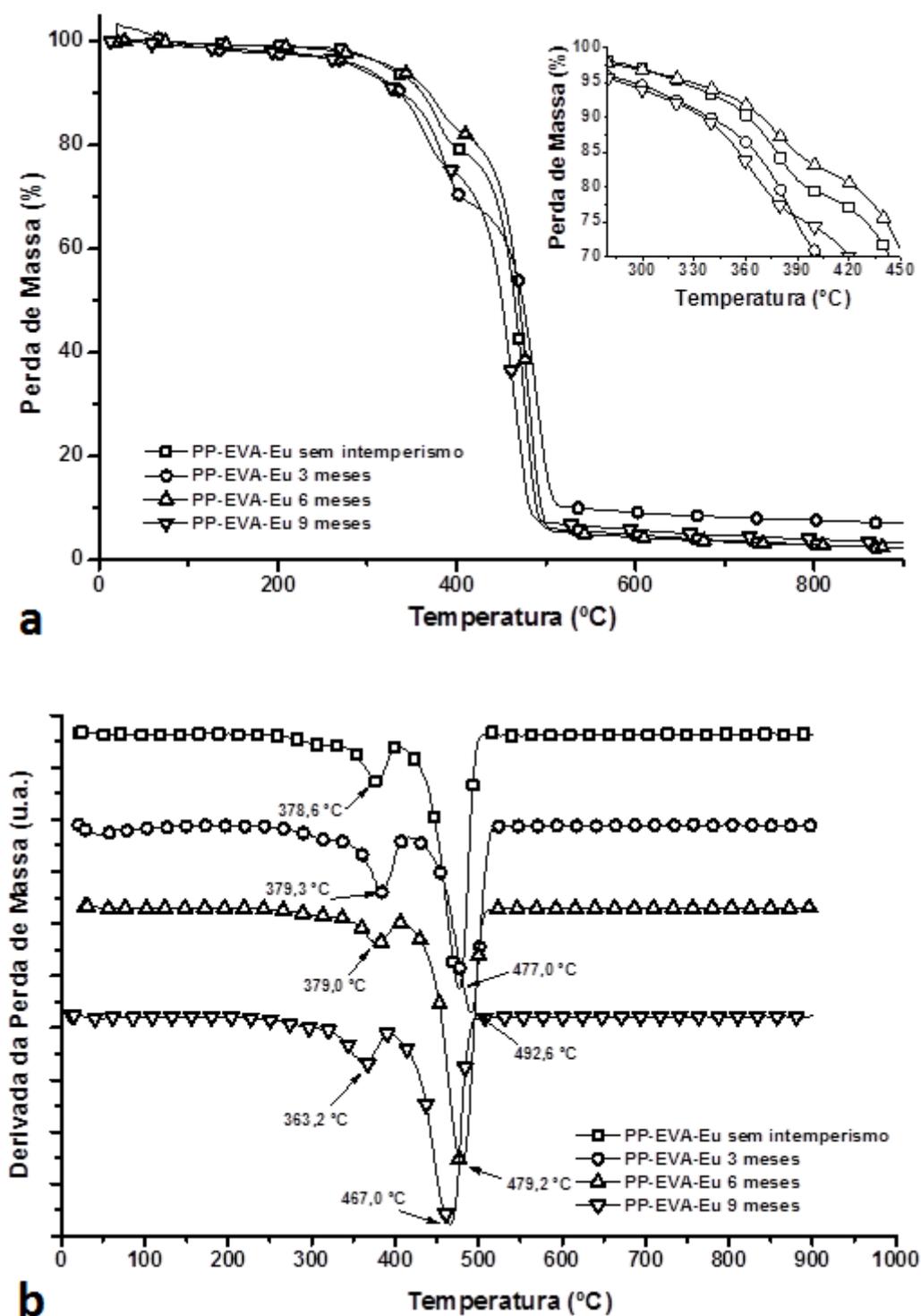




Observa-se que as temperaturas de início da perda de massa entre as amostras sem intemperismo e expostas ao intemperismo natural por três e seis meses foram semelhantes. Estas amostras sofreram apenas um estágio de degradação com temperaturas de “onset” próximas a 455°C e $T_{máx}$ em 481°C, que pode ser atribuído à degradação do PP da amostra (em maior proporção). Estes valores estão de acordo com Catto [195]. Porém, a amostra PP-EVA 6 meses apresentou uma estabilidade térmica levemente superior às demais. Já a amostra PP-EVA 9 meses apresentou uma temperatura de início da perda de massa inferior. No gráfico destacado à direita da figura pode-se visualizar melhor que há uma menor estabilidade térmica da amostra PP-EVA 9 meses, indicando que a amostra começa a perder massa e se decompor com uma temperatura inferior. Assim, o efeito da degradação foto-oxidativa e hidrólise causadas pela exposição às condições climáticas fica evidenciada pela amostra com maior tempo de exposição ao intemperismo natural, onde ocorre a cisão das cadeias poliméricas. Pelas curvas DTG (Figura 54-b), obtidas a partir da 1ª derivada das curvas TG, verifica-se também que a amostra PP-EVA 9 meses apresentou um pico de temperatura de decomposição inferior (deslocamento de ~15°C) às demais amostras expostas a tempos inferiores, confirmando assim esta maior degradação.

A Figura 55 apresenta as curvas TG e DTG, respectivamente, para o compósito PP-EVA-Eu.

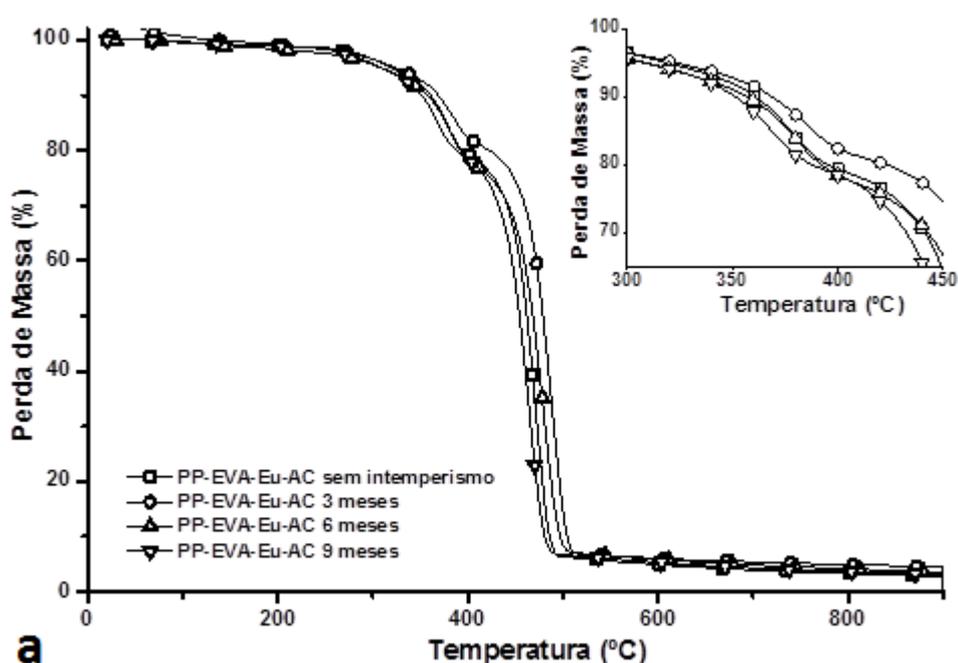
Figura 55. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compósitos PP-EVA-Eu expostos ao intemperismo natural.

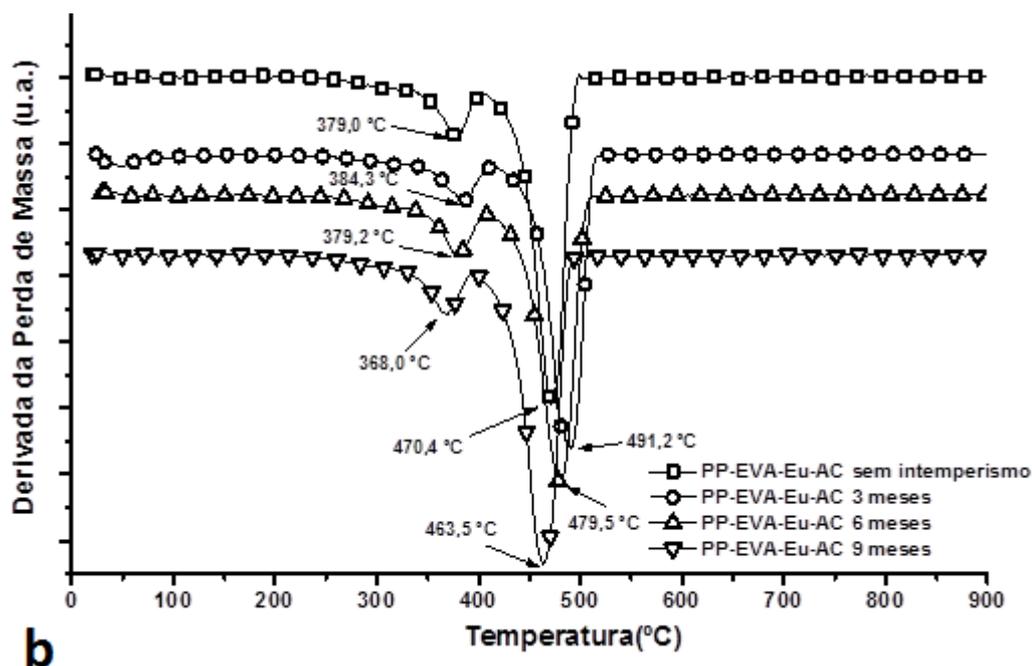


Para as fibras de madeira normalmente a primeira perda de massa ocorre antes dos 100°C e pode ser atribuída a evaporação da água assim como extrativos de baixa massa molar presentes na amostra [245]. A segunda perda de massa que inicia próximo a 200°C e estende-se até aproximadamente 390°C está associada com a degradação dos polissacarídeos, hemicelulose, celulose e a lenta degradação da lignina [245]. Acima dos 400°C ocorre a degradação de lignina e a evaporação dos componentes voláteis formados [245, 246]. Conforme Kim *et al.* [247] a despolimerização da hemicelulose ocorre entre 180 e 350°C, a lignina degrada entre 250 e 500°C e a degradação da celulose ocorre entre 275 e 350°C. Nos compósitos em geral há dois estágios de perda de massa, um acima de 350°C, referente à degradação dos componentes da madeira, como a hemicelulose, celulose e parte da lignina, e outro na faixa acima de 450°C, referente à degradação do polímero. Por meio das curvas DTG (Figura 55-b) pode-se verificar que o compósito PP-EVA-Eu com nove meses de intemperismo natural apresentou temperaturas de decomposição inferiores aos demais, nos dois estágios, indicando a menor estabilidade térmica desta amostra.

A Figura 56 mostra as curvas TG e DTG, respectivamente, do compósito PP-EVA-Eu-AC.

Figura 56. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compósitos PP-EVA-Eu-AC expostos ao intemperismo natural.





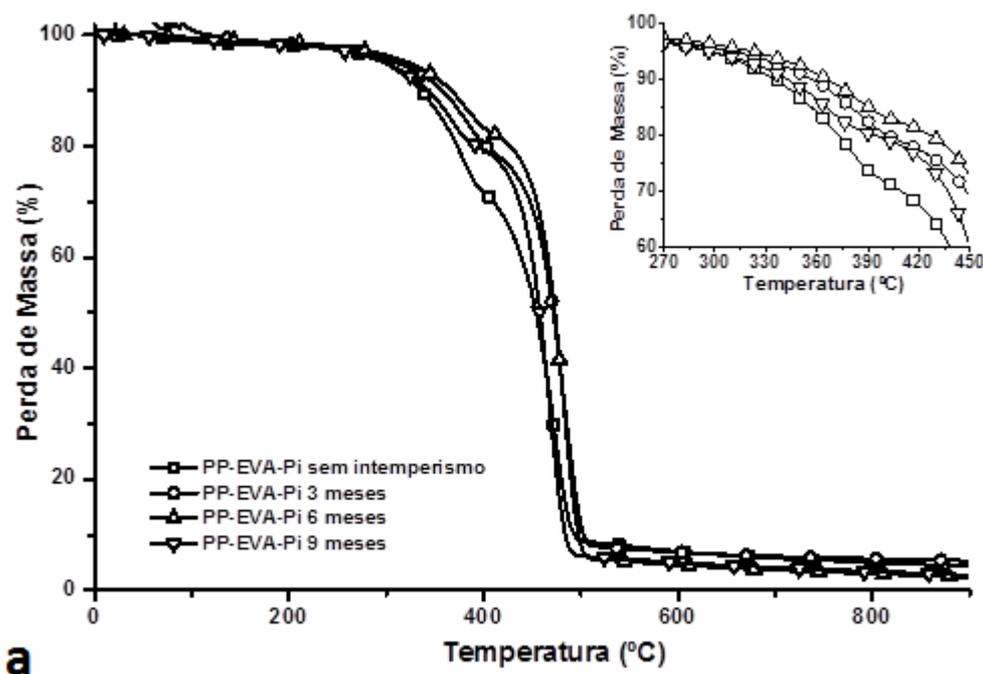
As curvas TG (Figura 56-a) mostram que o compósito PP-EVA-Eu-AC apresentou temperaturas de início da perda de massa diferentes tanto no 1º quanto no 2º estágio de decomposição. O compósito PP-EVA-Eu-AC com três meses de intemperismo apresentou uma maior estabilidade térmica, resultado não esperado, podendo este fato estar relacionado a não homogeneidade dos compósitos, observados pela % de massa obtida em cada estágio de decomposição (~29% de fibra vegetal para o compósito PP-EVA-Eu e 18% no PP-EVA-Eu-AC).

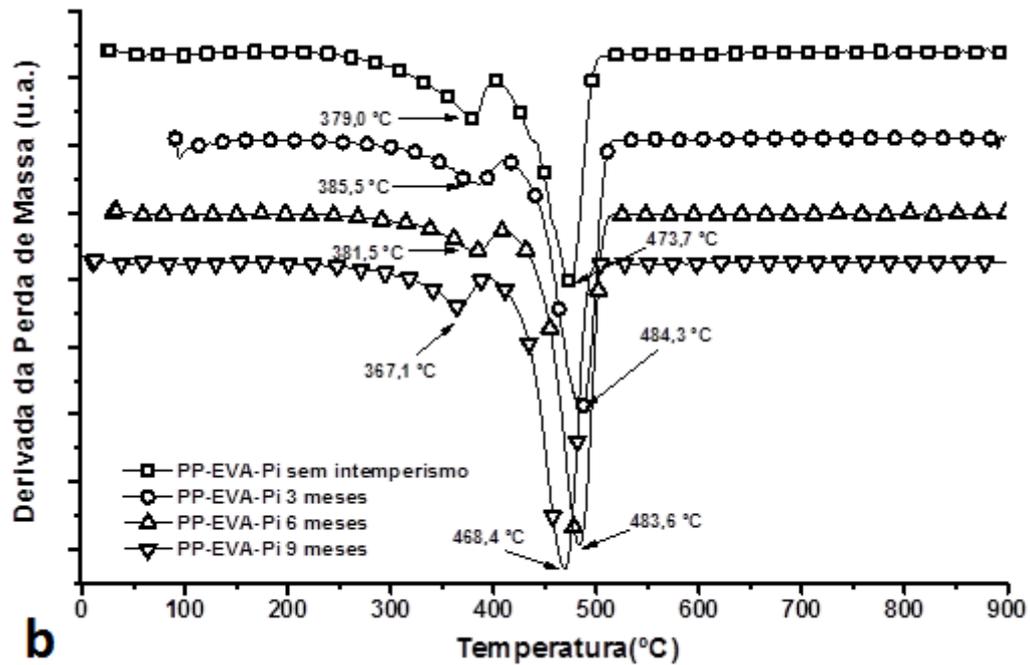
Comparando os compósitos compatibilizados e não compatibilizados, observa-se pelas curvas DTG que a temperatura de decomposição dos compósitos PP-EVA-Eu-AC se mostraram menores que os compósitos PP-EVA-Eu (principalmente com nove meses de intemperismo), demonstrando a menor estabilidade térmica do compósito compatibilizado [247]. Uma possível explicação é que os compósitos compatibilizados apresentam uma maior interação interfacial devido às reações que ocorrem entre os grupos ácidos do anidrido maleico e os grupos hidroxila da superfície das partículas de madeira [246, 247]. As condições climáticas à que foram expostos os compósitos ao longo dos meses também pode explicar parte deste comportamento. Estas interações promovem maior aceleração do processo de degradação [248] e a degradação de um componente menos volátil pode acelerar a degradação do outro componente. A esterificação de materiais lignocelulósicos com anidrido maleico gera uma redução na estabilidade térmica. Já

os compatibilizantes de cadeia longa, como os ácidos graxos, geralmente acarretam aumento da estabilidade térmica do compósito [248]. Entre o comportamento dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Eu-AC especificamente, aqueles expostos ao período de nove meses apresentaram menor estabilidade térmica, indicado pelas curvas TG e DTG, com menores temperaturas de início da perda de massa e T"onset" e sendo um indício de maior degradação.

As curvas TG e DTG, respectivamente, para o compósito PP-EVA-Pi (Figura 57) apresentaram comportamento diferente para algumas amostras, comparando com os compósitos com fibra de eucalipto. Através das curvas DTG (Figura 57-b) observou-se que as temperaturas de decomposição nos dois estágios variam com os diferentes tempos de exposição, onde o compósito PP-EVA-Pi 9 meses apresenta menores temperaturas de decomposição em relação aos outros, com T"onset" = 323 °C e T_{máx} em 367 °C no 1° estágio e T"onset" = 446 °C e T_{máx} em 468 °C no 2° estágio. Porém pelas curvas TG (Figura 57-a), o compósito PP-EVA-Pi 3 meses apresentou menor estabilidade térmica principalmente no 2° estágio de decomposição. O compósito PP-EVA-Pi 6 meses apresentou maior estabilidade térmica que os demais, podendo novamente estar relacionada a não homogeneidade nas frações dos compósitos.

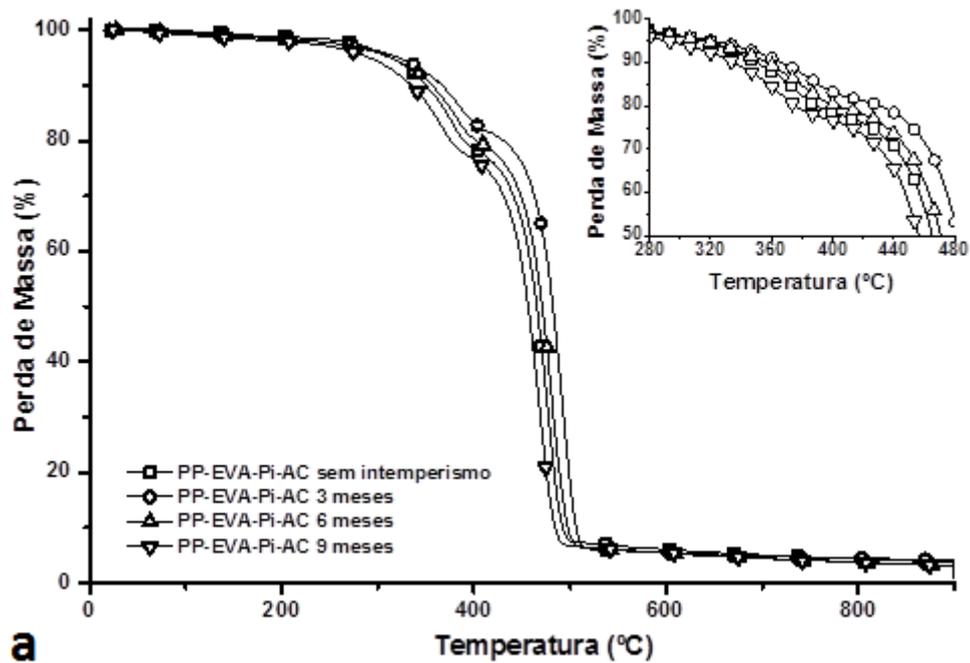
Figura 57. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compósitos PP-EVA-Pi expostos ao intemperismo natural.

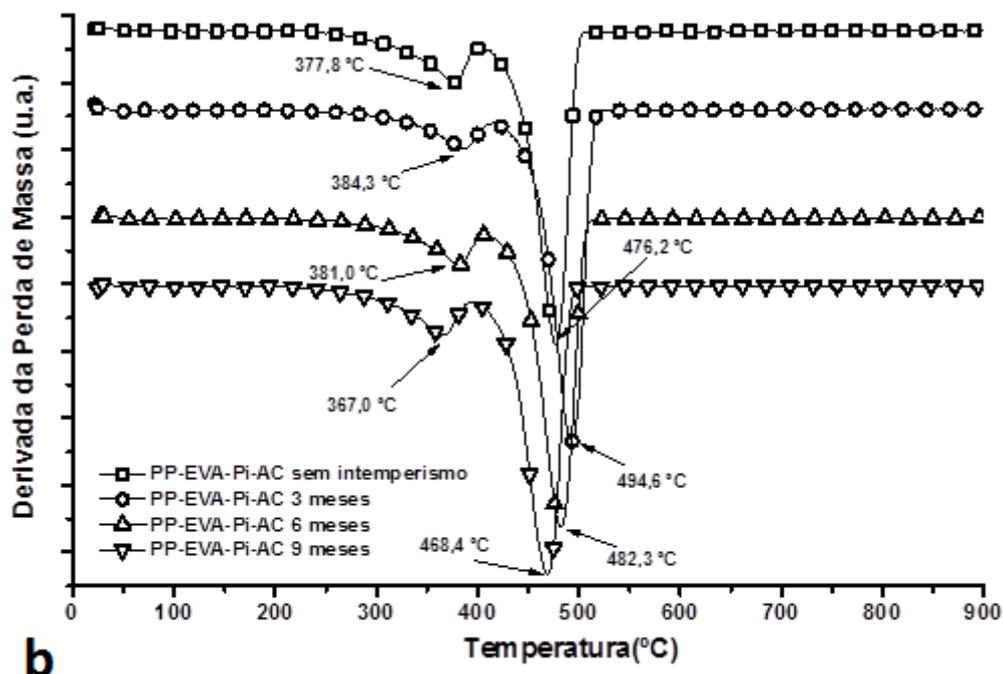




A Figura 58 mostra as curvas TG e DTG para o compósito PP-EVA-Pi-AC respectivamente.

Figura 58. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compósitos PP-EVA-Pi-AC expostos ao intemperismo natural.





Observa-se mais uma vez que o compósito PP-EVA-Pi-AC 9 meses apresentou menores temperaturas iniciais de decomposição e Tonset, consequentemente apresentando menor estabilidade térmica, indicando que o maior tempo de exposição ao intemperismo influenciou realmente na estabilidade térmica das amostras. Porém, os compostos com três e seis meses de intemperismo apresentaram comportamento diferente, mostrando uma estabilidade térmica maior até mesmo que a amostra sem intemperismo. Uma menor concentração de fibras vegetais nestas amostras pode ter influenciado nestes resultados.

Comparando as curvas TG dos compostos com pinus compatibilizados (Figura 58-a) aos não compatibilizados (Figura 57-a), os compatibilizados apresentaram uma menor estabilidade térmica, principalmente nos compostos com maior tempo de exposição, sendo o compósito PP-EVA-Pi-AC 9 meses aquele que apresentou a menor temperatura de degradação e menor estabilidade térmica. O compósito PP-EVA-Pi-AC apresentou maior estabilidade térmica, podendo estar relacionado a sua menor proporção de fibras vegetais (em torno de 18 %).

A Tabela 11 apresenta os resultados extraídos dos termogramas de todas as amostras analisadas.

Tabela 11. Dados extraídos das curvas TG e DTG das amostras expostas ao intemperismo natural.

Amostras	TGA						DTG		
	1° Estágio			2° Estágio			% Res.	DTG1 (°C)	DTG2 (°C)
	Ti _{5%} (°C)	Tonset (°C)	% m/m	Ti (°C)	Tonset (°C)	% m/m			
PP-EVA sem intemperismo	380	453	99,4	--	--	--	0,59	478,4	--
PP-EVA 3 meses	380	454	99,3	--	--	--	0,69	478,4	--
PP-EVA 6 meses	385	455	98,4	--	--	--	1,65	481,6	--
PP-EVA 9 meses	340	438	98,6	--	--	--	1,45	463,6	--
PP-EVA-Eu sem intemperismo	295	344	20,1	380	454	76,9	3,04	378,6	477,0
PP-EVA-Eu 3 meses	255	351	29,1	365	467	57,6	13,27	387,3	492,6
PP-EVA-Eu 6 meses	300	341	15,5	390	457	78,2	6,29	379,0	479,2
PP-EVA-Eu 9 meses	250	323	21,8	355	441	69,3	8,88	363,2	467,0
PP-EVA-Eu-AC sem intemperismo	300	344	19,8	365	451	73,6	6,64	378,9	470,4
PP-EVA-Eu-AC 3 meses	300	344	18,0	380	465	74,1	7,93	384,3	491,3
PP-EVA-Eu-AC 6 meses	285	347	18,1	360	463	73,3	8,65	379,2	479,5
PP-EVA-Eu-AC 9 meses	280	331	18,8	345	443	73,4	7,81	367,9	463,5
PP-EVA-Pi sem intemperismo	280	329	26,9	375	447	64,6	8,47	379,0	473,7
PP-EVA-Pi 3 meses	290	339	20,3	390	459	69,9	9,75	385,5	484,2
PP-EVA-Pi 6 meses	300	333	15,7	405	460	77,3	7,03	381,5	483,6
PP-EVA-Pi 9 meses	280	323	16,9	380	446	75,3	7,84	367,1	468,4
PP-EVA-Pi-AC sem intemperismo	290	332	20,2	400	454	71,7	8,14	377,8	476,2
PP-EVA-Pi-AC 3 meses	305	344	17,6	405	469	74,3	8,2	384,3	494,5
PP-EVA-Pi-AC 6 meses	295	334	17,9	395	462	74,4	7,64	381,0	482,3
PP-EVA-Pi-AC 9 meses	280	320	19,5	385	446	71,6	8,96	365,0	468,5

Ti_{5%} = temperatura de início da decomposição considerando 5 % de perda de massa; Tonset = temperatura extrapolada do início da decomposição; % m/m = quantidade dos componentes liberados da amostra em cada estágio; % Res = quantidade de resíduo; DTG1 e DTG2 = temperaturas do 1º e 2º estágios da derivada da perda de massa respectivamente.

Observa-se por meio da Tabela 11 que os compósitos PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC 3 meses apresentaram Ti_{5%} e Tonset superiores que os demais compósitos, assim como a quantidade de componentes liberados no 1º estágio inferiores, com temperaturas de decomposição (DTG1 e DTG2) nos dois estágios superiores, confirmando a maior estabilidade térmica destes compósitos. Entre os compósitos não compatibilizados, pode-se visualizar através que os compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi 6 meses apresentaram maiores Ti_{5%} e quantidade dos componentes liberados no 1º estágio inferiores que os demais compósitos de mesma formulação, porém com DTG1 e DTG2 inferiores que os mesmos compósitos com três meses de intemperismo. A quantidade de resíduos liberados nestes compósitos com três meses também foi mais elevada, podendo ter influenciado nestas maiores temperaturas de decomposição destes compósitos. Porém, através das curvas TG e DTG verifica-se que os mais estáveis termicamente são os compósitos não compatibilizados com seis meses de intemperismo natural.

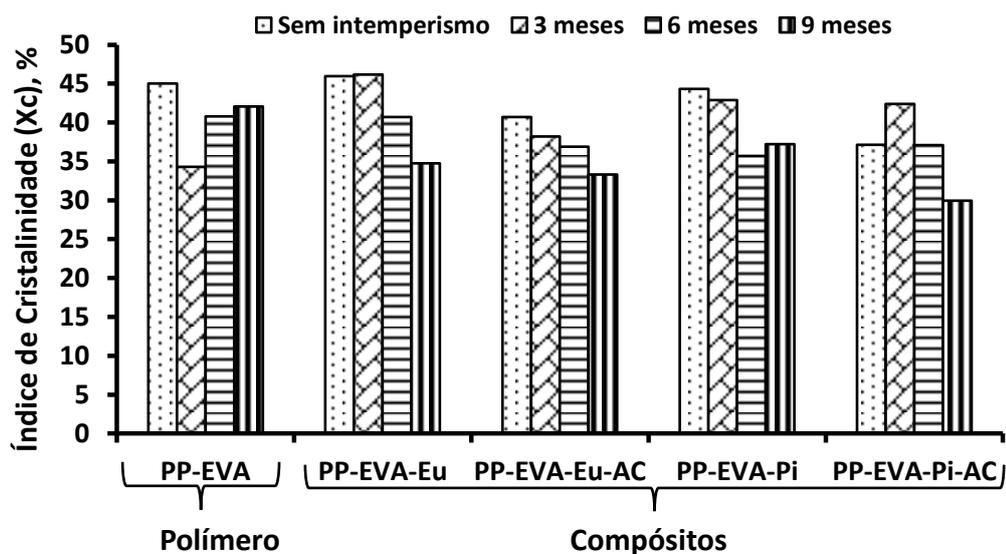
5.1.7 Avaliação da degradação pela Tf e cristalinidade dos compósitos

O comportamento térmico tanto da matriz polimérica quanto dos compósitos foi avaliado por DSC, analisando as temperaturas e entalpias de fusão para cada evento ocorrido e determinando o índice de cristalinidade.

Cristalitos (cristalinidade) promovem a rigidez, a dureza, e a resistência ao calor. Por outro lado, as regiões amorfas dão origem à flexibilidade das cadeias do polímero. Nos plásticos reciclados a quantidade de cristalinidade é geralmente menor do que a dos plásticos não reciclados [245].

A Figura 59 mostra os resultados do índice de cristalinidade (X_c) para a amostra de PP-EVA e os compósitos sem e com AC após o período de intemperismo natural.

Figura 59. Índice de cristalinidade (X_c) da matriz polimérica e dos compósitos obtido por DSC.



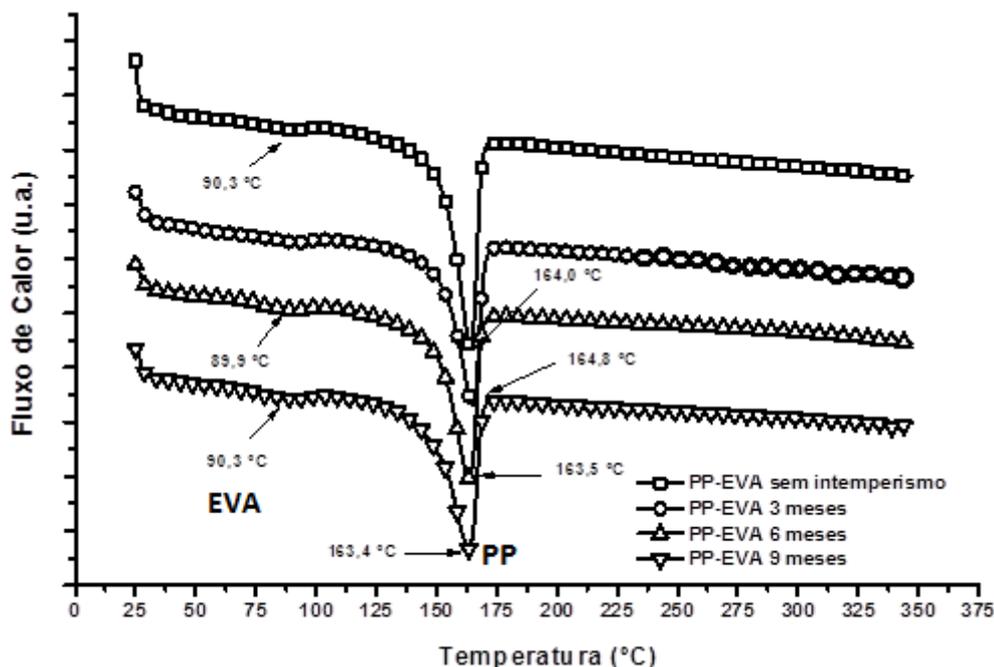
Houve uma queda do X_c da amostra PP-EVA 3 meses em relação à mesma amostra sem intemperismo, resultado já esperado, porém um aumento de ΔH_f e X_c novamente nas amostras com seis e nove meses de exposição. Observa-se também o maior alargamento do pico de fusão da matriz com nove meses de exposição, o que pode estar indicando uma distribuição larga de fases cristalinas de menor tamanho. Além do efeito direto da cisão de moléculas nas propriedades mecânicas do polipropileno, pode ocorrer também outro tipo de fenômeno, chamado de quemi-cristalização [249]. O termo significa o aumento no grau de cristalinidade do polímero durante a exposição, como resultado da liberação (cisão) de segmentos moleculares

nas regiões amorfas que foram impossibilitados de cristalizar durante o processamento [249]. Por possuírem mobilidade suficiente (a temperatura de transição vítrea do PP é menor do que a temperatura de exposição), estes segmentos liberados podem se rearranjar em novas estruturas cristalinas, provavelmente sobre os cristais pré-existent [250, 251].

Os compósitos com nove meses de intemperismo apresentaram menor X_c que os demais, com exceção do PP-EVA-Pi. A maioria dos compósitos sem intemperismo apresentaram maior X_c , com exceção do compósito PP-EVA-Pi-AC 3 meses, que obteve o maior índice de cristalinidade, corroborando com a maior estabilidade térmica mostrada nas curvas TG e DTG para este compósito.

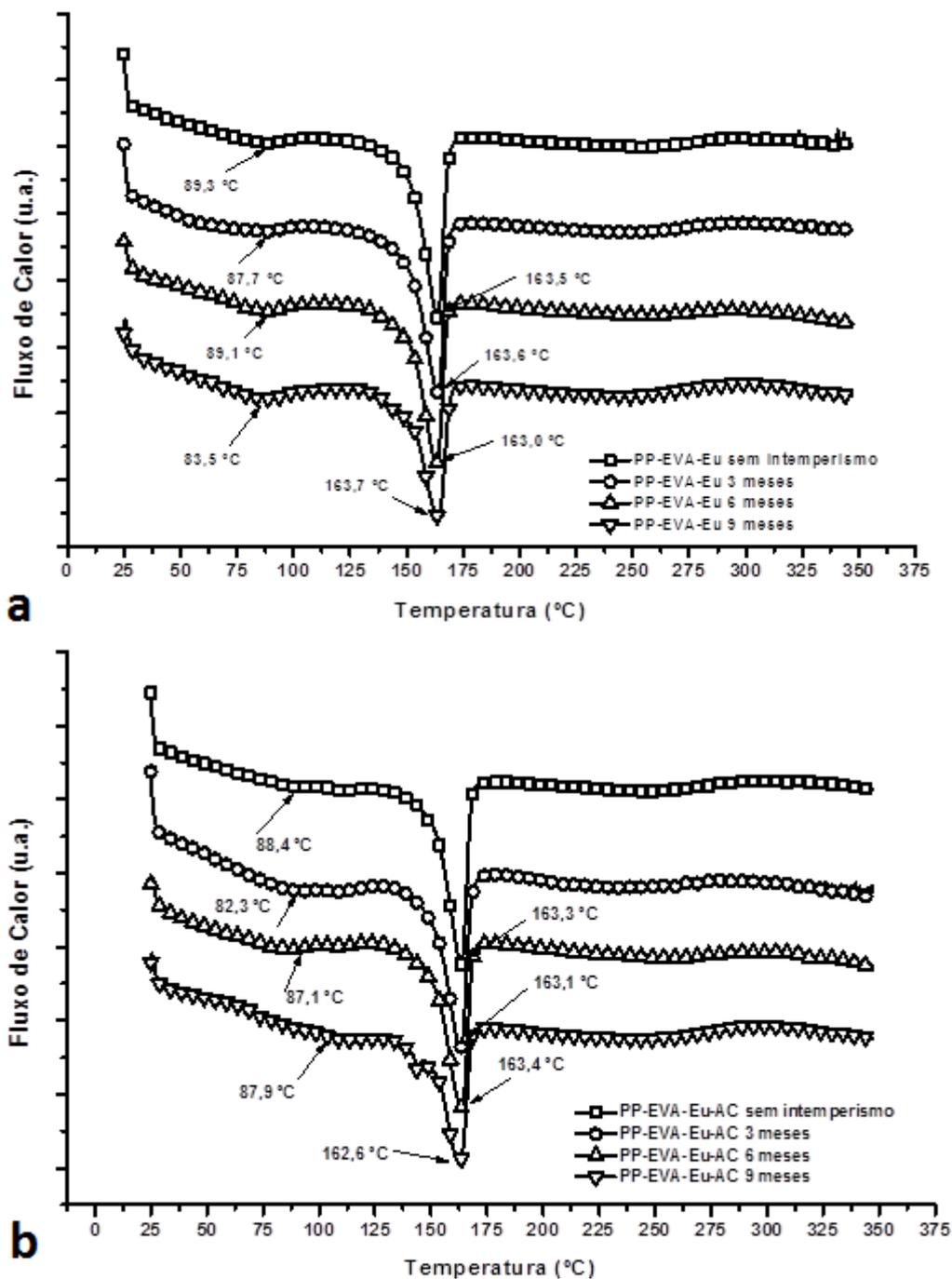
Analisando as curvas de DSC para a matriz polimérica de PP-EVA (Figura 60), observam-se dois eventos endotérmicos, o 1º evento referente ao EVA e o 2º evento referente ao polímero predominante na matriz (PP). O 1º evento mostra a temperatura de fusão (T_f) do EVA, entre 80-90 °C, mostrando um pequeno pico endotérmico e uma baixa entalpia de fusão (ΔH_f), referente à pequena quantidade em massa de EVA presente na mistura, e o 2º evento com temperaturas de fusão entre 160-165°C (PP), com suas entalpias de fusão (ΔH_f) mais elevadas.

Figura 60. Curvas de DSC para as amostras PP-EVA expostas ao intemperismo natural.



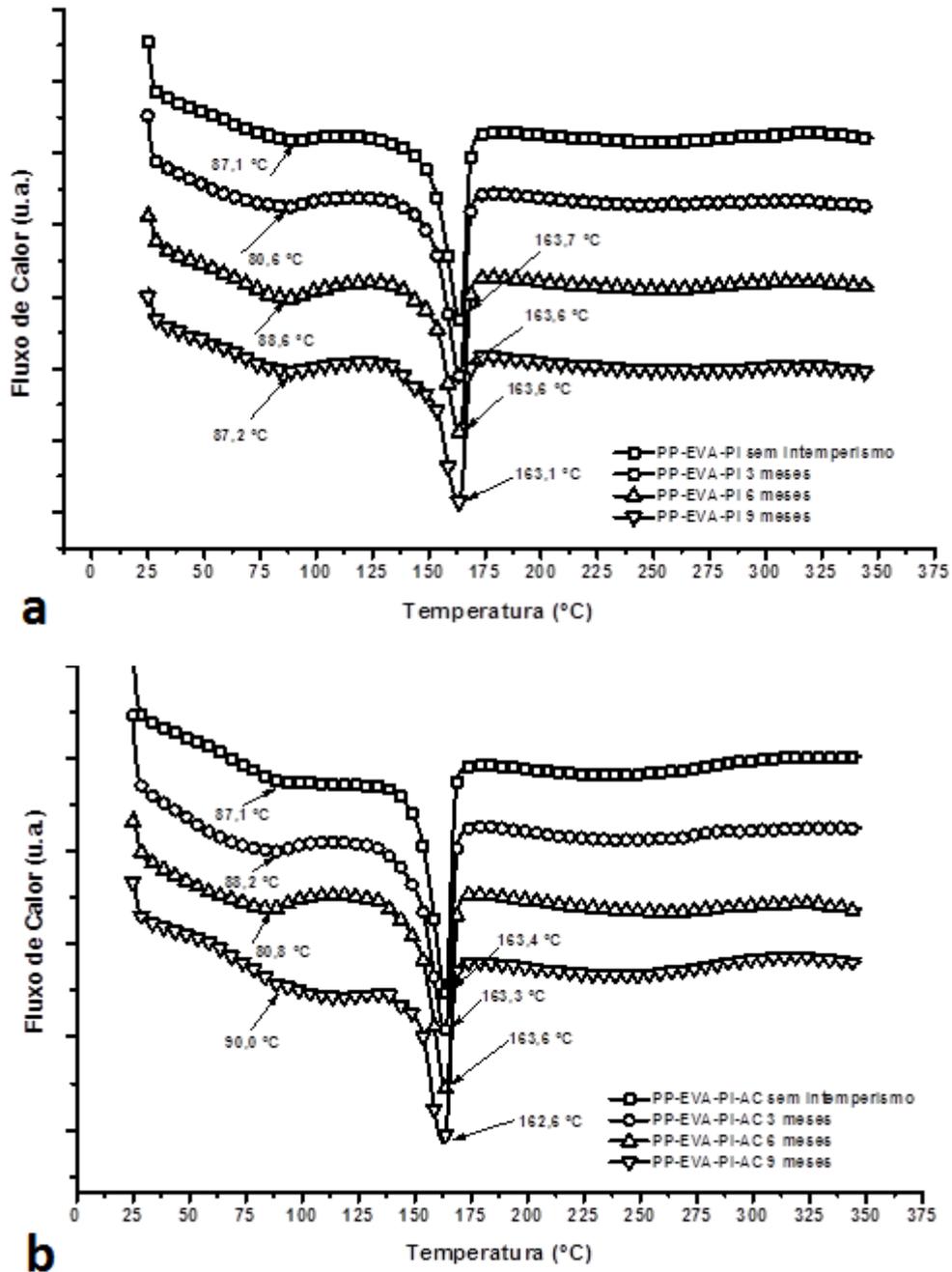
A Figura 61 mostra as curvas de DSC para os compósitos PP-EVA-Eu não compatibilizados e compatibilizados, respectivamente.

Figura 61. Curvas de DSC para os compósitos PP-EVA-Eu (a) e PP-EVA-Eu-AC (b) expostos a intemperismo natural.



Nas curvas destes compósitos observa-se também um 3º evento endotérmico ocorrendo, que é indicativo da decomposição da hemicelulose da fibra vegetal (como mostrado nas curvas de TGA), representado também nas curvas de DSC para os compósitos PP-EVA-Pi sem e com AC, respectivamente (Figura 62).

Figura 62. Curvas de DSC para os compósitos PP-EVA-Pi (a) e PP-EVA-Pi-AC (b) expostos à intemperismo natural



A Tabela 12 apresenta um resumo dos dados obtidos das curvas de DSC das amostras expostas ao intemperismo natural. Observa-se que há uma diminuição da T_f dos compósitos com maior tempo de exposição ao intemperismo natural, assim como uma redução no índice de cristalinidade (X_c) dos compósitos com nove meses de intemperismo, principalmente nos compatibilizados, contribuindo com os demais resultados de maior degradação apresentado por estes compósitos.

Tabela 12. Resultados de DSC das amostras expostas ao intemperismo natural.

DSC					
Aquecimento					
Eventos Endotérmicos	1º		2º		
Amostras	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Xc (%)
PP-EVA sem intemperismo	90,28	2,36	164,00	85,58	45,00
PP-EVA 3 meses	90,22	2,10	164,84	65,24	34,30
PP-EVA 6 meses	89,90	2,64	163,52	77,57	40,79
PP-EVA 9 meses	90,26	2,90	163,38	80,02	42,07
PP-EVA-Eu sem intemperismo	89,29	5,35	163,54	60,51	45,96
PP-EVA-Eu 3 meses	87,72	7,21	163,60	60,79	46,17
PP-EVA-Eu 6 meses	89,14	6,12	163,05	53,60	40,71
PP-EVA-Eu 9 meses	83,53	7,89	163,75	45,75	34,75
PP-EVA-Eu-AC sem intemperismo	88,44	1,36	163,28	53,57	40,69
PP-EVA-Eu-AC 3 meses	82,27	5,47	163,12	50,29	38,19
PP-EVA-Eu-AC 6 meses	87,14	2,88	163,39	48,59	36,90
PP-EVA-Eu-AC 9 meses	87,92	8,05	162,61	43,88	33,33
PP-EVA-Pi sem intemperismo	87,18	6,43	163,68	58,33	44,30
PP-EVA-Pi 3 meses	80,61	12,08	163,60	56,47	42,89
PP-EVA-Pi 6 meses	88,59	17,70	163,56	47,00	35,70
PP-EVA-Pi 9 meses	87,20	15,91	163,14	49,02	37,23
PP-EVA-Pi-AC sem intemperismo	87,11	3,90	163,41	48,91	37,15
PP-EVA-Pi-AC 3 meses	88,17	6,87	163,35	55,82	42,39
PP-EVA-Pi-AC 6 meses	80,76	14,14	163,59	48,85	37,10
PP-EVA-Pi-AC 9 meses	89,98	10,79	162,66	39,45	29,96

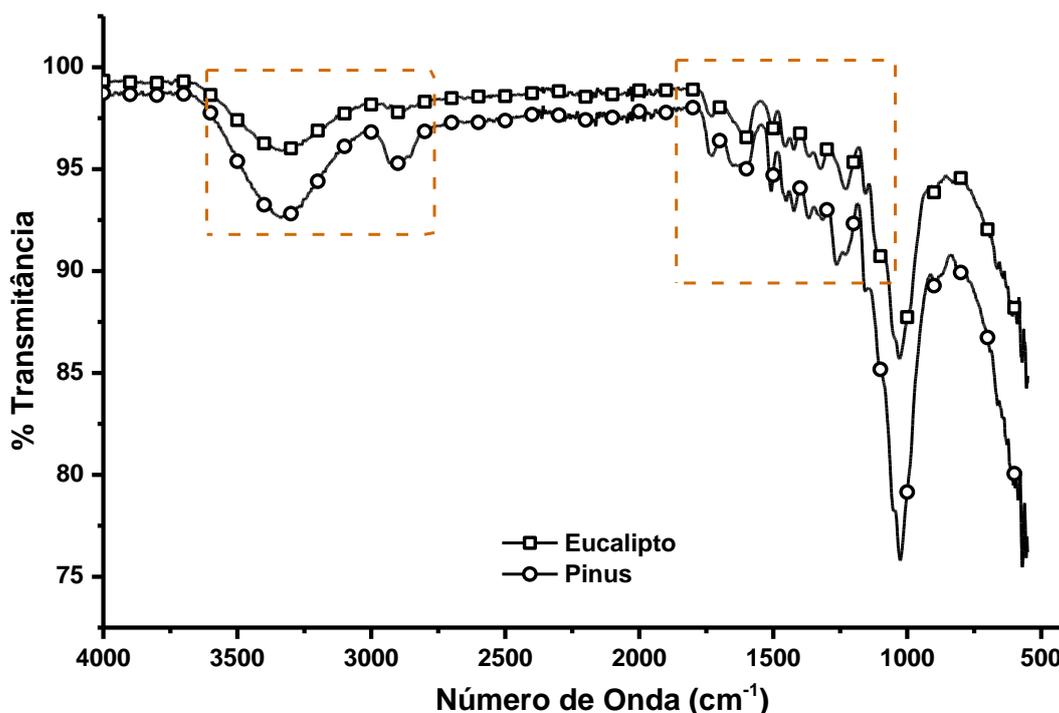
Tf - temperatura de fusão; ΔHf - entalpia de fusão; Xc - índice de cristalinidade (fração PP).

5.1.8 Avaliação da degradação pelas análise química da superfície dos compósitos

O espectro de FTIR das fibras de madeira utilizadas é mostrado na Figura 63 e indicam as bandas de absorção típicas de materiais lignocelulósicos. Observa-se que entre as fibras da madeira (Eu – Pi) não há grandes diferenças químicas nas estruturas, somente nas duas áreas destacadas (Figura 63). Pode-se ressaltar na figura uma banda bastante larga na região de 3700-3000 cm^{-1} , que são atribuídos a diferentes modos de estiramento de O-H e outra banda na região de 3000-2800 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento assimétrico e simétrico da metila e metileno de grupos C-H da celulose [252, 253]. A banda em torno de 3360 cm^{-1} está relacionada aos grupos O-H, sendo mostrados modos de estiramento mais proeminentes para a espécie de *Pinus eliottii* que para a espécie *Eucalyptus grandis*. Isto é provavelmente devido a um maior número de grupos hidroxila no pinus que podem ser associados com um aumento do número de ligações de hidrogênio formadas.

Assim, uma mistura de ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular podem ser consideradas a causa da ampliação da banda OH⁻ no espectro [252].

Figura 63. Espectro de FTIR das fibras de madeira utilizadas: eucalipto e pinus.



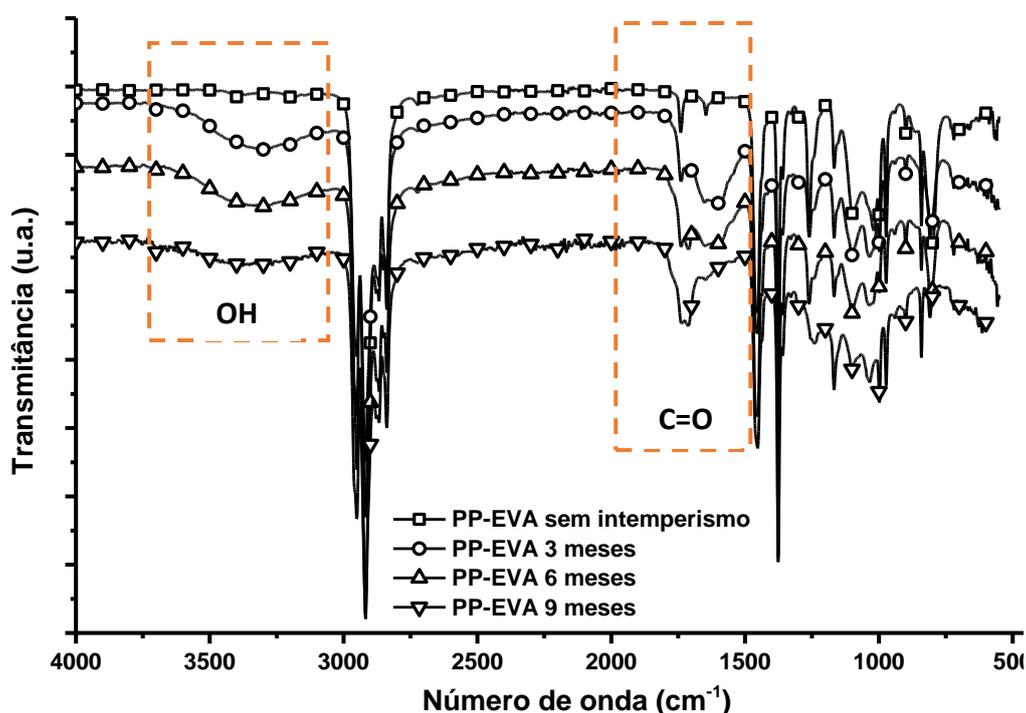
A outra região onde há uma mudança entre as espécies de madeira é na região entre 1700-1500 cm^{-1} , que podem estar relacionados aos anéis aromáticos presentes na lignina, destacando uma banda mais larga e intensa para a espécie de pinus, provavelmente relacionado também a sua maior concentração de lignina em relação ao eucalipto, como relatado na análise da composição química das espécies de madeira realizadas em trabalho de Poletto *et al.* [245], mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Composição química das espécies de madeira utilizadas [245].

Espécie de Madeira	Holocelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Cinzas (%)
<i>Eucalyptus grandis (Eu)</i>	62,7 ± 1,4	32,1 ± 1,0	4,1 ± 0,2	1,1 ± 0,3
<i>Pinus elliottii (Pi)</i>	61,2 ± 1,1	33,8 ± 1,0	4,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1

O espectro da amostra de PP-EVA está representado na Figura 64, onde mostra bandas características do polipropileno [252], com estiramento da ligação C-H e CH₂ entre 2960-2920 cm^{-1} , deformações assimétrica e simétrica do C-H e de CH₃ em 1461 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} , respectivamente.

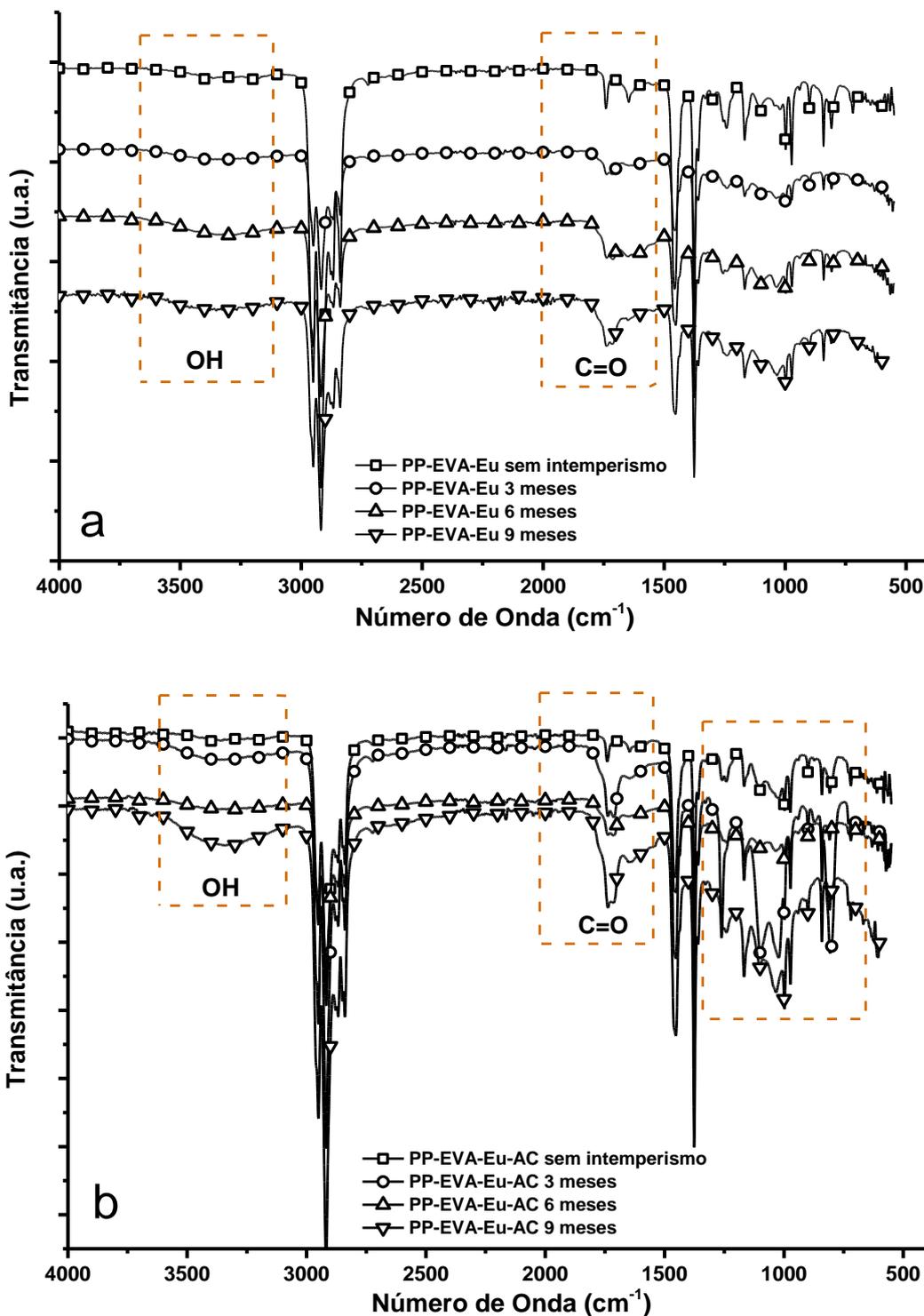
Figura 64. Espectro de FTIR da superfície da matriz polimérica (PP-EVA) exposta ao intemperismo natural.



O espectro apresenta também bandas em 1740 e 1240 cm⁻¹, atribuídas a presença, respectivamente, de grupos C=O e C-O de EVA [253]. Observa-se também uma pequena diferença na região entre 3500-3100 cm⁻¹ entre as amostras expostas ao intemperismo, região característica pela presença de grupos OH, com banda mais pronunciada para a amostra PP-EVA 3 meses, podendo ser devido à presença de umidade na amostra, possivelmente influenciado pela maior precipitação ocorrida nesse período (Fevereiro-Abril/2013), como mostrado na Figura 35.

Entre as amostras de PP-EVA-EU e PP-EVA-Eu-AC respectivamente (Figura 65), as diferenças mais significativas ocorreram na região das bandas das ligações C=O, em 1740 cm⁻¹, com um alargamento nas bandas e variações dos picos com o aumento do tempo exposto ao intemperismo dos compósitos, e também nas regiões entre 3500-3100 cm⁻¹, região característica dos grupos O-H.

Figura 65. Espectro de FTIR da superfície dos compósitos PP-EVA-Eu (a) e PP-EVA-Eu-AC (b) expostos ao intemperismo natural.

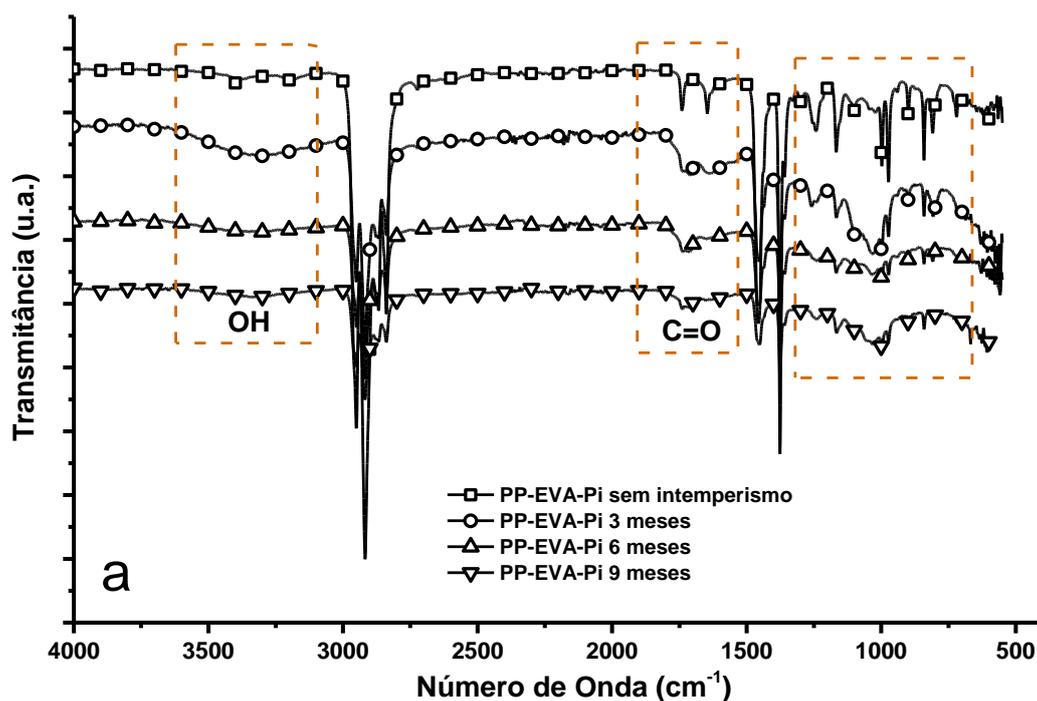


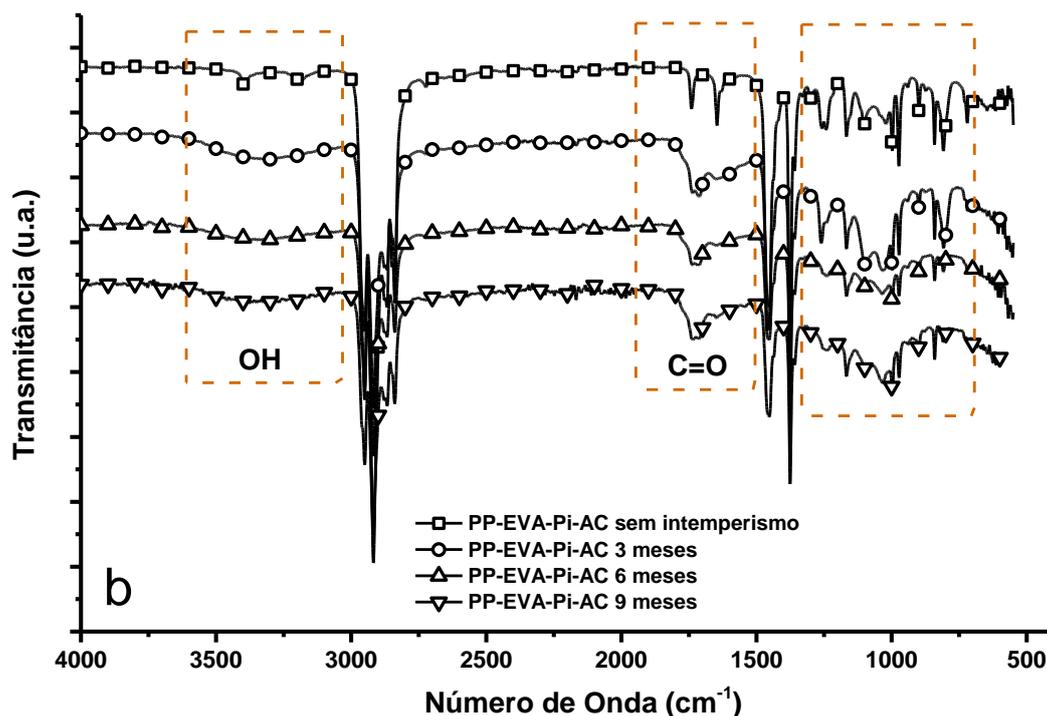
O aumento dos grupos carbonila nestes compósitos com madeira implica na oxidação da superfície [228, 245], que aumentou após o período de exposição. No espectro da amostra PP-EVA-Eu-AC (Figura 65-b) houveram diferenças também na

região entre 3500-3100 cm^{-1} , referente à banda de O-H e à umidade presente nas amostras, e uma região entre 1200-800 cm^{-1} , onde revelou-se que algumas bandas apareceram ou desapareceram, enquanto que a intensidade de outras foi gradualmente aumentada ou diminuída mediante aumento do tempo de exposição. As bandas em 1162, 1111, 1057, 1033, 898 cm^{-1} são atribuídas às vibrações assimétricas de pontes de C-O-C, alongamento assimétrico do anel anidroglicose, alongamento de ligações C-O, deformação plana de ligações C-H, deformação de ligações C-H da celulose, respectivamente [228, 254]. O decréscimo nas intensidades de bandas diferentes após o teste de intemperismo natural foi atribuído à degradação dos constituintes do compósitos. De acordo com estudos publicados sobre intemperismo natural da madeira pura [255, 256] ou polipropileno [257], e compósitos de plástico-madeira [258-260], todos esses componentes podem submeter-se a foto-degradação.

Entre as amostras dos compósitos PP-EVA-Pi e PP-EVA-Pi-AC respectivamente (Figura 66) também houveram variações na região entre 3500-3100 cm^{-1} , referente à presenças de estruturas O-H, e nas regiões de 1740 cm^{-1} (região C=O), com a mudança desta região das carbonilas com o aumento do tempo de intemperismo, indicativo de maior degradação das amostras.

Figura 66. Espectro de FTIR da superfície dos compósitos PP-EVA-Pi (a) e PP-EVA-Pi-AC (b) expostos ao intemperismo natural.



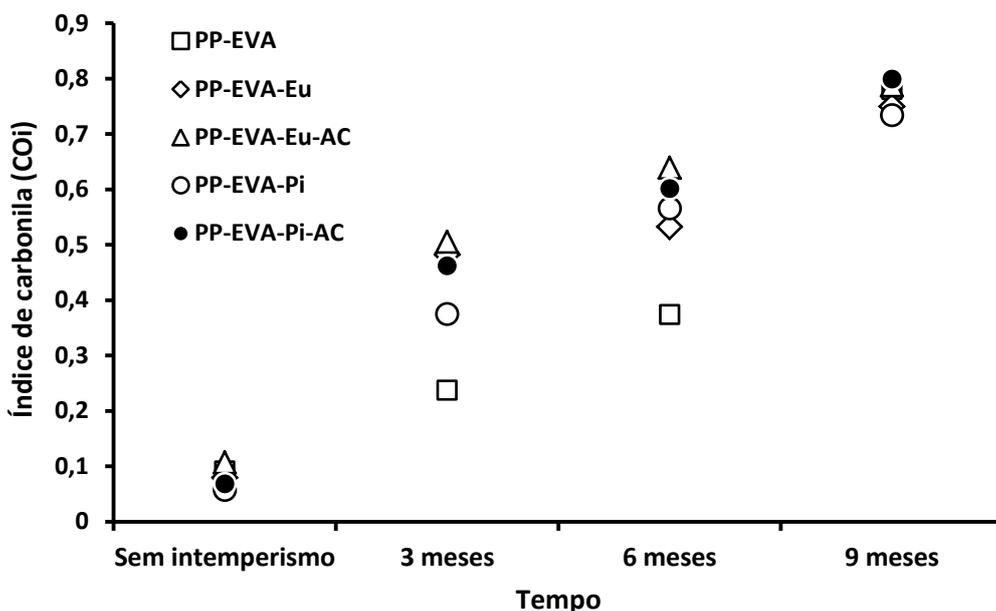


Nas regiões entre 1250-700 cm⁻¹ também houveram variações entre as bandas com aumento ou diminuição referentes à várias ligações e estruturas referentes à matriz polimérica e aos constituintes da madeira, como celulose e lignina, indicando uma certa mudança na estrutura e degradação dos compósitos.

5.1.9 Avaliação da degradação pela oxidação na superfície dos compósitos

A análise dos produtos da oxidação dos compósitos foi avaliada através do acompanhamento da banda de absorção em 1740 cm⁻¹ (C=O) e tendo-se como referência interna a banda de absorção em 1450 cm⁻¹ (C-H), calculando-se assim o índice de carbonila (COi) para as amostras degradadas por exposição ao intemperismo natural [259, 260]. A face não exposta dos compósitos ao intemperismo ficou protegida, mostrando que a degradação do compósito foi apenas superficial e a fibra atuou como um bloqueador. Esse efeito também foi reportado por La Mantia e Morreale [261] em seu estudo sobre compósitos de PP reforçados com madeira.

Tanto as amostras de polímero (PP-EVA) quanto os compósitos apresentaram aumento do COi com o tempo de exposição na face exposta ao intemperismo natural, como pode ser visualizado na Figura 67.

Figura 67. Variação de COi da matriz polimérica e dos compósitos expostos ao intemperismo natural.

Analisando os resultados apresentados por todas as amostras, nota-se que os índices de carbonila para os compósitos PP-EVA-PI sem e com AC apresentaram maiores aumentos de COi, podendo isso estar relacionado à espécie de madeira (pinus), que por sua estrutura e composição química diferente do eucalipto pode ter contribuído para o aumento desta degradação.

5.1.10 Avaliação da degradação pela análise morfológica dos compósitos

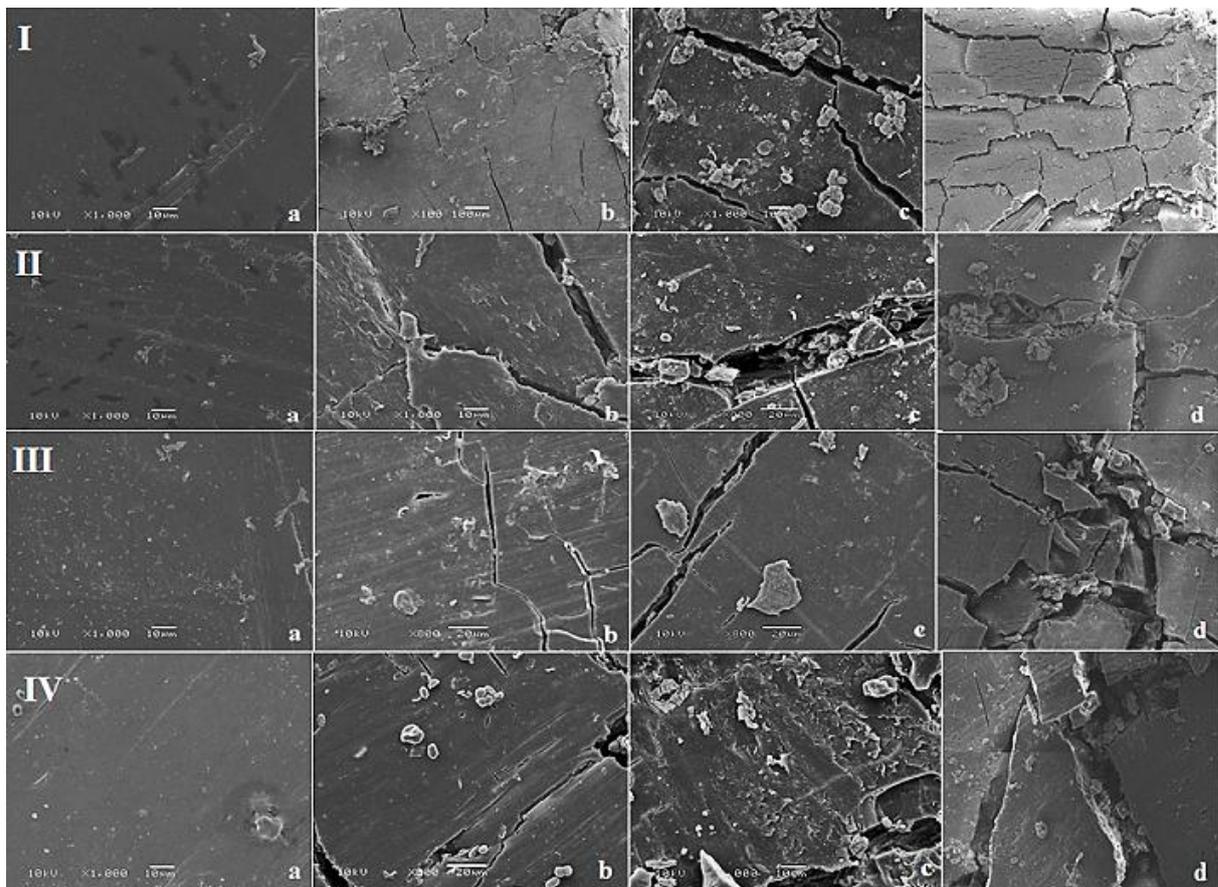
A Figura 68 mostra as imagens dos compósitos feitas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisando as regiões da superfície dos materiais antes e após a exposição ao intemperismo natural.

As reações de oxidação ocorrem preferencialmente na região amorfa do polímero devido a maior permeabilidade do oxigênio nessa região e também devido à segregação de impurezas cromóforas pelos cristais durante sua formação. Com as cisões de cadeia, há liberação de segmentos de cadeia na região amorfa que não se cristalizaram durante o processo de solidificação original. Esses segmentos podem se rearranjar em uma fase cristalina se tiverem suficiente mobilidade, o que é chamado de quemi-cristalização. Na literatura é relatada a ocorrência desse fenômeno quando o PP é submetido à foto-degradação [262]. Com a quemi-cristalização há contração das camadas mais próximas à superfície e a formação de

fissuras [263]. Com a degradação, houve quimiocristalização e conseqüente evolução de fissuras superficiais no material [263]. Com isso, as fibras ficaram expostas e podem ter sido arrastadas por vento, água de chuva ou durante a limpeza [263].

Através das micrografias observa-se a formação de fissuras nos compósitos a partir de três meses de intemperismo (confirmando que houve foto-degradação, *stress cracking* e degradação hidrolítica), as quais se intensificaram com seis e nove meses de intemperismo natural.

Figura 68. Imagens de MEV da superfície dos compósitos: I: PP-EVA-Eu; II: PP-EVA-Eu-AC; III: PP-EVA-Pi e IV: PP-EVA-Pi-AC. Sem exposição ao intemperismo (a), com três meses (b), seis meses (c) nove meses (d) de exposição ao intemperismo natural.



Pelos resultados observou-se que após três meses de exposição às condições climáticas os compósitos apresentaram uma fragilização em suas microestruturas, sendo evidente nas imagens das superfícies dos materiais, onde verificou-se muitas fissuras, buracos e fragmentos soltos do material, indicando

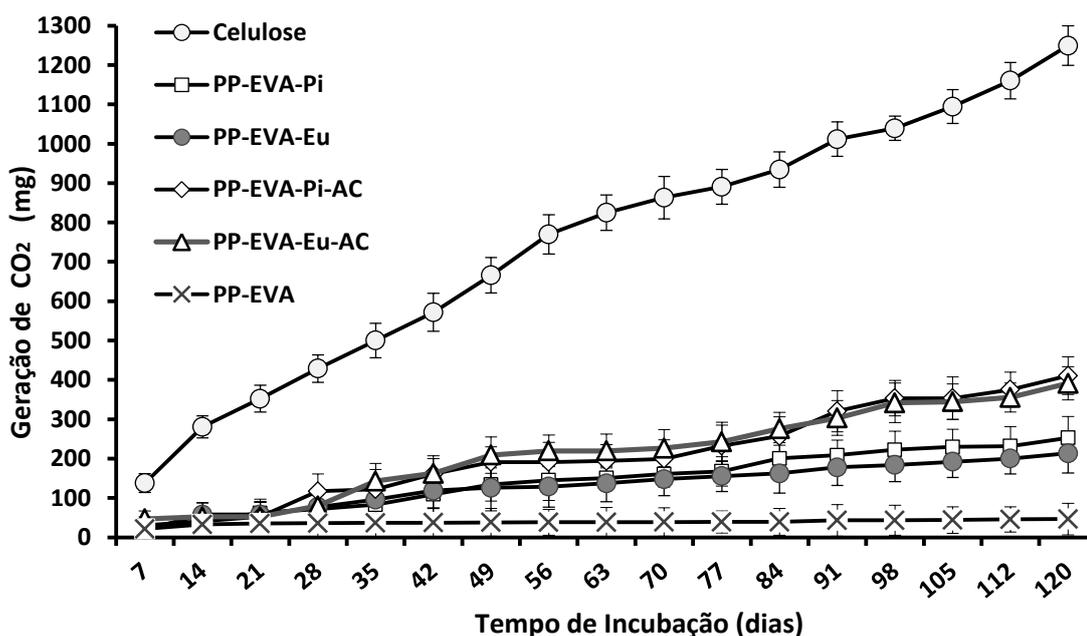
assim a maior degradação ocorrida na estrutura dos compósitos, corroborando com os resultados observados no ensaio de tração.

5.2 DEGRADAÇÃO BIÓTICA

5.2.1 Geração de CO₂ por respirometria e taxa de biodegradação dos compósitos

Na câmara de respiração são colocados em contato o substrato a ser degradado, a biomassa e o oxigênio disponível, que será consumido [264, 265]. Os resultados da liberação de CO₂ proveniente da biodegradação das amostras de polímero e dos compósitos sem a exposição ao intemperismo natural podem ser visualizados na Figura 69.

Figura 69. Liberação de CO₂ proveniente da biodegradação da matriz polimérica (PP-EVA) e compósitos em solo sem exposição prévia ao intemperismo natural.



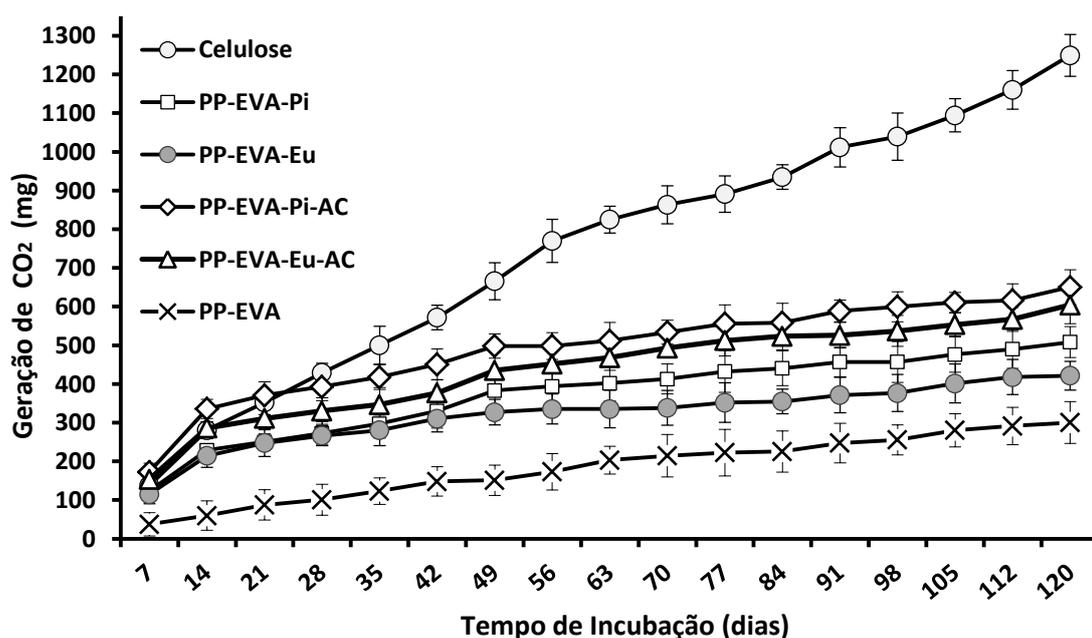
Quantidades bem mais elevadas de CO₂ foram liberadas como produto da metabolização da celulose (papel filtro) utilizada como padrão positivo, o que torna o ensaio confiável. Verifica-se, também, que o teor de CO₂ liberado pela matriz polimérica (PP-EVA) se manteve em patamar bem inferior em relação à celulose e aos compósitos. O aproveitamento do carbono pelas espécies vivas conduz a uma geração de CO₂ mais elevada para a celulose e menor para o polímero, como

mostrado pelas curvas de biodegradação para cada amostra (Figura 69). Outro resultado relevante observado neste ensaio foi que as amostras dos compósitos com AC apresentaram uma maior liberação de CO₂, indicando que o agente de acoplamento por características de sua estrutura química, apresentando ligações C=O, favoreceram o processo degradativo do material, apresentando este maior potencial de metabolização em contato com o solo.

De acordo com Kale *et al.* [266], os principais fatores que governam a biodegradação são a temperatura, pH e umidade. A alta temperatura e a umidade relativa são agentes facilitadores da degradação hidrolítica, pois induzem à mudanças microestruturais fundamentais e aos rearranjos moleculares antes da ação dos micro-organismos [267, 268]. Assim, neste caso, a temperatura exerce forte influência sobre a mineralização, o que é favorecida com as amostras incubadas a 58°C.

O mesmo ensaio respirométrico foi realizado com as amostras expostas previamente a nove meses de intemperismo natural, sendo estas incubadas em solo simulado durante 120 dias. A Figura 70 mostra os resultados da geração de CO₂ do ensaio de biodegradação realizado neste período.

Figura 70. Liberação de CO₂ proveniente da biodegradação da matriz polimérica (PP-EVA) e compósitos em solo com nove meses de exposição prévia ao intemperismo natural.



O ensaio de biodegradação com estas amostras após nove meses de intemperismo natural confirmaram novamente a viabilidade do teste, pela quantidade bem mais elevada de CO₂ liberada como produto metabolizado da celulose utilizada como padrão positivo (Figura 70). Verificou-se uma geração de CO₂ diferenciada entre as amostras sem exposição e com nove meses de exposição ao intemperismo em função do tempo de incubação. Mesmo a celulose (papel filtro), que não sofreu nenhum intemperismo prévio nos dois testes distintos, apresentou uma liberação de CO₂ mais elevada, como mostrado na Figura 70, podendo este resultado estar relacionado a alguma variação das condições do solo no período do teste ou das características do próprio ensaio, como variações de umidade, pH ou oxigênio durante o tempo de incubação.

As curvas referente à biodegradação das amostras previamente expostas a nove meses de intemperismo não apresentam tendência à estabilização, pressupondo-se assim que a degradação biótica deste material continuará para tempos maiores de incubação; no entanto não se espera 100% de conversão do carbono a CO₂, pois uma fração do carbono da cadeia polimérica é transformada pelos micro-organismos em biomassa, substâncias orgânicas e outros gases [102, 107]. Os compósitos compatibilizados (PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC) também apresentaram maior geração de CO₂ durante os 120 dias de incubação, indicando serem mais propensos à biodegradação.

Por meio da geração de CO₂ das amostras após o teste respirométrico e com a análise do carbono orgânico total (TOC), calculou-se o teor de CO₂ teórico (ThCO₂) e a taxa de biodegradação das amostras (Dt), conforme descrito na metodologia deste ensaio, e os resultados são mostrados nas Figuras 71 e 72. Os valores de carbono orgânico total (TOC) para determinar a taxa de biodegradação das amostras estão mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados de carbono orgânico total (TOC) das amostras.

Amostra	TOC (%)
PP-EVA	91,9
PP-EVA-Eu	76,4
PP-EVA-Pi	75,3
PP-EVA-Eu-AC	78,1
PP-EVA-Pi-AC	78,0

Figura 71. Taxa de biodegradação das amostras sem intemperismo natural após o ensaio na câmara respirométrica por 120 dias.

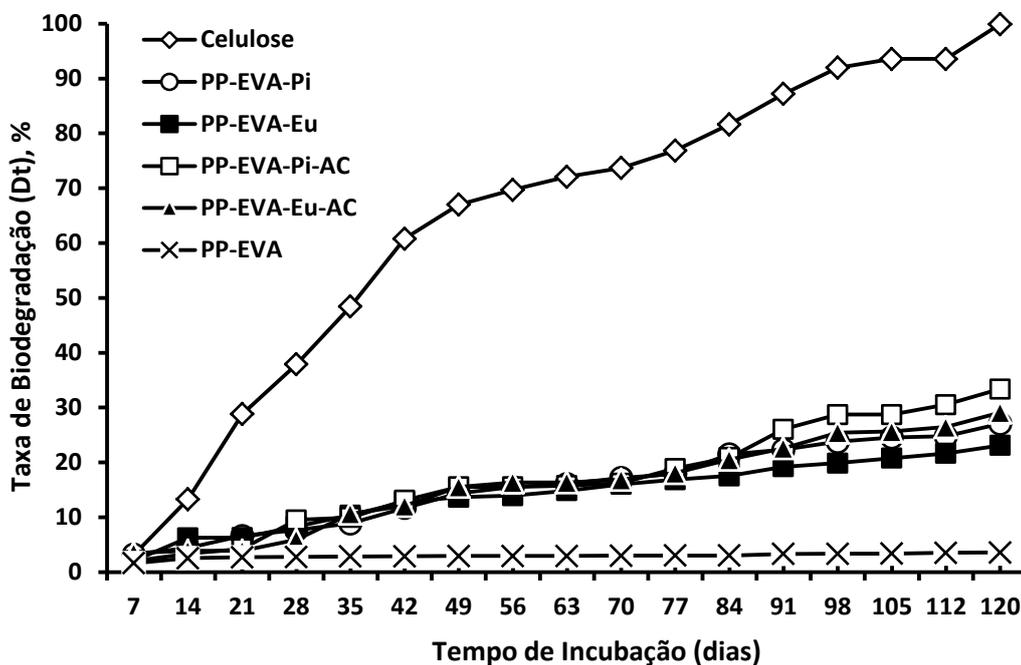
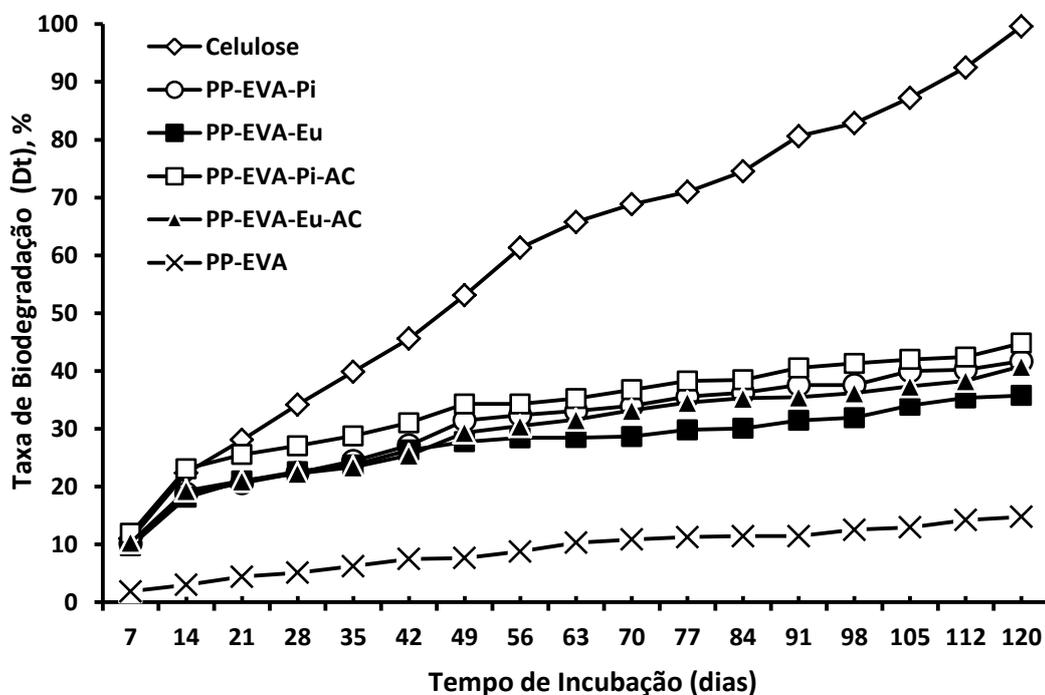


Figura 72. Taxa de biodegradação das amostras com nove meses de intemperismo natural após o ensaio na câmara respirométrica por 120 dias.



Através dos resultados da taxa de biodegradação (Dt) das amostras sem e com nove meses de intemperismo após o teste respirométrico observa-se que a

matriz polimérica de PP-EVA sofreu uma taxa de biodegradação bastante baixa, em torno de 3,5 % para a amostra sem intemperismo e 14,7 % com nove meses de intemperismo natural prévio ao ensaio. Para os compósitos sem intemperismo, a % de biodegradação ficou em torno de 27 e 23 % para os compósitos PP-EVA-Pi e PP-EVA-Eu, e em 33 e 29 % para os compósitos PP-EVA-PI-AC e PP-EVA-Eu-AC, respectivamente. Já para os compósitos com nove meses de intemperismo, a taxa de biodegradação foi levemente superior para todos os compósitos, com valores de 41 e 35 % para os compósitos PP-EVA-Pi e PP-EVA-Eu e 44 e 40% para os compósitos PP-EVA-Pi-AC e PP-EVA-Eu-AC respectivamente. Estes resultados mostram que o maior tempo de intemperismo eleva a quantidade gerada de CO₂ e influencia diretamente na porcentagem de biodegradação dos materiais, com maior biodegradação com tempos mais elevados de intemperismo natural. Os compósitos compatibilizados apresentaram uma taxa de biodegradação superior também aos não compatibilizados, corroborando com os resultados de liberação de CO₂ das amostras durante o tempo de incubação do teste, e também com os resultados de maior perda de massa durante o teste, que serão mostrados a seguir.

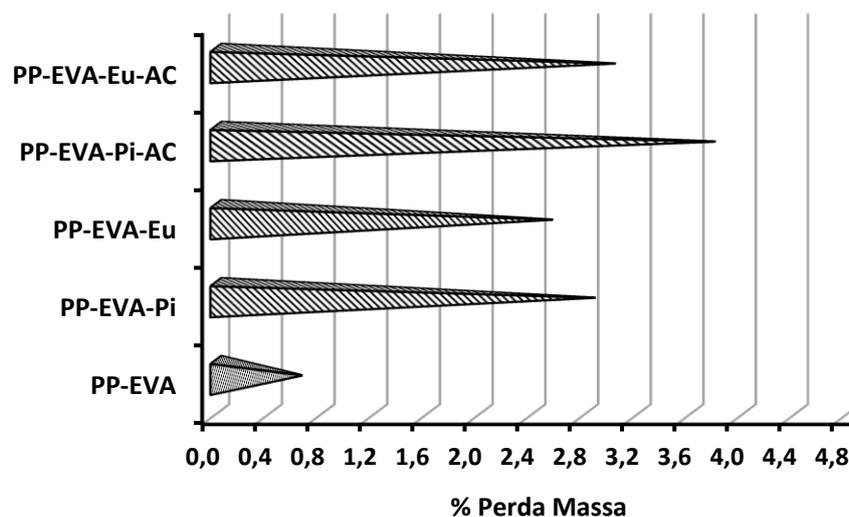
5.2.1.1 Perda de massa dos compósitos após respirometria

Em relação à perda de massa da matriz polimérica (PP-EVA) e compósitos após o período de incubação (120 dias), pode-se verificar a diferença de massa das amostras sem exposição ao intemperismo natural antes e após o teste respirométrico na Tabela 15, e as respectivas perda de massa de cada material na Figura 73.

Tabela 15. Perda de massa das amostras sem intemperismo natural durante o período de incubação no solo (120 dias).

Amostras	Massa Início (mi)	Massa Final (mf)	Diferença Massa (mi-mf)	% Perda Massa
PP-EVA	0,5716	0,5678	0,0038	0,6600
PP-EVA-Pi	0,5587	0,5409	0,0178	2,8862
PP-EVA-Eu	0,5717	0,5570	0,0147	2,5627
PP-EVA-Pi-AC	0,5831	0,5610	0,0221	3,798
PP-EVA-Eu-AC	0,5566	0,5408	0,0158	3,0392

Figura 73. Perda de massa da matriz polimérica e dos compósitos sem intemperismo natural durante o teste respirométrico.



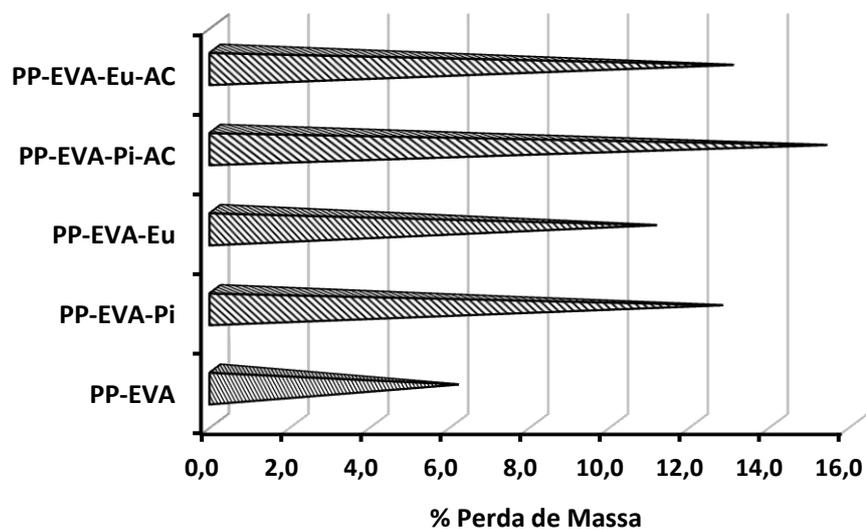
Avaliando a perda de massa das amostras, observa-se que não houve grande diminuição de massa dos compósitos, com resultados bastante similares. Observa-se que a perda de massa foi levemente superior nas amostras dos compósitos com a presença de AC, com a maior perda de massa para o compósito PP-EVA-Pi-AC, em torno de 3,7%. Nota-se que os compósitos, devido à presença da serragem de madeira, possuem uma maior facilidade para perder massa na condição do teste. Porém, através das análises de perda de massa, sugere-se que todos os materiais estudados são degradados por processos bióticos.

Para as amostras com nove meses de intemperismo natural, os resultados da perda de massa são mostrados na Tabela 16 e no gráfico da Figura 74.

Tabela 16. Perda de massa das amostras com nove meses de intemperismo durante o período de incubação no solo (120 dias).

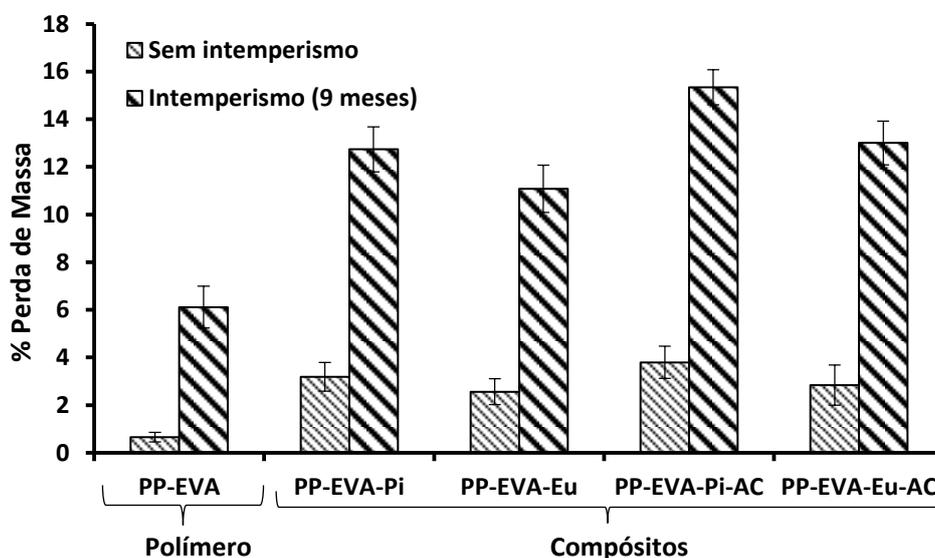
Amostras	Massa Início (mi)	Massa Final (mf)	Diferença Massa (mi-mf)	% Perda Massa
PP-EVA	0,2617	0,2457	0,01595	6,1139
PP-EVA-Pi	0,6062	0,5290	0,0772	12,7351
PP-EVA-Eu	0,6750	0,6002	0,0748	11,0815
PP-EVA-Pi-AC	0,5951	0,5038	0,0913	15,3419
PP-EVA-Eu-AC	0,8665	0,7538	0,1127	13,0063

Figura 74. Perda de massa da matriz polimérica e dos compósitos com nove meses de intemperismo durante o teste respirométrico.



Para estas amostras, devido ao tempo de nove meses de exposição prévia ao intemperismo, houve uma perda de massa maior de todas as amostras, também mostrando que os compósitos compatibilizados acabaram perdendo maior quantidade de massa após os testes, com o compósito PP-EVA-Pi-AC apresentando uma perda de massa acima de 15%. A Figura 75 mostra um comparativo entre as amostras após o teste respirométrico (120 dias), com os resultados das amostras sem intemperismo e com nove meses de intemperismo natural.

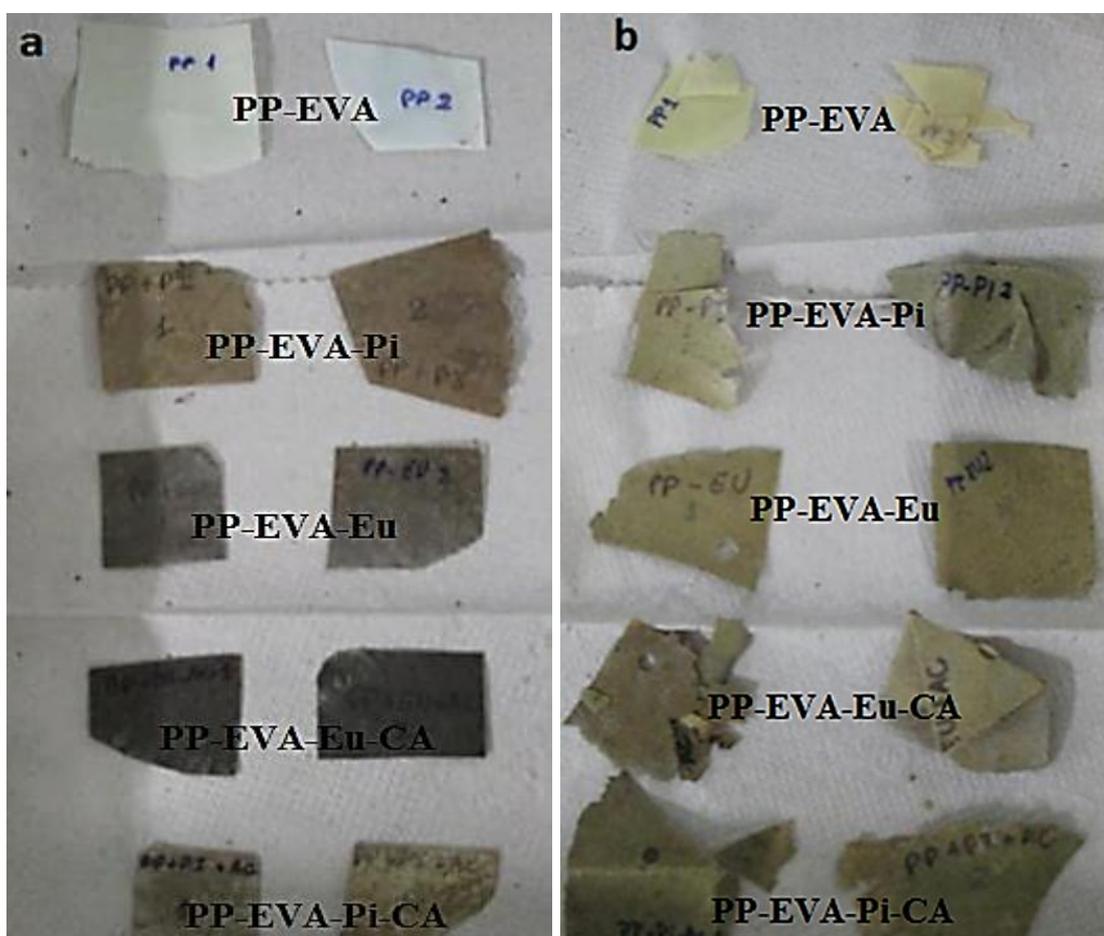
Figura 75. Resultados de perda de massa da matriz polimérica e dos compósitos sem e com nove meses de intemperismo natural ao final do teste respirométrico.



Observa-se que houve uma grande perda de massa das amostras com nove meses de exposição prévia ao intemperismo natural em relação às amostras sem intemperismo. Também se verificou uma maior perda de massa dos compósitos compatibilizados em relação aos não compatibilizados.

A Figura 76 mostra o aspecto visual das amostras sem exposição e com nove meses de exposição ao intemperismo natural após o teste respirométrico.

Figura 76. Imagens das amostras após o teste respirométrico durante 120 dias: (a) sem exposição ao intemperismo; (b) expostas a nove meses de intemperismo.



As amostras com nove meses de intemperismo (Figura 76-b) apresentaram-se mais fragilizadas e quebradiças, com alterações em sua superfície como perda de consistência, brilho e aspecto mais amarelado que as amostras sem prévio intemperismo, mostrando a deterioração causada às amostras após o ensaio respirométrico. O ensaio foi realizado em duplicata, e observa-se a degradação tanto do PP-EVA quanto dos compósitos sem e com AC em ambas as amostras. A

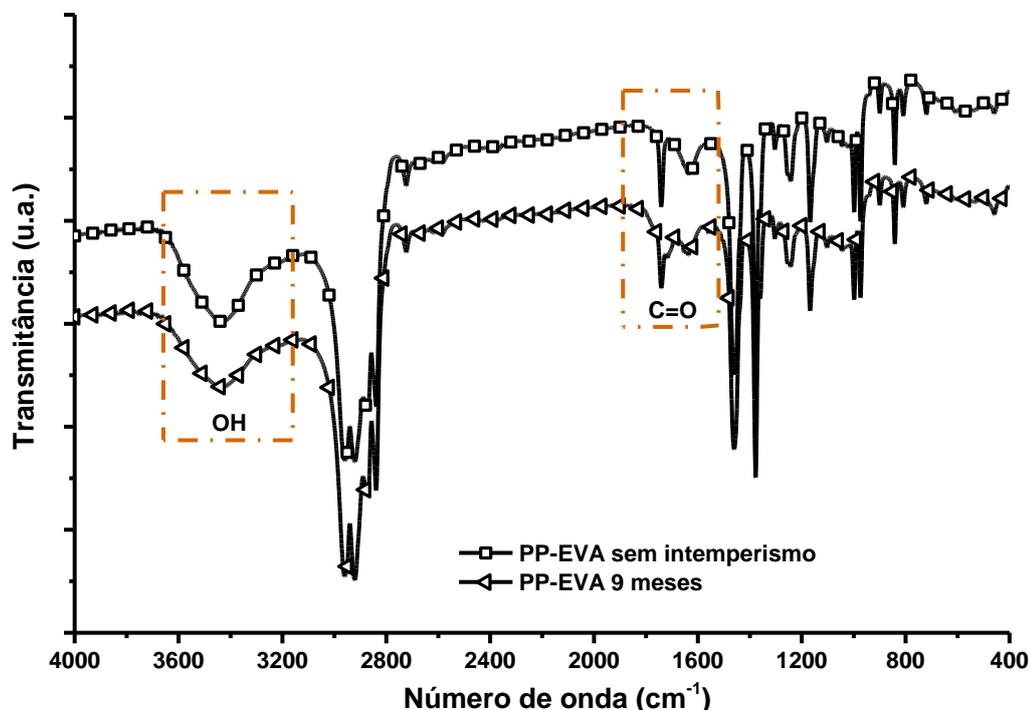
amostra de celulose apresentou uma perda de massa total (100%), por ser um material biodegradável e a condição apresentada na câmara respirométrica facilitou a degradação completa, comprovando a eficiência do teste.

5.2.1.2 Avaliação química da superfície dos compósitos após respirometria

Após o ensaio de biodegradação em solo simulado utilizando a câmara respirométrica, realizou-se a análise de espectroscopia por infravermelho para analisar as diferenças das amostras sem intemperismo natural e com nove meses de intemperismo expostas após o período de incubação na câmara respirométrica. A técnica de FTIR-ATR foi usada assim para determinar as mudanças estruturais ocorridas na superfície dos compósitos após o envelhecimento [252].

A Figura 77 mostra os espectros de FTIR das amostras poliméricas de PP-EVA sem e com nove meses de exposição ao intemperismo natural após o ensaio respirométrico (120 dias).

Figura 77. Espectro de FTIR das amostras de PP-EVA sem e com nove meses de intemperismo após o ensaio respirométrico.

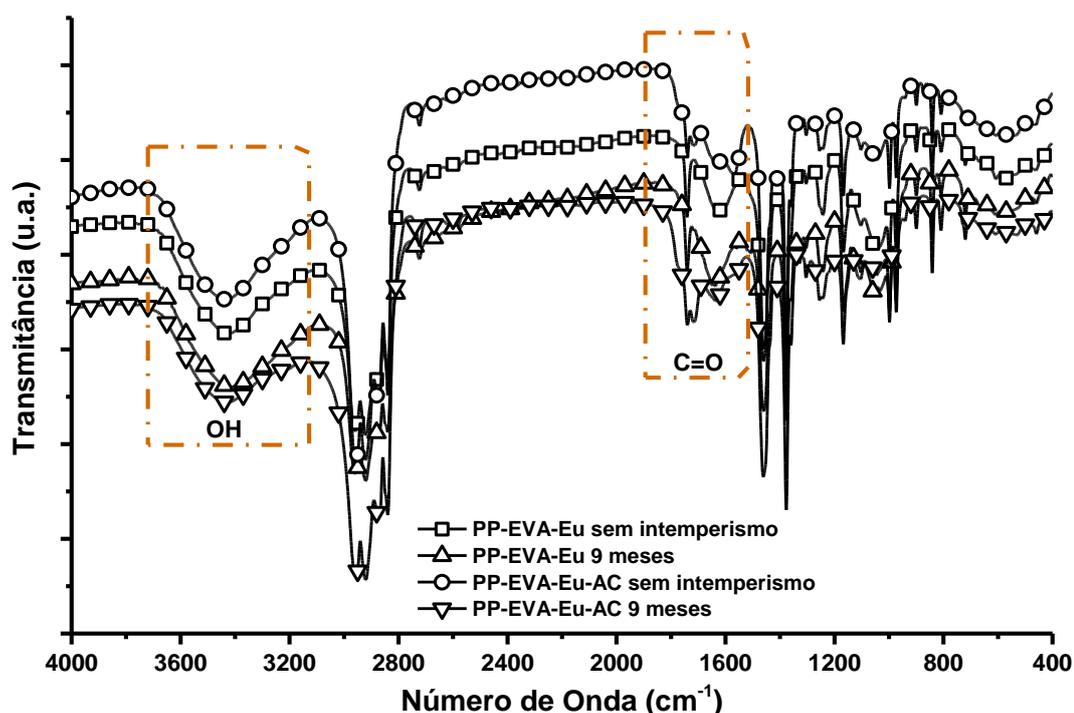


Observam-se diferenças significativas principalmente nas áreas destacadas, onde há um pico mais pronunciado nas amostras com nove meses de intemperismo

na região em torno de 3400 cm^{-1} , referente aos grupos hidroxila (O-H^-), provavelmente devido à presença de maior quantidade de H_2O presente na amostra. Na região das bandas dos grupos carbonila (C=O), em torno de 1735 cm^{-1} , também há uma pequena modificação, com uma alteração no pico para a amostra com nove meses de intemperismo.

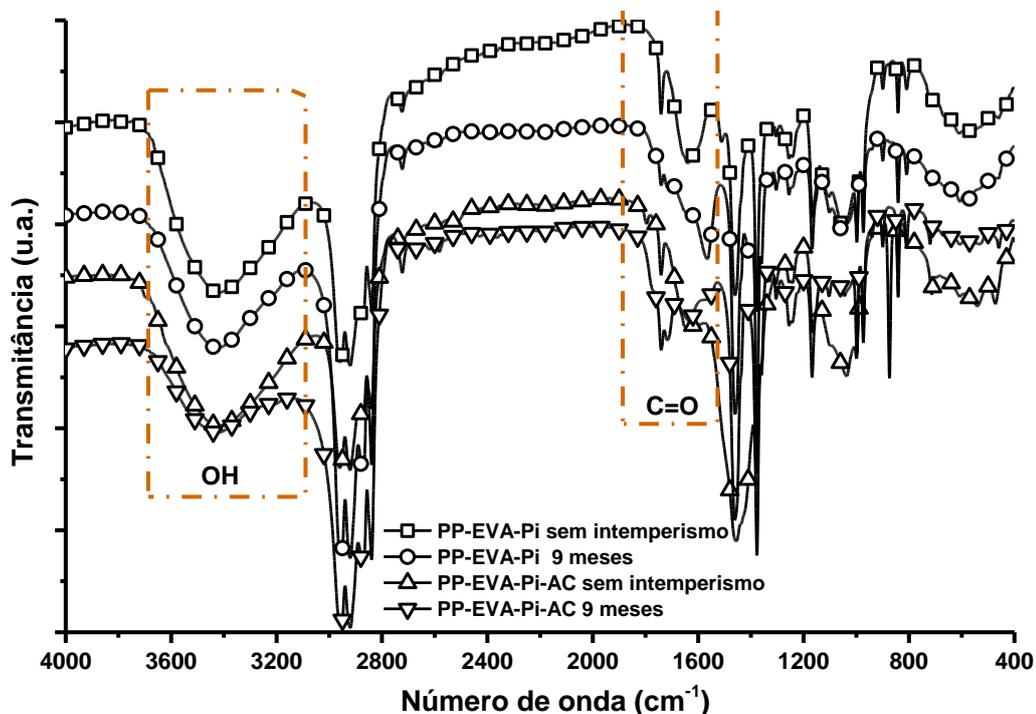
Na Figura 78 estão os espectros de FTIR para a superfície dos compósitos PP-EVA-Eu sem e com agentes de acoplamento, onde a diminuição nas intensidades de diferentes bandas após o intemperismo natural pode ser atribuída à degradação dos constituintes do compósito. Uma variação na região das carbonilas, em 1740 cm^{-1} , pode ser tipicamente classificada como um resultado da fotodegradação dos materiais. Também há picos largos em todas as amostras na região em torno de 3400 cm^{-1} , referente aos grupos hidroxila (OH^-), provavelmente devido à presença de umidade. Na região entre 1600 e 1000 cm^{-1} também houve alterações em algumas bandas, referentes a alguns grupos funcionais presentes principalmente nas fibras vegetais, como 1596 cm^{-1} (correspondente ao estiramento C=C de anéis aromáticos da lignina), 1425 cm^{-1} (CH) e 1034 cm^{-1} (C-O-C do grupo éter) [252].

Figura 78. Espectro de FTIR dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Eu-AC sem e com nove meses de intemperismo após o ensaio respirométrico.



Na Figura 79 estão os espectros de FTIR para a superfície dos compósitos PP-EVA-Pi sem e com agente de acoplamento.

Figura 79. Espectro de FTIR dos compósitos PP-EVA-Pi e PP-EVA-Pi-AC sem e com nove meses de intemperismo após o ensaio respirométrico.

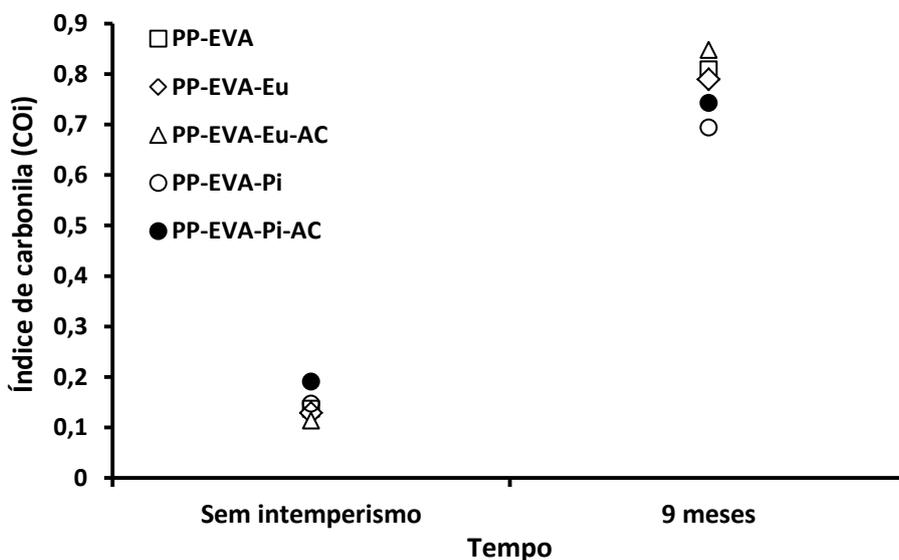


Os espectros destas amostras revelaram que o metabolismo dos micro-organismos presentes no solo aumenta a formação de produtos de degradação nas amostras pré-oxidadas pelo intemperismo natural, como refletido pelo aumento na intensidade dos picos de vários grupos funcionais. Este aumento foi visível nas amostras incubadas por 120 dias no solo com nove meses de intemperismo, apontando novamente para o impacto sinérgico dos fatores abióticos e bióticos na eficiência do processo de degradação.

5.2.1.3 Avaliação da degradação pela oxidação da superfície dos compósitos após respirometria

A Figura 80 mostra os resultados do índice de carbonila das amostras sem e com intemperismo natural após o ensaio respirométrico.

Figura 80. Índice de carbonila das amostras sem e com nove meses de intemperismo após o teste respirométrico por 120 dias.



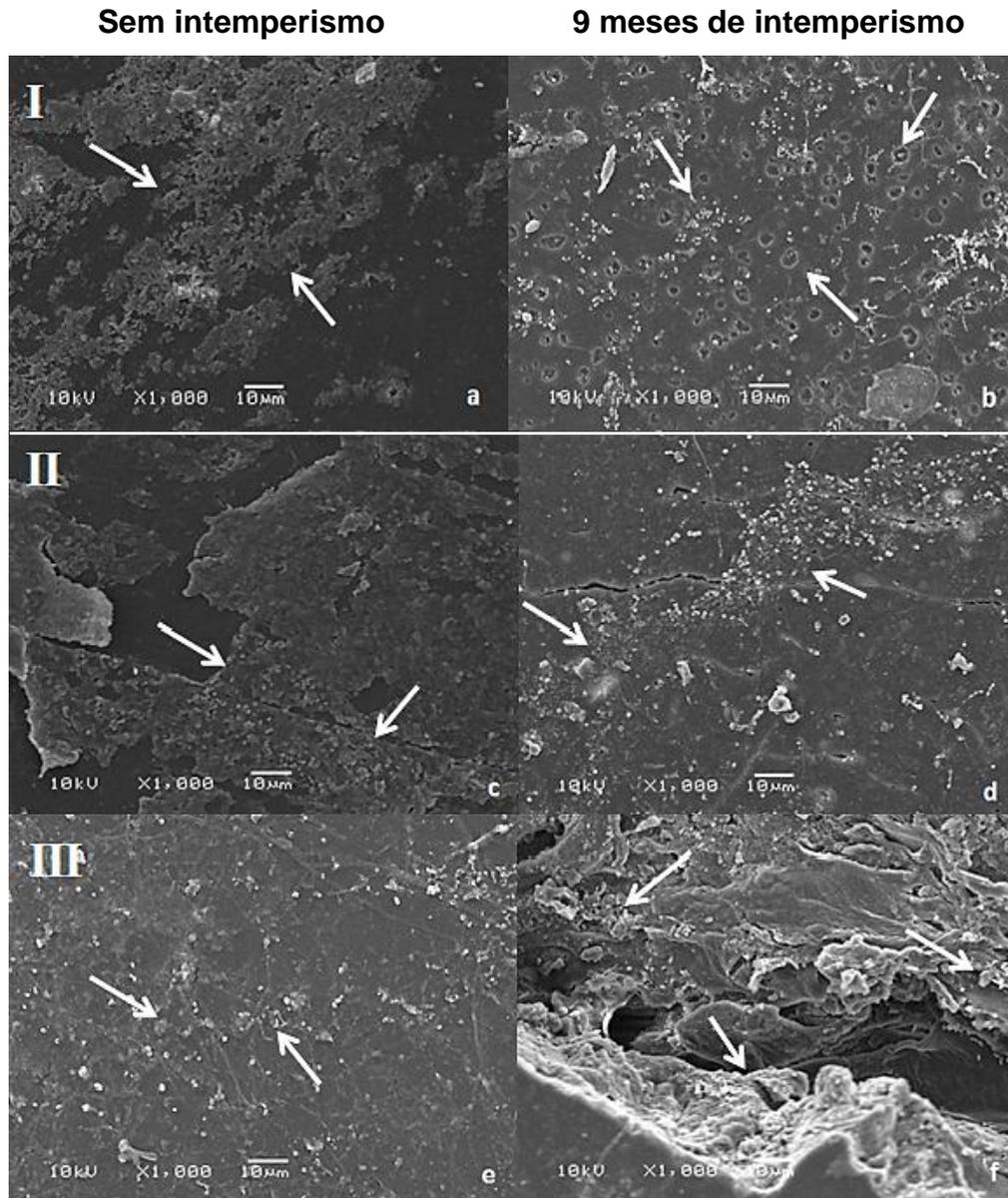
Através destes índices de carbonila se consegue estimar a extensão da degradação do material. As reações de oxidação ocorridas durante a degradação podem levar à formação de hidroperóxidos e grupos carbonílicos, como cetonas.

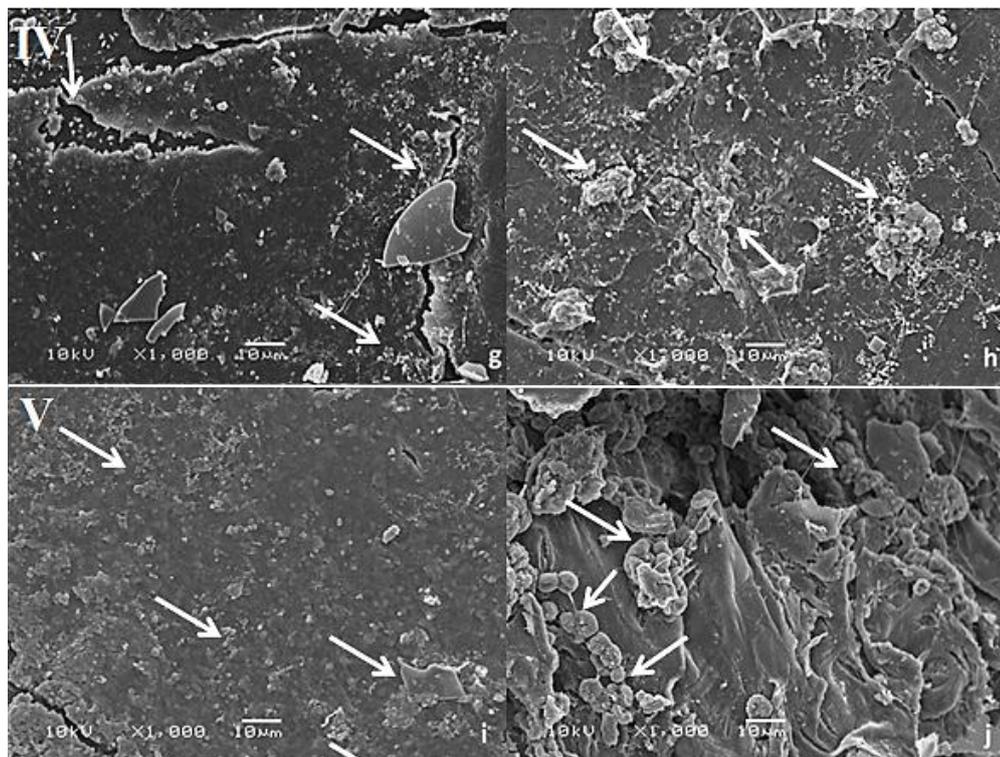
Após o ensaio de biodegradação em solo na câmara respirométrica, se observa que as amostras que foram expostas a nove meses de intemperismo natural antes do ensaio apresentaram valores de índices de carbonila (COi) bem elevados comparando-se com as amostras sem exposição prévia ao intemperismo. Comparando os índices de carbonila (COi) das amostras após o teste respirométrico com os índices de carbonila das mesmas amostras sem intemperismo e com nove meses de intemperismo natural antes da realização deste teste (Figura 67), observa-se que houve um aumento do COi de todas as amostras após o período de 120 dias de incubação em solo, indicando que o teste de biodegradação em solo a temperaturas termofílicas (58°C) além de causar a transformação bioquímica das amostras na mineralização por micro-organismos, acelera mais o processo degradativo dos materiais, indicado pelos maiores valores de COi.

5.2.1.4. Avaliação morfológica por MEV dos compósitos após respirometria

A Figura 81 apresenta as micrografias, com ampliação de 1000x, das amostras após o teste respirométrico em solo, contendo as amostras de PP-EVA e dos compósitos sem e com nove meses de intemperismo natural.

Figura 81. Micrografias das amostras após o ensaio respirométrico em solo por 120 dias: I: PP-EVA; II: PP-EVA-Eu; III: PP-EVA-Pi; IV: PP-EVA-Eu-AC; V: PP-EVA-Pi-AC. (a) (c) (e) (g) (i) amostras sem intemperismo; (b) (d) (f) (h) (j) amostras expostas a nove meses de intemperismo natural.





Na micrografia da superfície da placa de PP-EVA com nove meses de intemperismo (Fig. 81I-b) após o teste respirométrico observa-se a ocorrência de uma modificação significativa da superfície, quando comparada com mesma placa (Figura 81I-a) no tempo inicial (sem intemperismo). Todas as amostras após nove meses de exposição ao intemperismo natural apresentaram uma região com erosão, sendo apresentados vários fragmentos na superfície da amostra devido ao efeito da oxidação, sendo mais evidente nos compósitos. Houve uma deterioração das superfícies das amostras com relevos e ondulações em toda sua extensão.

É possível observar também que nas amostras sem exposição prévia ao intemperismo natural houve mudanças na superfície (descamação e pequenas rachaduras) nos compósitos PP-EVA-Eu (Fig. 81II-c) e PP-EVA-Eu-CA (Fig. 81IV-g). Já nas amostras expostas ao tempo de intemperismo pode-se visualizar uma maior agressão sofrida pelo material, com mais fraturas e vazios na superfície, principalmente nos compósitos com pinus, PP-EVA-Pi (Fig. 81III-f) e PP-EVA-Pi-CA (Fig. 81V-h). Esta intensa deterioração nos compósitos com pinus confirmam os resultados de geração de CO_2 (Figura 70). Outro fator importante ocorrido a ser destacado nesta degradação é a influência das condições climáticas durante o período do estudo, onde o índice de radiação UV foi bastante alto chegando a valores máximos de 15, com médias próximas a 10, consideradas muito altas.

Também as temperaturas no período foram altas, próximas ou acima de 30 °C e a média de chuvas apresentou precipitações entre 5 a 70 mm, como mostrado na Figura 35, condições estas apropriadas para produzir vários tipos de degradação, como fotoquímica, hidrolítica, termo-oxidativa e pelo fenômeno de *stress cracking*, onde a degradação está associada a dois efeitos: tensão mecânica e contato com um fluido (chuva ácida) [111].

Micro-organismos colonizaram a superfície de todos os materiais em diferentes proporções. Uma grande quantidade de colônias foram observadas principalmente nos compósitos, implicando que os micro-organismos utilizam a celulose com uma fonte de carbono. Todas as amostras apresentaram pequenas estruturas aglomeradas de micro-organismos, indicando a possibilidade de formação de biofilmes, como ilustrado pelas micrografias da Figura 81(indicado por flechas brancas). As imagens das amostras após o teste respirométrico mostram a presença de pequenos pontos brancos e aglomerados destes pontos, em diferentes escalas, indicando a proliferação de micro-organismos na superfície, ficando mais evidentes nas amostras dos compósitos compatibilizados com nove meses de intemperismo. A inserção de fibras lignocelulósicas facilita a adesão de micro-organismos na superfície dos materiais [262, 264, 265]. Esta deterioração da superfície pode estar relacionada à facilidade ao acesso de enzimas capazes de realizar a decomposição do material. O grau de deterioração na superfície da matriz de PP-EVA também foi maior do que a amostra inicial (sem intemperismo natural), indicando assim que o teste respirométrico acelerou de alguma forma o processo degradativo do polímero pela ação dos micro-organismos presentes no solo durante o ensaio.

5.2.2 Ensaio de degradação com fungos

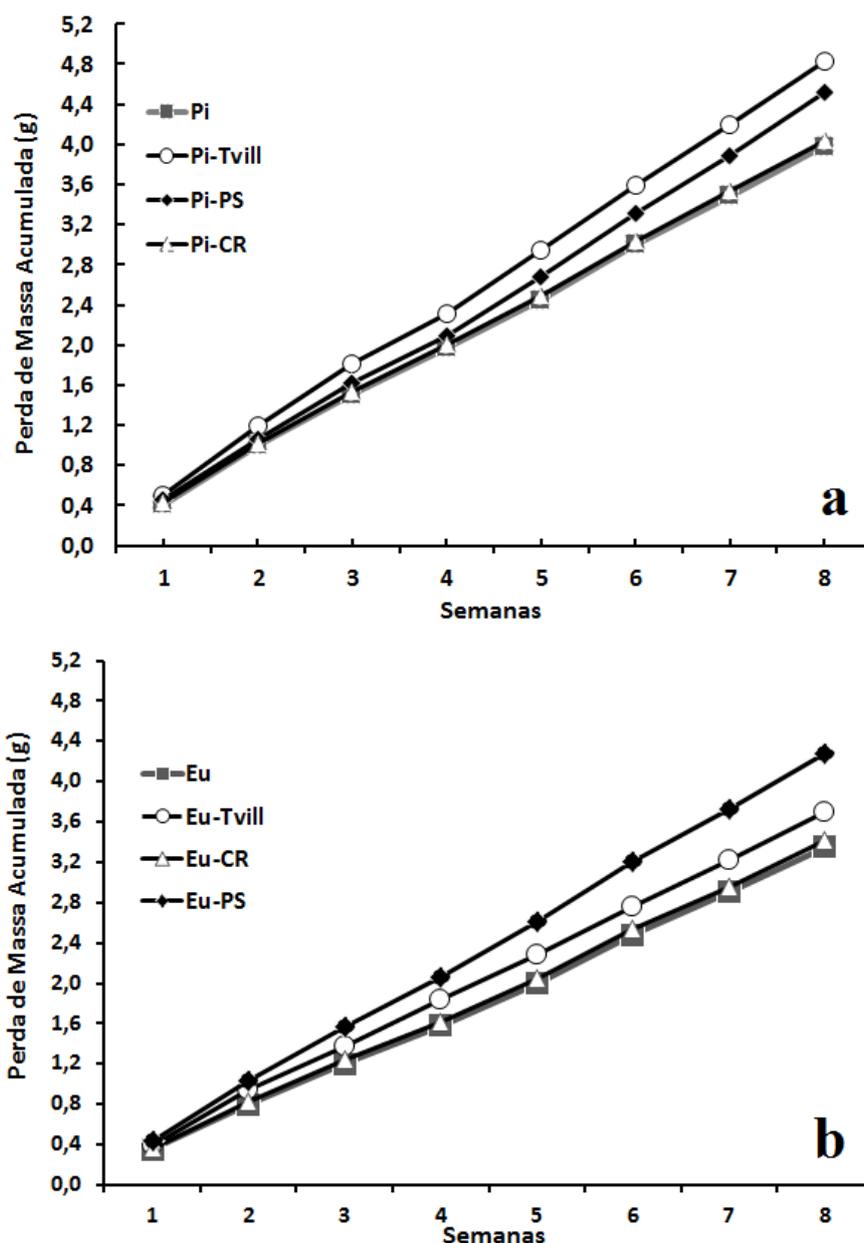
5.2.2.1 Degradação fúngica no ensaio piloto

O ensaio piloto serviu para avaliar a degradação fúngica dos compósitos perante algumas espécies de fungos de podridão branca, onde foi possível observar comportamentos e cinéticas de crescimento diferentes de acordo com o tipo de madeira utilizado e a característica específica de cada fungo.

Na amostra de serragem de madeira da espécie *Pinus elliottii* (Pi) (Figura 82-a) foi observado, através do acompanhamento gravimétrico semanal, que a maior

perda de massa ocorreu nas amostras submetidas ao fungo *Trametes villosa* (Tvill) seguidas pelo fungo *Pycnoporus sanguineus* (PS), indicando a maior degradação desta espécie de madeira por estes dois fungos. Para as amostras de serragem de *Eucalyptus grandis* (Eu), a maior perda de massa ocorreu perante o fungo *Pycnoporus sanguineus* (PS), como mostrado na Figura 82-b.

Figura 82. Perda de massa das amostras de pinus (a) e eucalipto (b) durante oito semanas

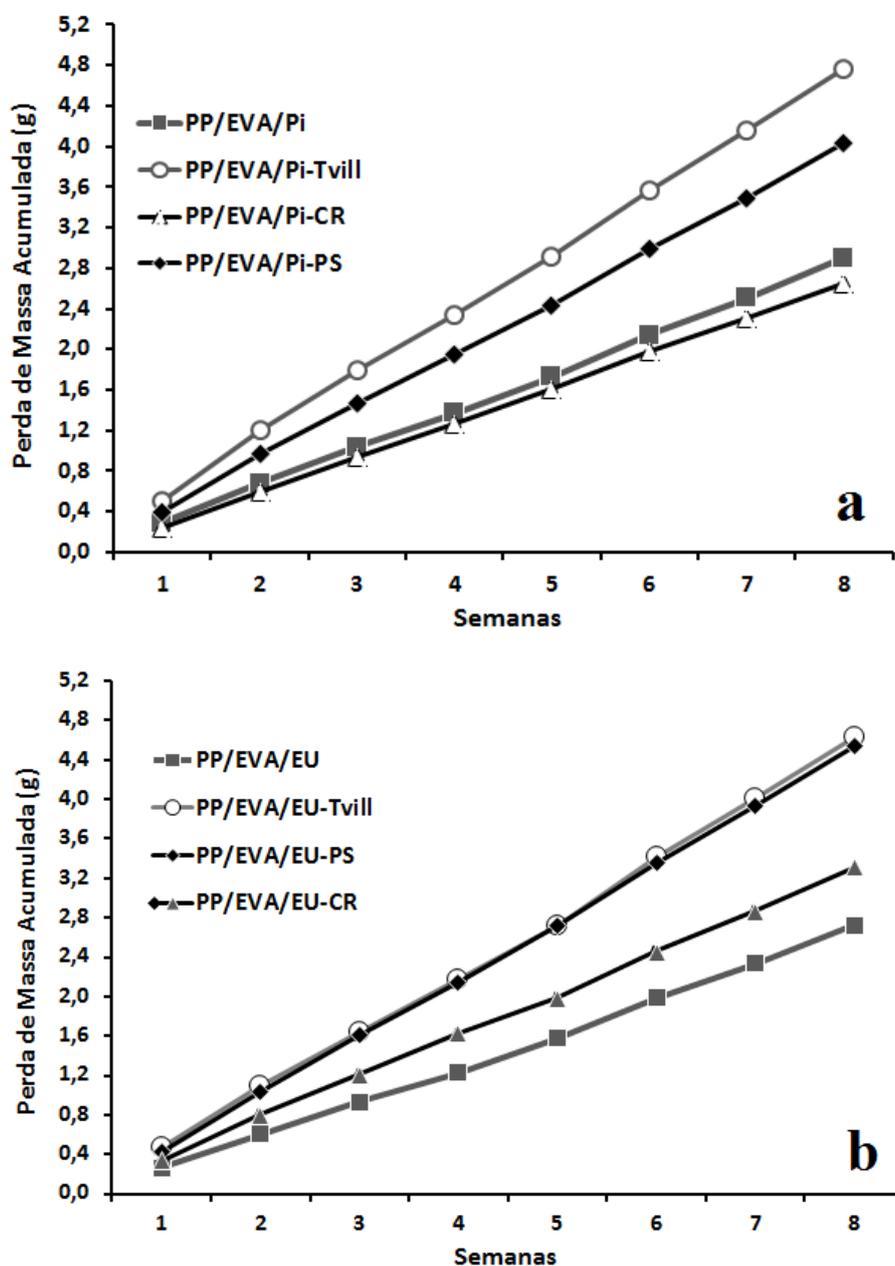


Porém, observa-se que as amostras de serragem de madeira sem a presença de inóculo (controle) também apresentaram perdas de massa semelhantes às ocasionadas pelos fungos. Estes resultados ocorreram provavelmente devido à

evaporação de água, que se tornou um problema para estas amostras dispostas em forma de “pellets”.

A Figura 83 apresenta os resultados de perda de massa dos compósitos PP-EVA-Pi e PP-EVA-Eu. Observa-se que para os compósitos com a espécie de madeira de pinus (Figura 83-a) o fungo *T. villosa* (Tvill) foi aquele que ocasionou a maior perda de massa. Já para os compósitos com eucalipto, os fungos Tvill e PS apresentaram resultados semelhantes, com maiores perdas de massa acumulada durante as oito semanas.

Figura 83. Perda de massa dos compósitos: PP-EVA-Pi (a) e PP-EVA-Eu (b) durante oito semanas.



Os resultados de perda de massa pelos compósitos, assim como nas amostras de serragem, também foram prejudicados devido à forma com que as amostras foram colocadas em contato com os fungos, na forma de “pellets”; também a quantidade de água utilizada e sua absorção pelos materiais prejudicou o ensaio.

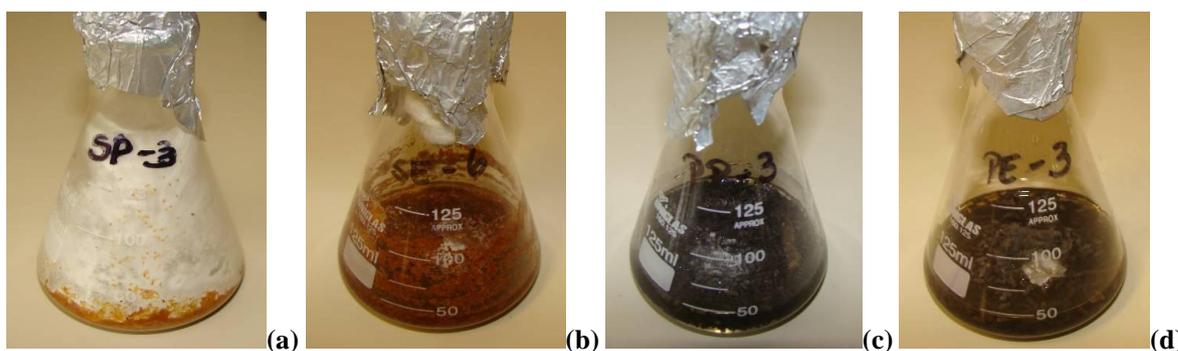
O parâmetro “a” da equação das retas foi calculado (Tabela 17) para corroborar com os resultados mostrados nas Figuras 82 e 83. Este parâmetro refere-se à inclinação da reta, o que indica a cinética de crescimento dos fungos nos diferentes meios. As retas que apresentaram maior inclinação indicam maior efetividade na perda de massa das amostras e conseqüentemente maior cinética de crescimento dos fungos.

Tabela 17. Comparativo entre o parâmetro “a” das equações das retas do acompanhamento da perda de massa acumulada das amostras expostas a cada espécie de fungo.

<i>Amostras - Parâmetro a (y = ax + b)</i>				
Fungos	Pi	Eu	PP-EVA-Pi	PP-EVA-Eu
Controle	0,5042	0,4257	0,3699	0,3498
Tvill	0,6102	0,4655	0,6005	0,5901
PS	0,5737	0,5454	0,5133	0,5839
CR	0,5094	0,4323	0,3442	0,4200

O acompanhamento visual, por meio das imagens obtidas a cada semana, se tornou então muito importante para a verificação do crescimento fúngico nos tipos de madeira avaliados. A diferença no crescimento das espécies de fungos em cada amostra pôde ser observada através das imagens, mostradas na Figura 84.

Figura 84. Imagens fotográficas do crescimento dos fungos após oito semanas: (a) Tvill na amostra de pinus, (b) PS na amostra de eucalipto (c) Tvill na amostra de PP-EVA-Pi e (d) PS na amostra de PP-EVA-Eu.

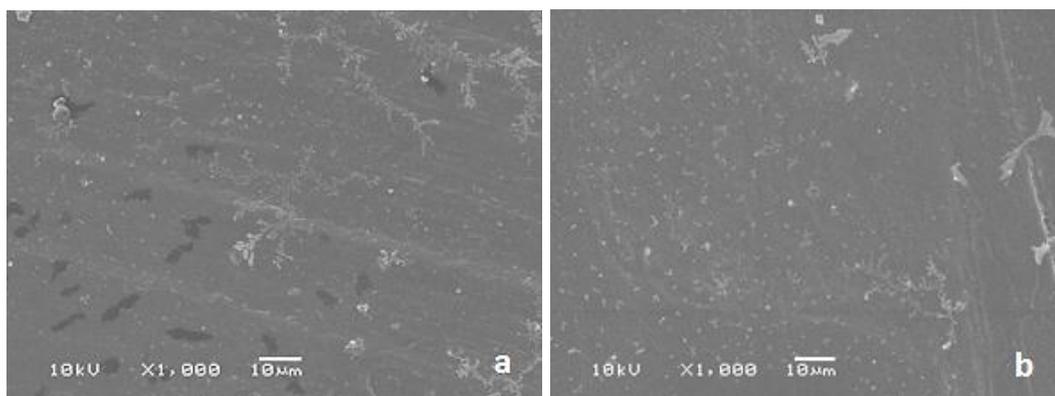


Estes resultados iniciais da perda de massa perante estas espécies fúngicas serviram como um indicativo para o seguimento dos ensaios com fungos. Foi possível observar que, em geral, as amostras expostas ao fungo *Trametes villosa* (Tvill) foram as que apresentaram a maior cinética de crescimento (perda de massa no período de tempo analisado). Nas amostras com madeira de *Eucalyptus grandis* (Eu), diferentemente, o fungo *Pycnoporus sanguineus* (PS) foi mais efetivo.

5.2.2.2 Degradação fúngica nos corpos de prova dos compósitos (meio AEM)

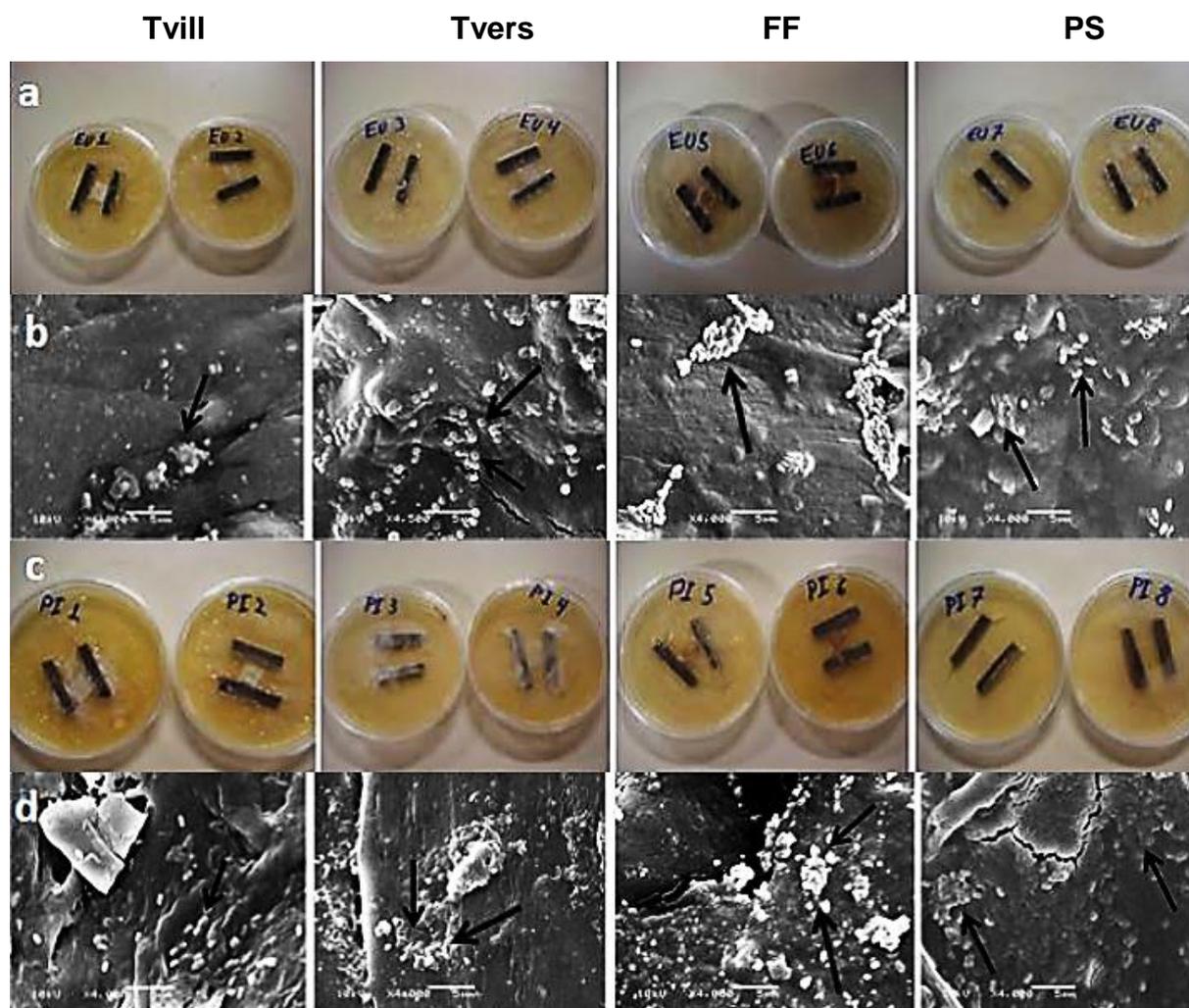
Na Figura 85, encontram-se as imagens de MEV das superfícies dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi sem a exposição ao intemperismo natural e ao ataque de fungos, para efeito de comparação das morfologias.

Figura 85. Micrografias dos compósitos PP-EVA-Eu (a) e PP-EVA-Pi (b) sem a exposição ao intemperismo natural e nem inoculação de fungos.



As micrografias do crescimento de cada espécie de fungo sobre as superfícies dos corpos de prova nos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi podem ser vistas na Figura 86. Após as 12 semanas de incubação, os corpos de prova dos compósitos sem intemperismo não apresentaram visualmente um grande crescimento fúngico (Fig. 86-a e 86-c). Entretanto, através das micrografias obtidas por MEV (Fig. 86-b e 86-d) foi confirmado que houve um início de biodeterioração e proliferação de colônias de micro-organismos. Observam-se vários pequenos pontos e um agrupamento de pontos, indicando a presença de micro-organismos na superfície dos materiais.

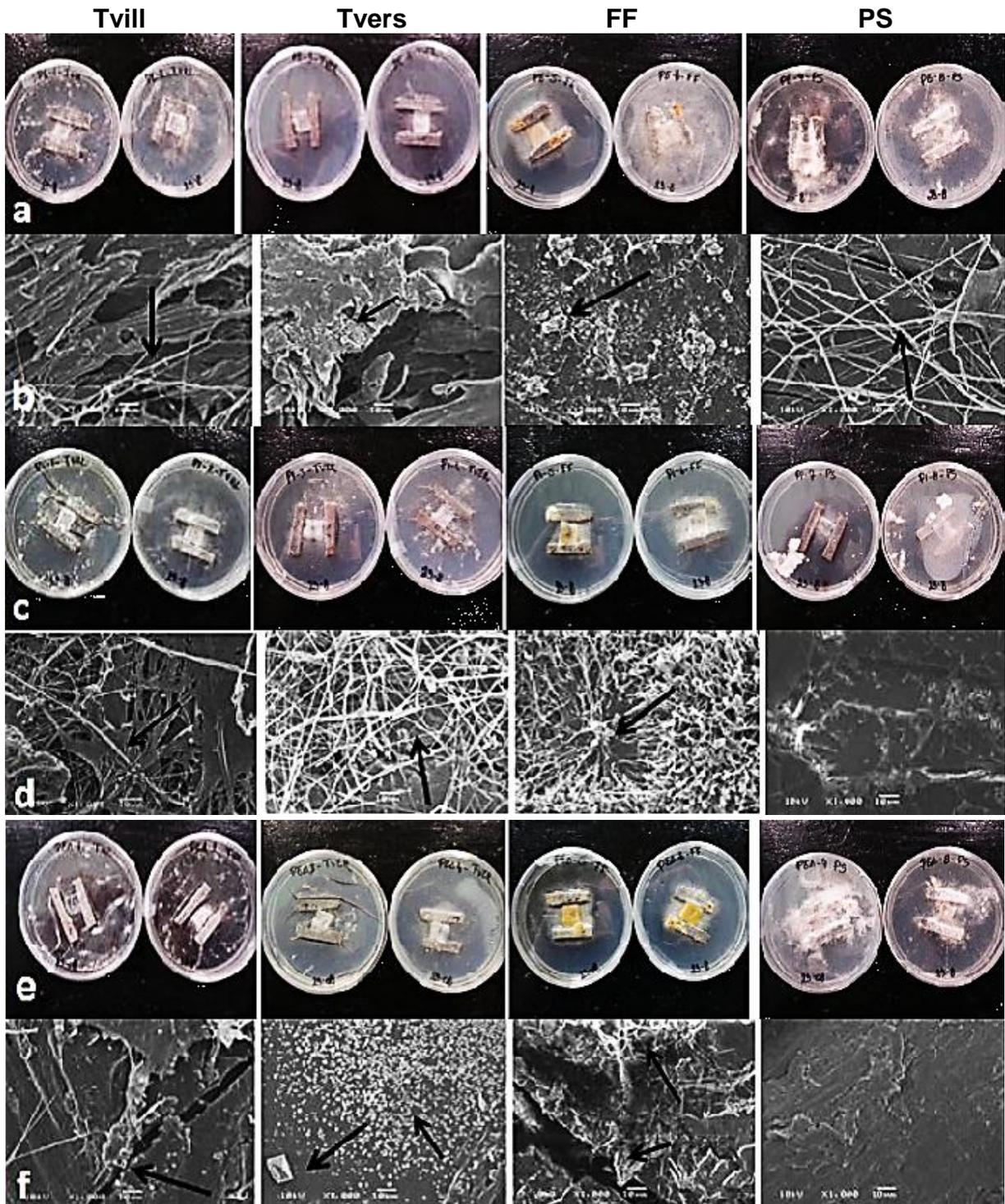
Figure 86. Compósitos sem intemperismo após 12 semanas com os fungos *T. villosa* (Tvill), *T. versicolor* (Tvers), *F. ferrea* (FF) e *P. sanguineus* (PS). (a) (c) Fotos das placas de Petri com pedaços dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi respectivamente; (b) (d) micrografias da superfície do compósito PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi respectivamente. (magnificação de 4000x).

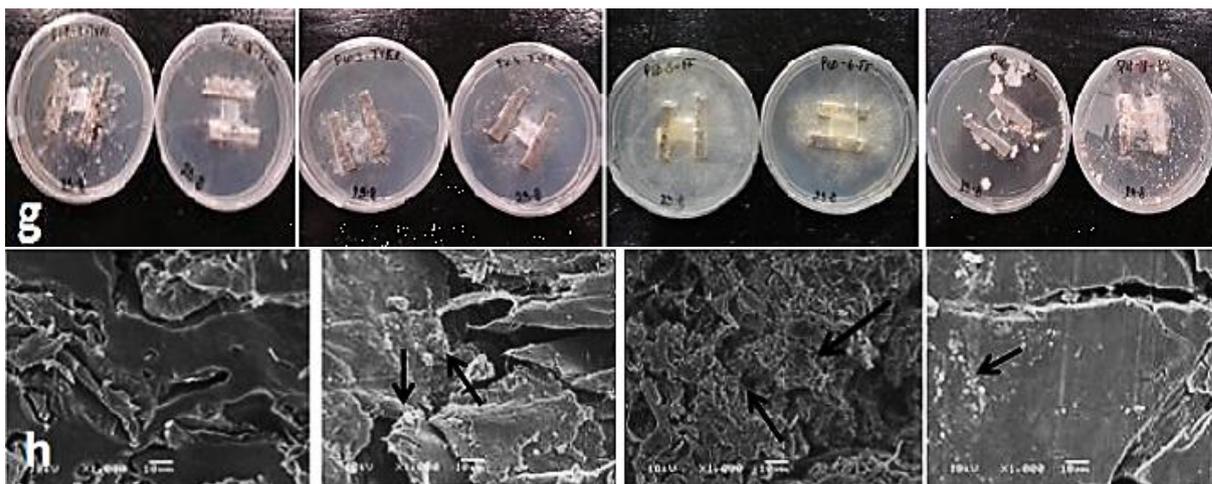


Os dois compósitos avaliados mostraram crescimento de organismos na superfície, com a possibilidade de formação de biofilmes microbianos (indicados por flechas pretas na Figura 86). O fungo *F. ferrea* (FF) mostrou-se mais efetivo no ataque aos corpos de prova de ambos os compósitos e conseqüentemente para ambas as espécies de madeira.

O crescimento fúngico na superfície dos compósitos não compatibilizados e compatibilizados com três meses de intemperismo natural (Figura 87) pôde ser visualizado em todas as amostras. Entretanto, o ataque ocorreu apenas superficialmente, sem evidências de penetração dos fungos no interior dos materiais.

Figure 87. Compósitos envelhecidos por três meses após 12 semanas com *T. villosa* (Tvill), *T. versicolor* (Tvers), *F. ferrea* (FF) e *P. sanguineus* (PS): (a) (c) (e) (g) Fotos das placas de Petri com pedaços de corpo de prova do compósito PP-EVA-Eu, PP-EVA-Pi, PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC respectivamente; (b) (d) (f) (h) micrografias da superfície do compósito PP-EVA-Eu, PP-EVA-Pi, PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC respectivamente (magnificação de 1000x).





As análises por MEV mostraram que muitas hifas cobriram a superfície de algumas amostras (mostradas pelas flechas pretas), evidenciando o aumento da massa micelial durante a degradação. Após três meses de intemperismo natural, os compósitos apresentaram uma fragilização em suas superfícies, evidenciada por muitas fissuras, vazios, perda de fragmentos de material, indicando assim a ocorrência de degradação por fungos. Em geral, a madeira atacada por fungos que causam podridão branca perde a sua aparência brilhante e a cor natural, tornando-se esbranquiçada como resultado da destruição de seus pigmentos [269, 270]. Além da modificação da aparência, há uma gradual perda de massa e resistência na madeira atacada, devido ao consumo contínuo de celulose, hemicelulose e lignina [271-276]. As condições climáticas certamente influenciaram bastante este fenômeno, devido aos altos índices de radiação UV neste período (meses de fevereiro a maio) e as maiores precipitações de chuvas em alguns períodos, acelerando a cisão de cadeias do PP e auxiliando na foto-oxidação, *stress cracking* e degradação hidrolítica das amostras.

5.2.2.2.1 Avaliação da perda de massa dos compósitos após ataque fúngico

Decorrido o período de 12 semanas de realização do ensaio com fungos, quando as placas de Petry foram mantidas em estufa com temperatura e umidade controlada (aproximadamente 25°C e umidade relativa de 75%), os corpos de prova dos compósitos foram retirados das placas e o micélio formado sobre eles foi removido cuidadosamente com o auxílio de um pincel e uma escova. Assim, obteve-se a média da perda de massa para cada compósito exposto a cada espécie de

fungo. Observa-se que a perda de massa dos corpos de prova sem intemperismo natural após o período de incubação com os fungos (Figura 88) é menor do que os compósitos com três meses de intemperismo (Figure 89), a qual mostra perda de massa acima de 10% m/m.

Figure 88. Perda de massa dos compósitos sem intemperismo natural após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.

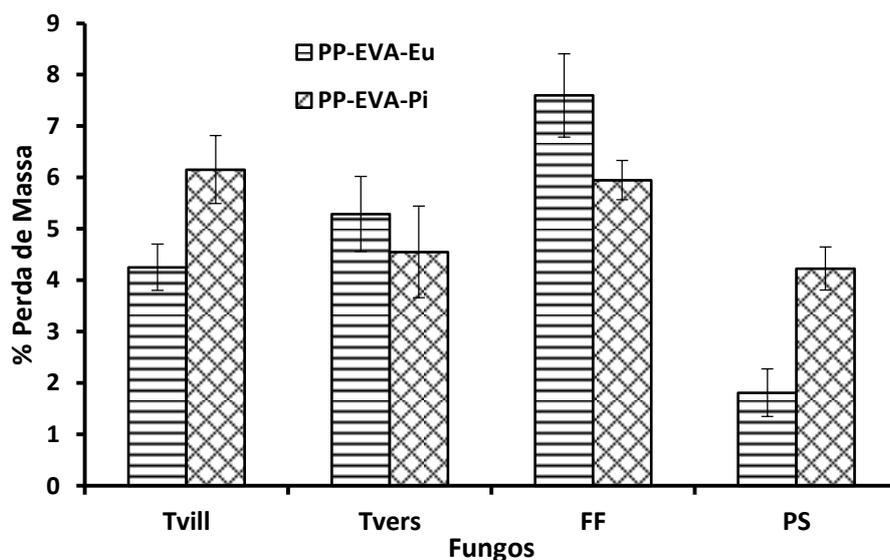
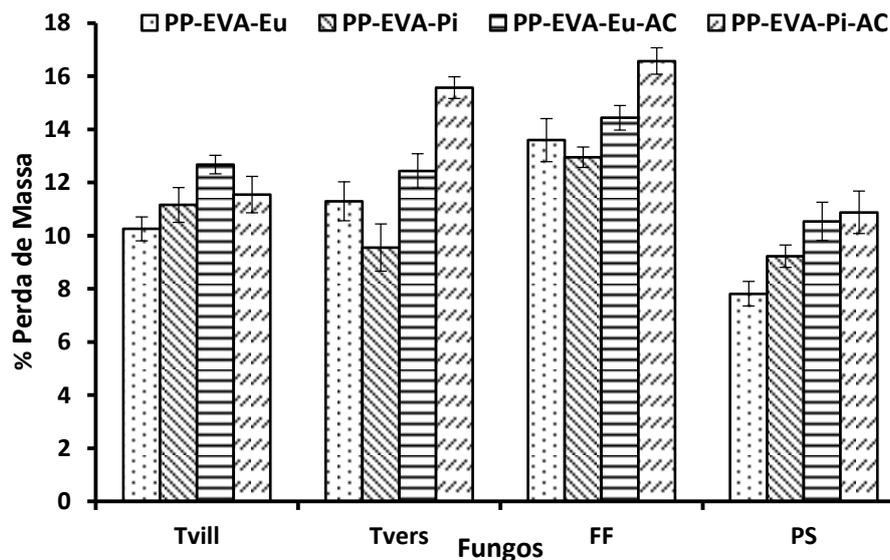


Figura 89. Perda de massa dos compósitos com três meses de intemperismo após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.



Por meio da perda de massa das amostras após três meses de intemperismo, observa-se também que os compósitos compatibilizados (PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC) mostraram uma maior perda de massa quando comparados aos demais. Esta observação segue a linha abordada por Ibach *et al.* [277] e pode ser explicada pela presença do anidrido maleico (AM), aumentando a adsorção de água e a possível interação com os fungos. Similarmente, a reação do PP-g-AM com a madeira pode limitar a capacidade de absorção de água do grupo éster resultante. Porém, as condições ácidas criadas pelos grupos AM hidrolizados podem também ser prejudiciais para fungos [278]. Os resultados mostraram que o fungo *F. ferrea* foi o mais efetivo levando a maior perda de massa pelas amostras, com perda de massa acima de 14% m/m para o compósito PP-EVA-Eu-AC e 16,5% m/m para o PP-EVA-Pi-AC.

Para a posterior avaliação da intensidade de biodeterioração, a perda de massa dos compósitos foi também avaliada de acordo com a classe de resistência da madeira a fungos xilófagos (Tabela 18), de acordo com a norma ASTM D 2017 (2005) [279].

Tabela 18. Classe de Resistência da madeira à fungos xilófagos com relação à perda de massa.

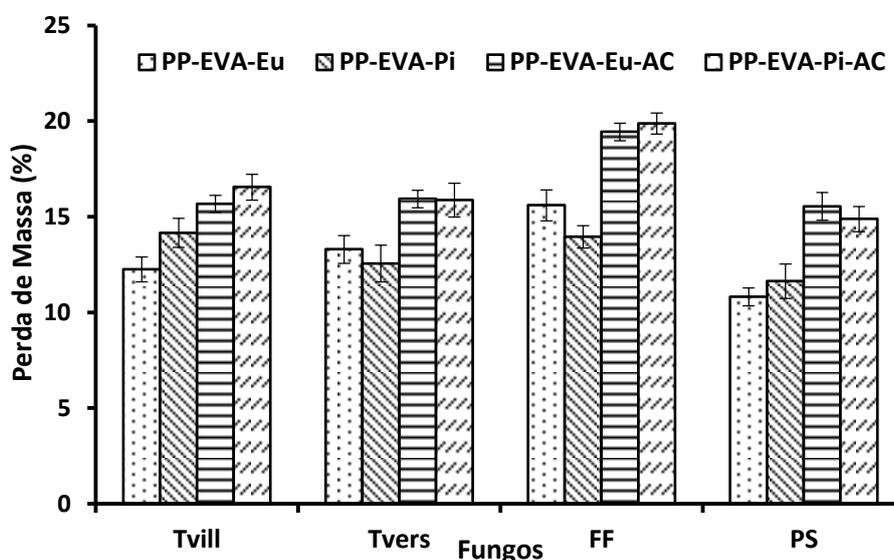
Classe de Resistência	Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)
Muito Resistente	0-10	90-100
Resistente	11-24	76-89
Resistência Moderada	25-44	56-75
Não Resistente	≥ 45	≤ 55

Os fungos xilófagos se utilizam de ação enzimática em compostos lignocelulósicos como fonte de suprimento para seu metabolismo intracelular [289]. Este método de ensaio abrange a avaliação da resistência à degradação natural da madeira, porém ele pode também ser utilizado para avaliar a resistência de outros materiais orgânicos sujeitos a deterioração por fungos destruidores da madeira, tais como os empregados neste teste [280]. Para os compósitos sem intemperismo, as amostras foram classificadas como “muito resistentes”, já os compósitos expostos a três meses de intemperismo foram classificados como “resistentes”, de acordo com a Tabela 18. O fungo *F. ferrea* foi aquele que causou a maior perda de massa, como mostrado em ambas as figuras. Entre os tipos de madeira, os compósitos com pinus,

em geral, mostraram maior % de perda de massa com os fungos *T. villosa* e *P. sanguineus*, já para os compósitos com eucalipto os fungos *T. versicolor* e *F. ferrea* foram mais efetivos. Nos compósitos compatibilizados e com três meses de intemperismo, as amostras com pinus apresentaram maior perda de massa frente ao ataque dos fungos *T. versicolor*, *F. férrea* e *P. sanguineus*.

Superficialmente, o prévio envelhecimento natural com condições agressivas de radiação UV, chuvas, ventos e oscilações de temperatura acabaram causando macro e micro fissuras nas superfícies dos compósitos, o que acaba acelerando a subsequente deterioração pelos fungos, com maior perda de massa nas amostras com maior tempo de intemperismo natural. Isto pode ser confirmado pela perda de massa dos compósitos com nove meses de intemperismo após o teste com os fungos (Figura 90), que indica uma maior perda de massa, principalmente nos compósitos PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC.

Figura 90. Perda de massa dos compósitos com nove meses de intemperismo após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.



Os dois compósitos compatibilizados apresentaram perdas de massa próximas a 20 % m/m frente ao fungo *F. ferrea*, porém sendo classificados dentro da classe dos materiais resistentes aos fungos xilófagos.

Em geral, todos os compósitos compatibilizados apresentaram uma maior perda de massa perante as quatro espécies de fungos de podridão branca. Os compósitos compatibilizados com PP-g-AM sem exposição ao intemperismo natural

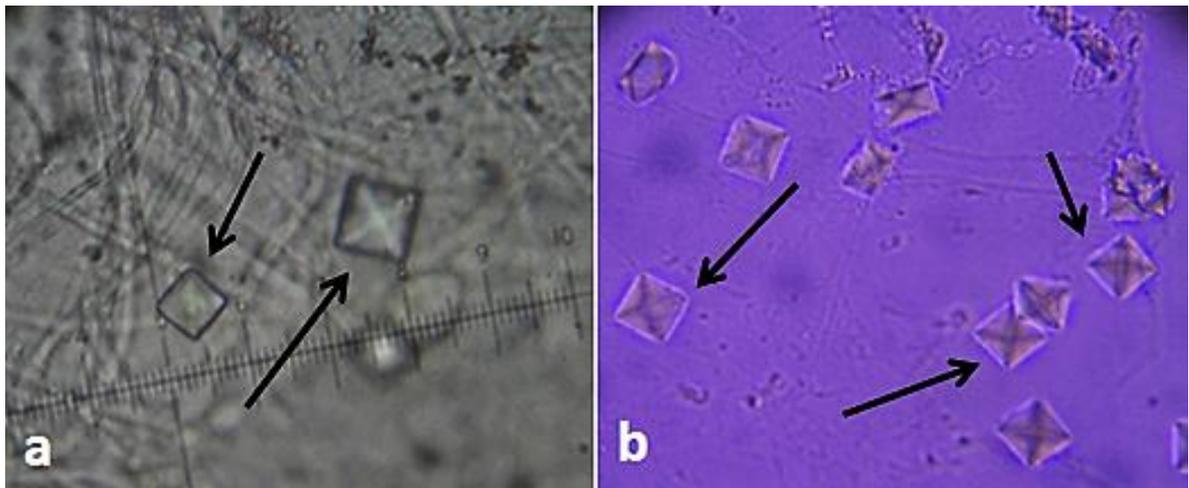
mostram uma maior interação entre as fases devido ao aumento da adesão interfacial, porém como no processo de enxertia do anidrido maleico ao PP utilizam-se normalmente peróxidos como iniciadores da reação, eventuais resíduos deste processo podem atuar como pró-degradantes da matriz [79]. Assim, combinados com as condições climáticas, este pode ser mais um fator de favorecimento aos processos degradativos, até mesmo ao ataque de micro-organismos (fungos). Quanto mais peróxido utilizado maior será a quantidade de radicais primários formados, e conseqüentemente, maior concentração de macrorradicais disponíveis para a reação com o anidrido maleico. Porém, como a reação de cisão β é de alta velocidade, na ausência do anidrido quando da formação do macrorradical, a molécula de PP sofrerá uma cisão, ocasionando perda de propriedades. Assim, a degradação da matriz polimérica é mais acentuada a altas concentrações de peróxidos e a baixas concentrações de anidrido maleico como resultado da alta formação de radicais primários, e conseqüentemente, formação de macrorradicais poliméricos [79, 281, 282].

5.2.2.2 *Análise morfológica por microscopia óptica dos compósitos após ataque fúngico*

Um fenômeno ocorrido durante o crescimento fúngico foi o aparecimento de cristais na superfície dos corpos de prova das amostras com três e nove meses de intemperismo natural, após o período do ensaio de degradação com os fungos. De acordo com Tait *et al.* [283] esses cristais são de oxalato de cálcio (Figura 91), e eles foram encontrados nos corpos de prova dos compósitos PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC com o fungo *T. versicolor*. Cristais de oxalato de cálcio são frequentemente observados em basidiomicetos, onde sua formação é uma consequência da produção de oxalato, que é um mediador de baixo peso molecular que provavelmente indica a degradação da parede celular da fibra vegetal pelo fungo de podridão branca [283-285]. A Figura 91 mostra a formação destes cristais através das imagens de microscopia óptica dos compósitos PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC submetidos ao fungo *Trametes versicolor*, respectivamente. O cálcio é um dos componentes químicos das hifas e ele é absorvido como um micronutriente pelo fungo durante seu metabolismo [286]. Oxalatos metálicos (quelantes metálicos) podem ser formados com Ca, Cd, Cu e Mn. Este fenômeno é mais típico de ocorrer

em fungos de podridão parda, embora possa desempenhar um importante papel no decaimento por fungos de podridão branca da madeira [287-288].

Figure 91. Micrografias por microscopia óptica dos cristais formados pelo fungo *T. versicolor* na superfície dos compósitos PP-EVA-Eu-AC (a) e PP-EVA-Pi-AC (b) após o tempo de ensaio de 12 semanas.



A proliferação das hifas (Figura 92 e 93-a) e a formação de esporos (Figura 93-b) durante o período de incubação fúngica podem ser observados através das micrografias obtidas com microscópio óptico.

Figura 92. Micrografias por microscopia óptica da formação de hifas pelos fungos *T. versicolor* (a) e *F. ferrea* (b) na superfície para os compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi respectivamente.

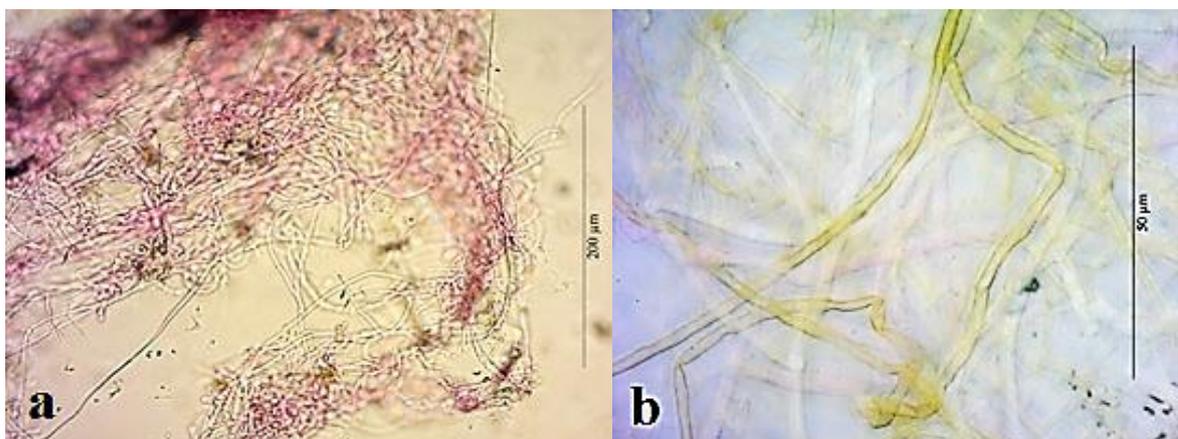


Figure 93. Hifas (a) e esporos (b) na superfície dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi respectivamente, após o tempo de crescimento fúngico de 12 semanas.



Os basidiomicetos distinguem-se dos demais grupos de fungos pela formação de estruturas de reprodução sexual macroscópicas, denominadas basidiomas. No momento da reprodução, o micélio forma estas estruturas, conhecidas como cogumelos, orelhas-de-pau, bolas-de-terra, onde são produzidos os esporos (basidiósporos) [289]. Os basidiósporos (Figura 94) são formados em células especiais, os basídios, onde ocorre cariogamia, seguida de meiose. Nos basidiomas das orelhas-de-pau, os basídios estão localizados nas paredes internas dos tubos [290]. Na Figura 95-a pode ser visualizado um basidioma em corte e na Figura 95-b/c detalhes de seus poros (abertura dos tubos) com os basídios produzindo os esporos [290]. Os basidiósporos maduros são liberados e, encontrando substrato adequado, germinam formando novamente o micélio.

Um interessante aspecto observado nos corpos de prova após a exposição aos fungos foi o crescimento destas estruturas de reprodução sexual (basidiomas) nas amostras expostas ao fungo de podridão branca *Fuscoporia férrea* (Figura 96). Após 12 semanas de incubação com este fungo, ocorreu a formação de basidiomas nas amostras com três e nove meses de intemperismo natural, indicando a boa aderência entre o fungo e a superfície do material. A formação do basidioma comprova que o fungo encontrou condições para completar seu ciclo de vida neste substrato.

Figura 94. Micrografia por microscopia óptica mostrando os basidiósporos (esporos) durante a reprodução e crescimento para formação da estrutura de reprodução (basidioma).

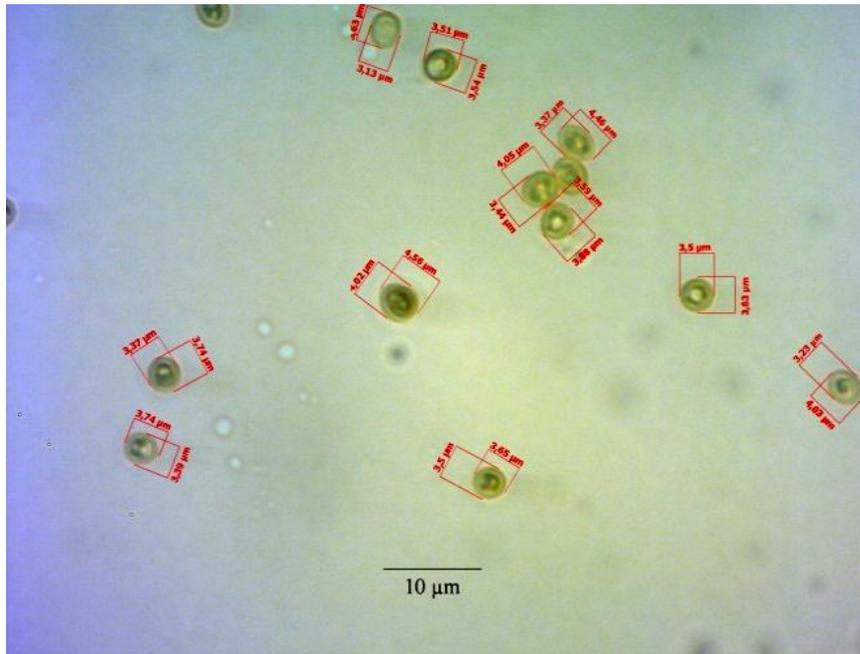
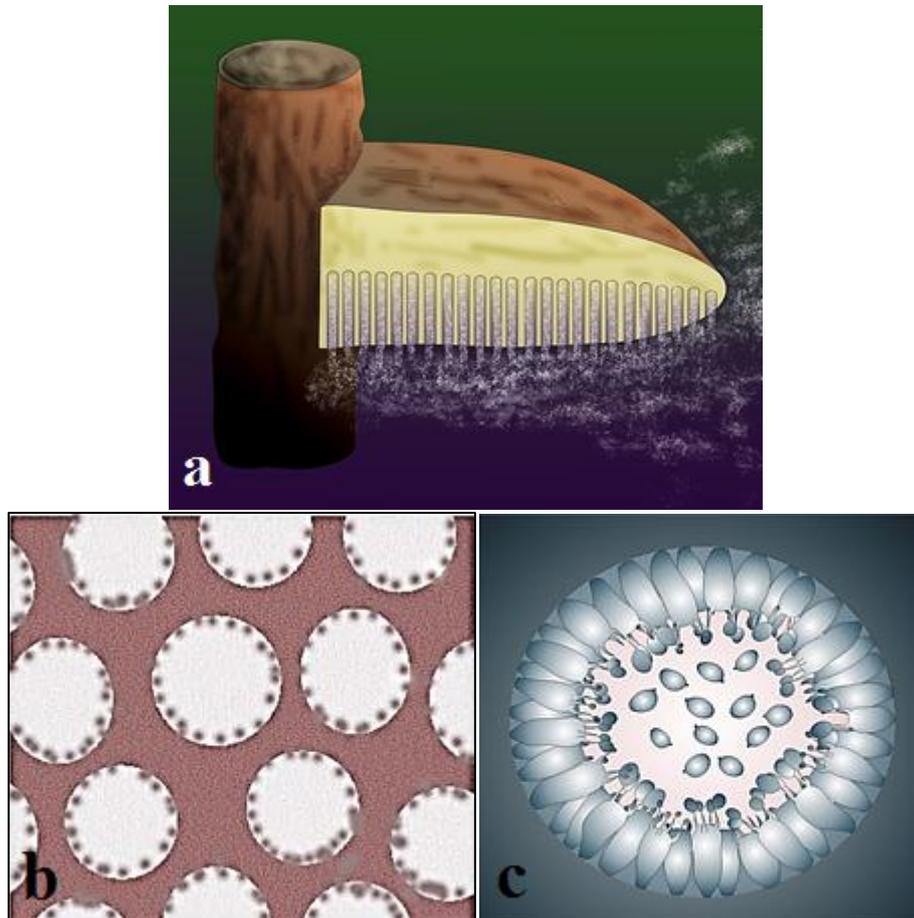


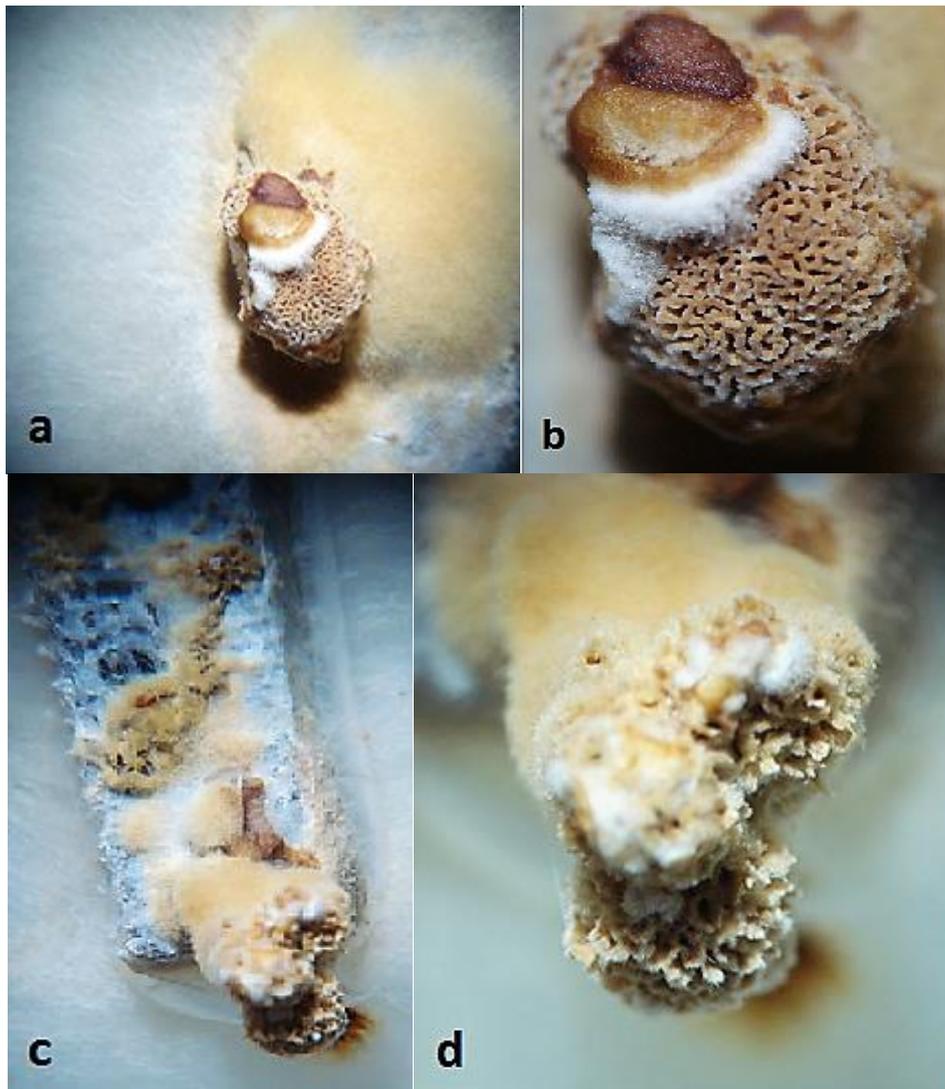
Figura 95. (a) Basidioma em corte; (b) Corte dos tubos e (c) detalhe de um dos poros.



Fonte: Esquema de Gilberto Coelho [290].

As imagens obtidas por microscopia óptica do crescimento dos basidiomas sobre as superfícies dos compósitos PP-EVA-Pi-AC e PP-EVA-Eu-AC são mostradas na Figura 96.

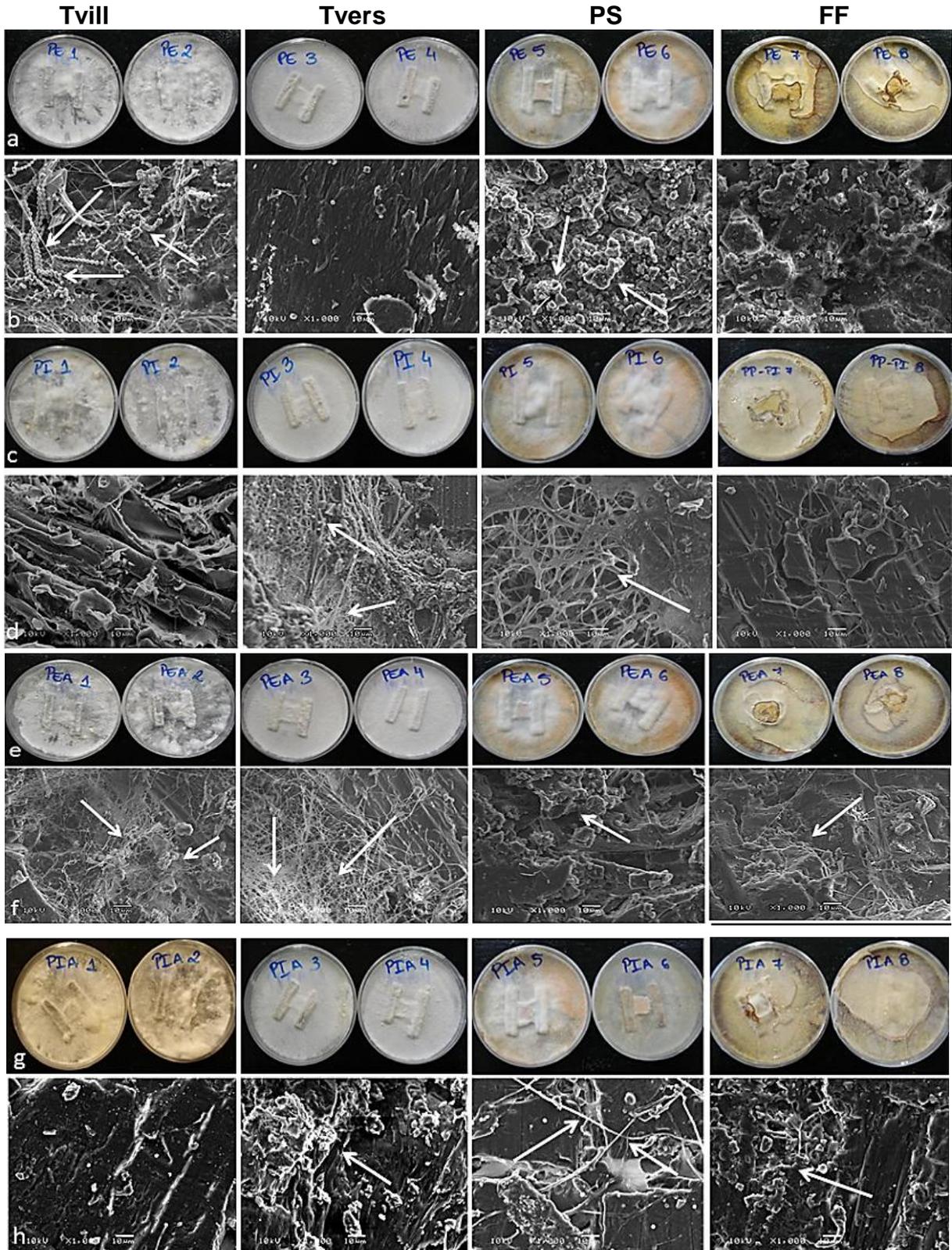
Figura 96. Basidioma (estrutura de reprodução) do fungo *F. ferrea* na superfície dos compósitos PP-EVA-Pi-AC (a-b) and PP-EVA-Eu-AC (c-d) respectivamente, similar ao que ocorre *in natura*.



5.2.2.2.3 Avaliação visual e morfológica (MEV) dos compósitos após ataque fúngico

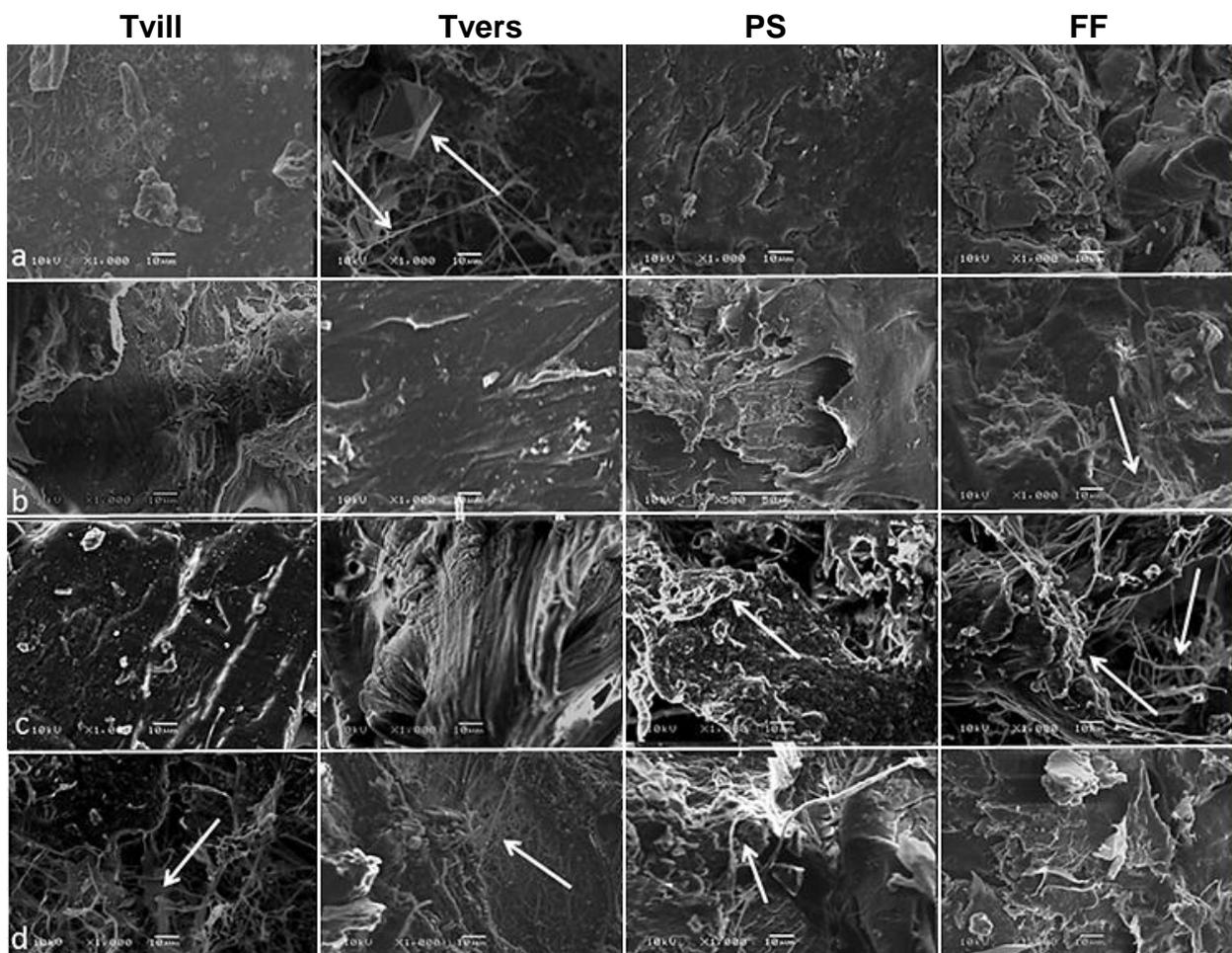
Na Figura 97 encontram-se as imagens fotográficas do acompanhamento visual e as micrografias obtidas por MEV dos compósitos com nove meses de intemperismo e após o período de incubação (12 semanas) com os fungos *T. villosa* (Tvill), *T. versicolor* (Tvers), *F. ferrea* (FF) e *P. sanguineus* (PS). As flechas pretas mostram as hifas dos fungos cobrindo a superfície dos compósitos.

Figure 97. Compósitos com nove meses de intemperismo natural após 12 semanas com *T. villosa* (Tvill), *T. versicolor* (Tvers), *P. sanguineus* (PS) e *F. ferrea* (FF): (a) (c) (e) (g) Fotos das placas de Petri com pedaços de corpo de prova dos compósitos PP-EVA-Eu, PP-EVA-Pi, PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC respectivamente; (b) (d) (f) (h) micrografias da superfície dos compósitos PP-EVA-Eu, PP-EVA-Pi, PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC respectivamente (magnificação de 1000x).



Após o período de ensaio de decaimento fúngico (12 semanas) nos compósitos com nove meses de intemperismo natural, foram realizadas micrografias também do interior dos corpos de prova. Observou-se que não houve penetração dos fungos na parte interna dos compósitos (Figura 98).

Figura 98. Micrografias dos compósitos com nove meses de intemperismo natural após 12 semanas com os fungos *T. villosa* (Tvill), *T. versicolor* (Tvers), *P. sanguineus* (PS) e *F. ferrea* (FF): (a) (c) micrografias do interior dos compósitos PP-EVA-Eu e PP-EVA-Eu-AC respectivamente; (b) (d) micrografias do interior dos compósitos PP-EVA-Pi e PP-EVA-Pi-AC respectivamente (magnificação de 1000x).



Observou-se a presença de poucas hifas em algumas amostras (mostradas pelas flechas brancas), indicando que o crescimento ocorre preferencialmente na superfície. Na imagem do compósito PP-EVA-Eu, exposto ao fungo *T. versicolor*, pode-se verificar também um cristal no interior do material, mostrando atividade de crescimento deste fungo. O aparecimento de algumas hifas na parte interna de alguns compósitos pode estar relacionado ao corte feito no corpo de prova para a

inoculação com os fungos, onde o corte lateral e a existência de “cantos vivos” agem como um catalisador para a entrada de umidade e o crescimento fúngico.

5.2.2.3 Degradação fúngica nos corpos de prova dos compósitos (meio A-H₂O)

5.2.2.3.1 Avaliação visual, morfológica e perda de massa dos compósitos

Após os ensaios de degradação fúngica em meio ágar-extrato de malte (AEM), optou-se por avaliar o crescimento dos fungos nas amostras em um meio somente com ágar-água (A-H₂O). As Figuras 99 e 100 mostram as amostras de madeira (pinus e eucalipto) durante o período do teste (12 semanas).

Figura 99. Fotografias das placas de Petry com as amostras de madeira expostas aos fungos em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas): (a) pinus e (b) eucalipto.

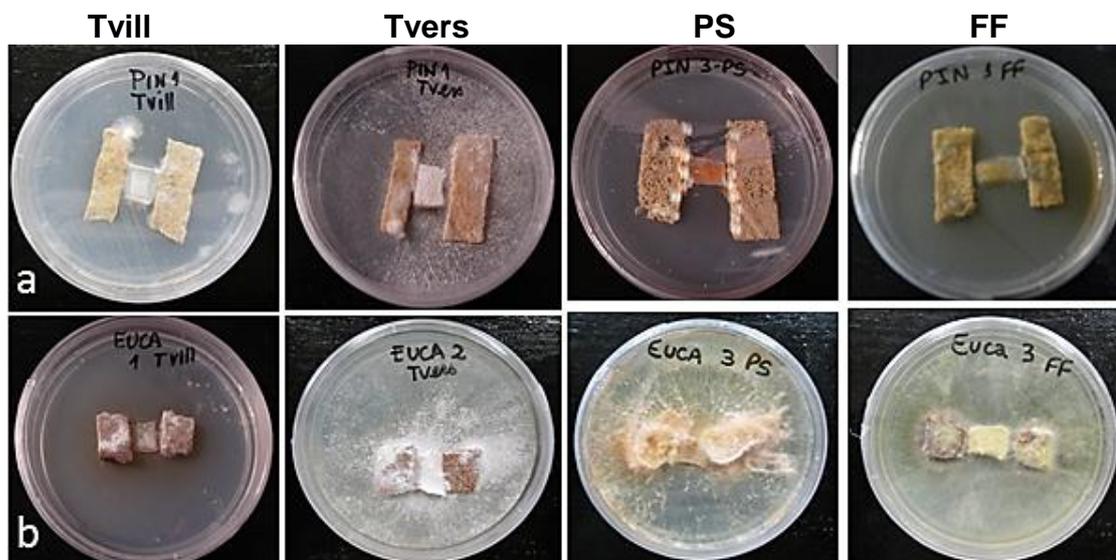
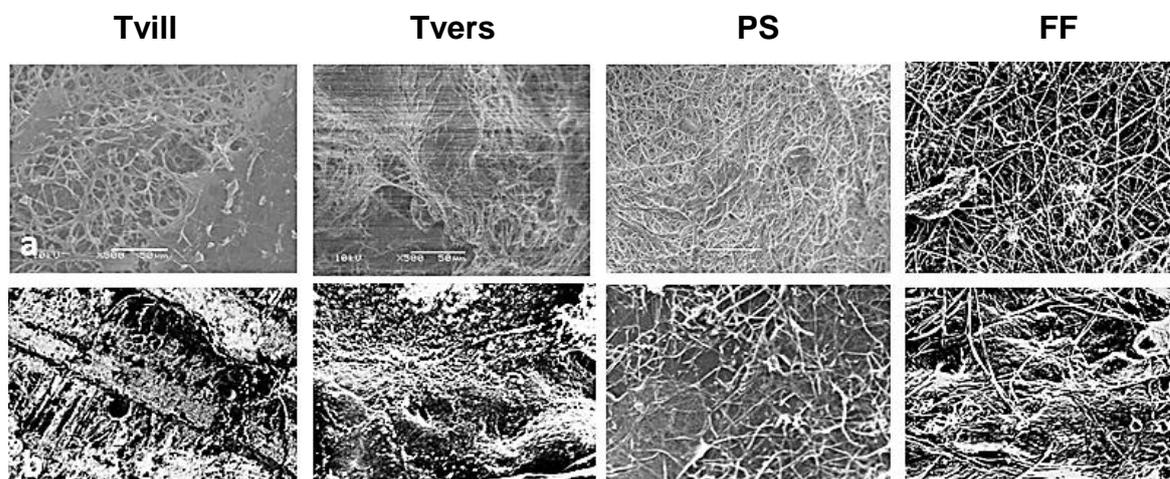


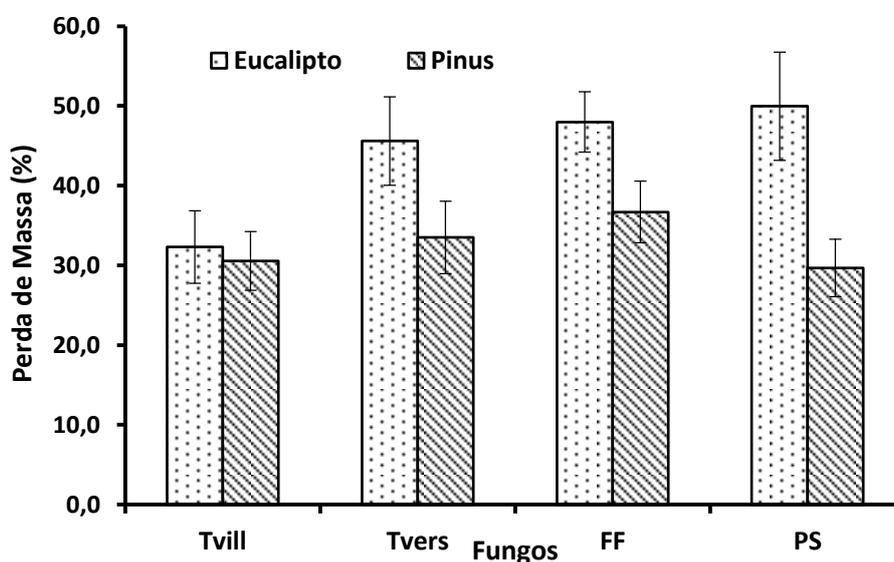
Figura 100. Micrografias das amostras de madeira expostas aos fungos em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas): (a) pinus e (b) eucalipto (magnificação de 500x).



O crescimento fúngico sobre os corpos de prova (Figura 99) ocorreu nas amostras dos dois tipos de madeira, sendo mais evidenciado nas amostras de eucalipto. As micrografias (Figura 100) mostram a morfologia destas amostras de pinus e eucalipto, onde fica evidenciado o crescimento dos fungos, com formação de muitas hifas sobre as superfícies da madeira.

Para que algum tipo de fungo possa se instalar na madeira, e uma vez instalado possa se desenvolver e utilizar os seus constituintes, são necessárias algumas condições básicas, as quais se relacionam à fonte de alimento, teor de umidade da madeira, temperatura, teor de oxigênio livre e seu pH. Porém, as condições ideais para o desenvolvimento de cada espécie de fungo são diferentes. Existem condições favoráveis ou não para o crescimento destes organismos em determinado material, bem como a incompatibilidade existente entre diferentes organismos. Por estas razões, exceto em alguns casos, é comum se observar a ocorrência de um único tipo de fungo ativo no processo de deterioração de uma peça de madeira/produto de madeira, por ele ser dominante sobre os demais nas condições específicas em que a madeira se encontra. Entre as diferentes espécies fúngicas testadas, os fungos *T. versicolor* e *F. ferrea* foram mais eficientes no ataque a madeira de eucalipto, já para a madeira de pinus os fungos *P. sanguineus* e *F. ferrea* foram os que mais degradaram as amostras. Os resultados podem ser visualizados pela perda de massa, mostrado na Figura 101.

Figura 101. Perda de massa dos tipos de madeira (eucalipto e pinus) após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.



Estes resultados podem estar relacionados à maior atividade enzimática destes fungos nestas espécies de madeira.

As imagens das placas de Petry com os inóculos de cada fungo utilizado (Figura 102-a) e da amostra polimérica de PP-EVA expostas aos fungos após três (Figura 102-b) e nove meses (Figura 102-c) de intemperismo natural mostram certo crescimento fúngico, com formação de micélios sobre os pedaços de corpos de prova e em algumas regiões das placas de Petry, porém a atividade de degradação das amostras pelos fungos foi pequena, como pode ser demonstrado pelos resultados de perda de massa dos polímeros (Figura 103) após 12 semanas.

Figura 102. Fotografias das placas de Petry com os inóculos dos fungos (a) amostra de PP-EVA com três meses de intemperismo natural (b) e PP-EVA com nove meses de intemperismo natural (c) em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas).

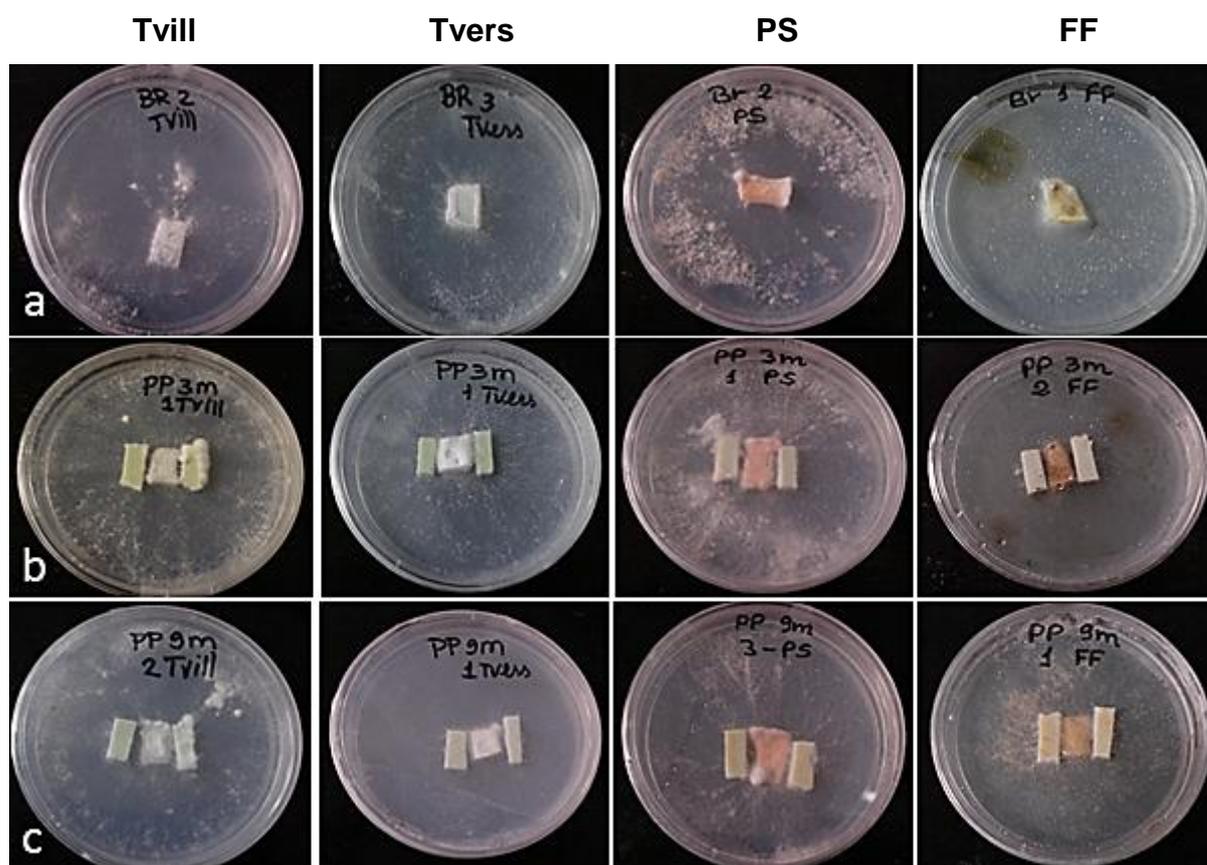
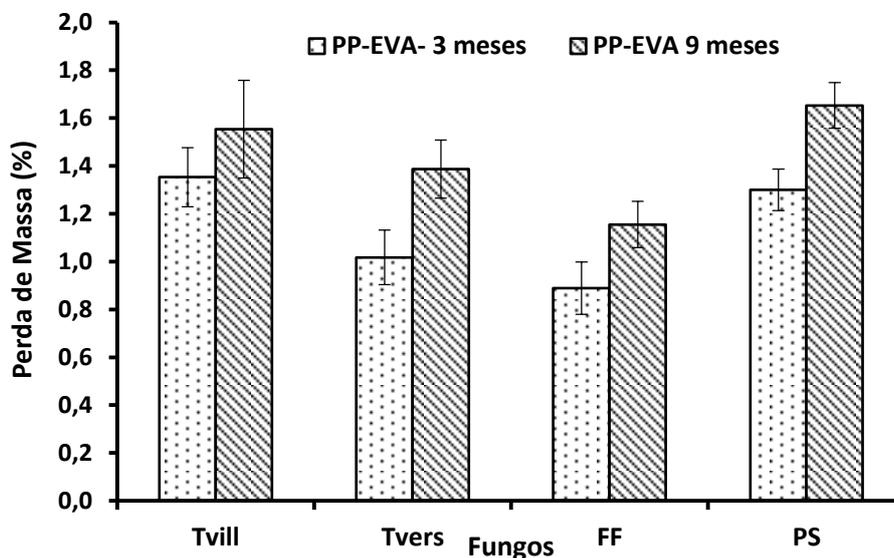


Figura 103. Perda de massa das amostras PP-EVA com três e nove meses de intemperismo em meio ágar-água após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.



A perda de massa nestas amostras não foi significativa, com valores de no máximo 1,65 % de perda de massa com o fungo *P. sanguineus*. As amostras com nove meses de intemperismo natural apresentaram maior perda de massa do que as mesmas amostras com três meses de intemperismo, comprovando mais uma vez que as condições climáticas à que as amostras foram previamente submetidas afetam realmente os resultados de degradação fúngica, acelerando mais este processo quanto maior o tempo de exposição.

Para os compósitos com três meses de intemperismo natural e expostos ao crescimento fúngico (Figura 104) pode-se visualizar o crescimento dos fungos sobre os corpos de prova dos compósitos e ao redor das placas de Petry, sendo mais evidenciado o crescimento do fungo *Fuscoporia ferrea* (FF).

As micrografias destes compósitos com três meses de intemperismo natural (Figura 105) mostram várias hifas formadas na superfície da maioria dos compósitos, indicando um crescimento fúngico apenas superficial aos materiais. Foram realizadas micrografias também da parte interna dos compósitos, mas não foi observado nenhum indício de crescimento fúngico nos materiais.

Figura 104. Fotografias das placas de Petry com as amostras dos compósitos (três meses de intemperismo natural) expostos aos fungos em meio ágar-água durante o teste (12 semanas); (a) PP-EVA-Eu; (b) PP-EVA-Eu-AC; (c) PP-EVA-Pi; (d) PP-EVA-Pi-AC.

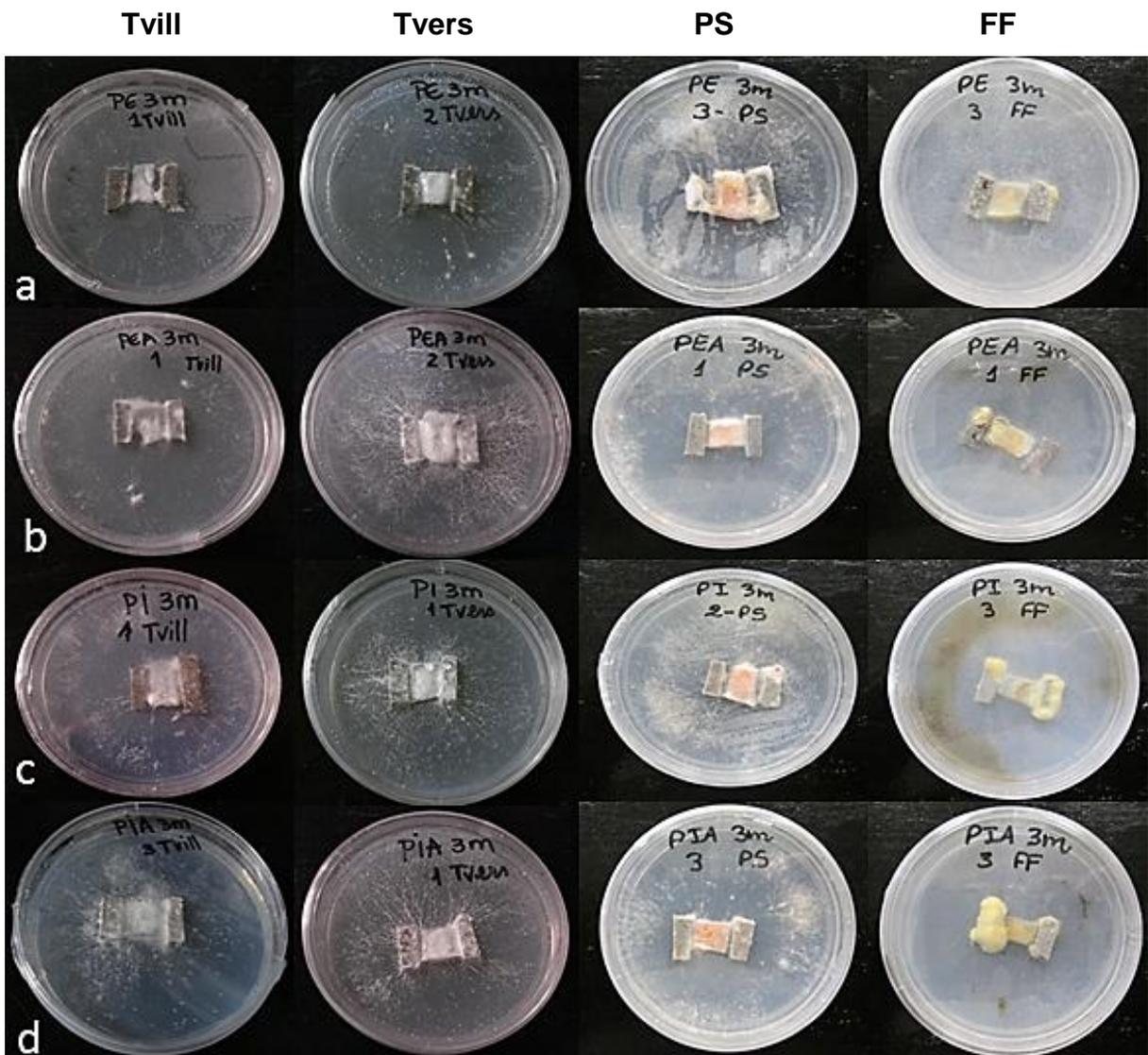
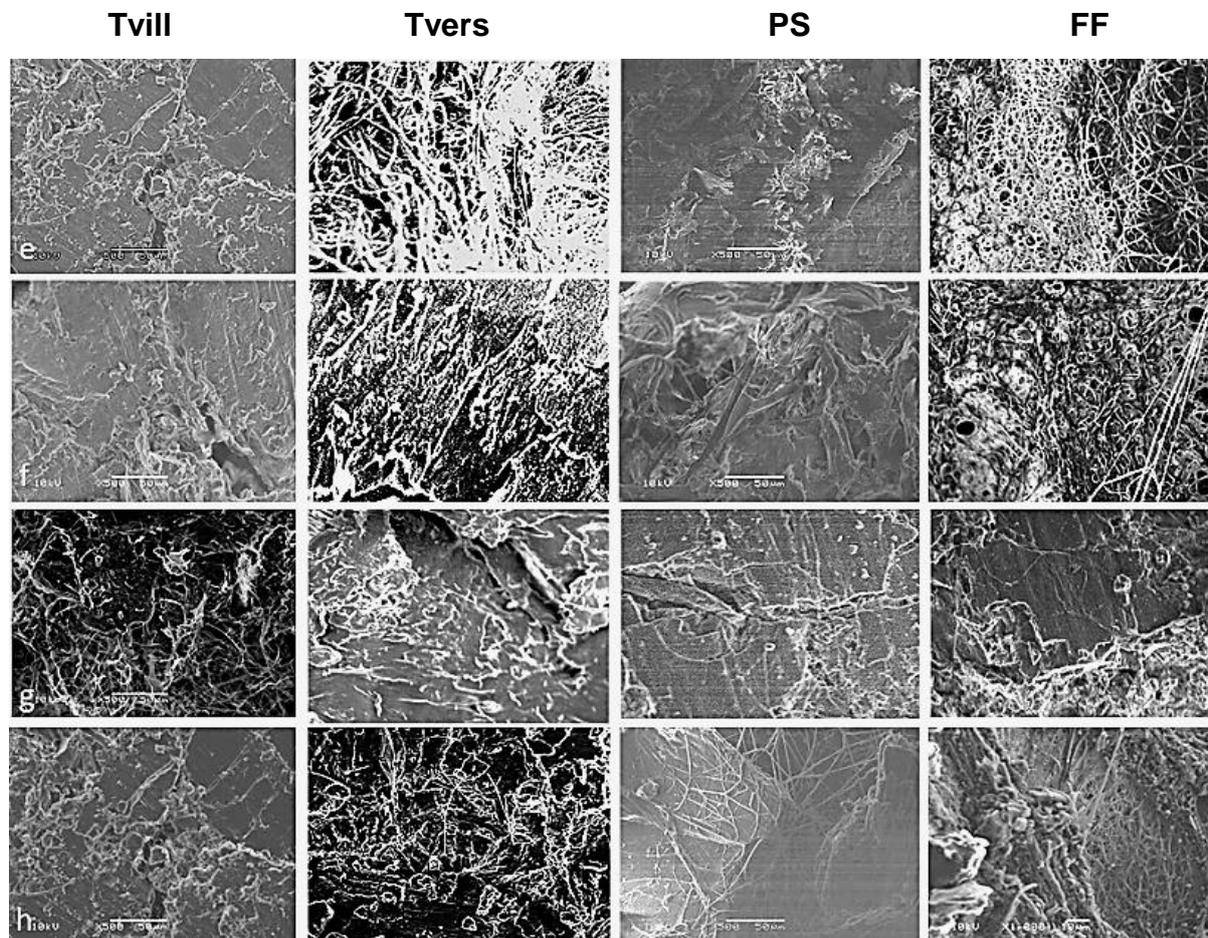


Figura 105. Micrografias das superfícies dos compósitos (três meses de intemperismo natural) expostos aos fungos em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas); (e) PP-EVA-Eu; (f) PP-EVA-Eu-AC; (g) PP-EVA-Pi; (h) PP-EVA-Pi-AC (magnificação de 500x).

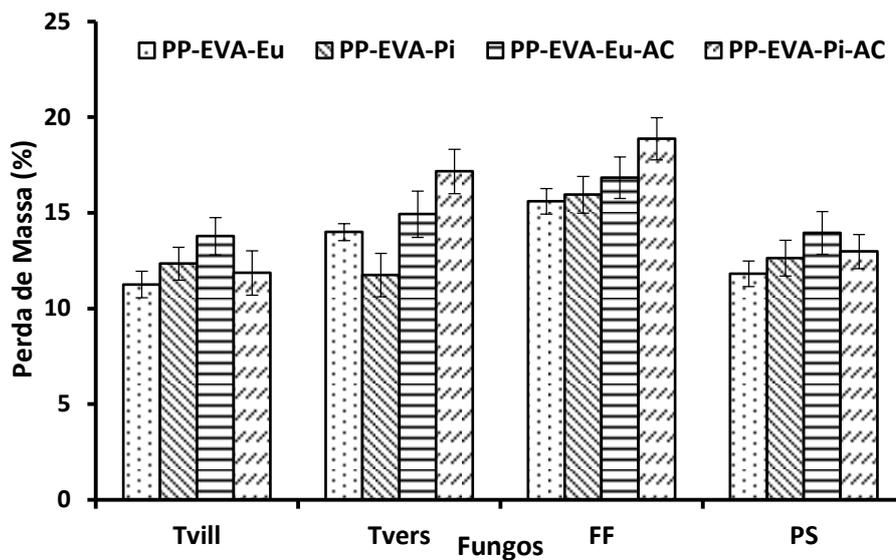


Os resultados de perda de massa (Figura 106) mostraram que o crescimento fúngico também ocorreu apenas na superfície dos compósitos, mesmo utilizando apenas ágar-água como meio de cultura para o crescimento.

A madeira é degradada biologicamente porque os organismos reconhecem os polímeros da parede celular como fonte de nutrição, e alguns destes organismos possuem sistemas enzimáticos específicos capazes de metabolizá-los em unidades digeríveis [291-293]. Assim, os fungos secretam enzimas que são liberadas (enzimas extracelulares) e hidrolisam o substrato (fonte de alimento) disponibilizando nutrientes solúveis capazes de serem absorvidos por difusão pelas células fúngicas. Neste caso, mesmo o meio de cultura não contendo o extrato de malte como o alimento principal para os fungos crescerem sobre o meio até chegarem ao

compósito, verificou-se crescimento normal sobre os substratos, indicando a boa atividade enzimática dos fungos escolhidos e também as condições favoráveis para seu crescimento (pH, umidade, oxigênio) durante o ensaio.

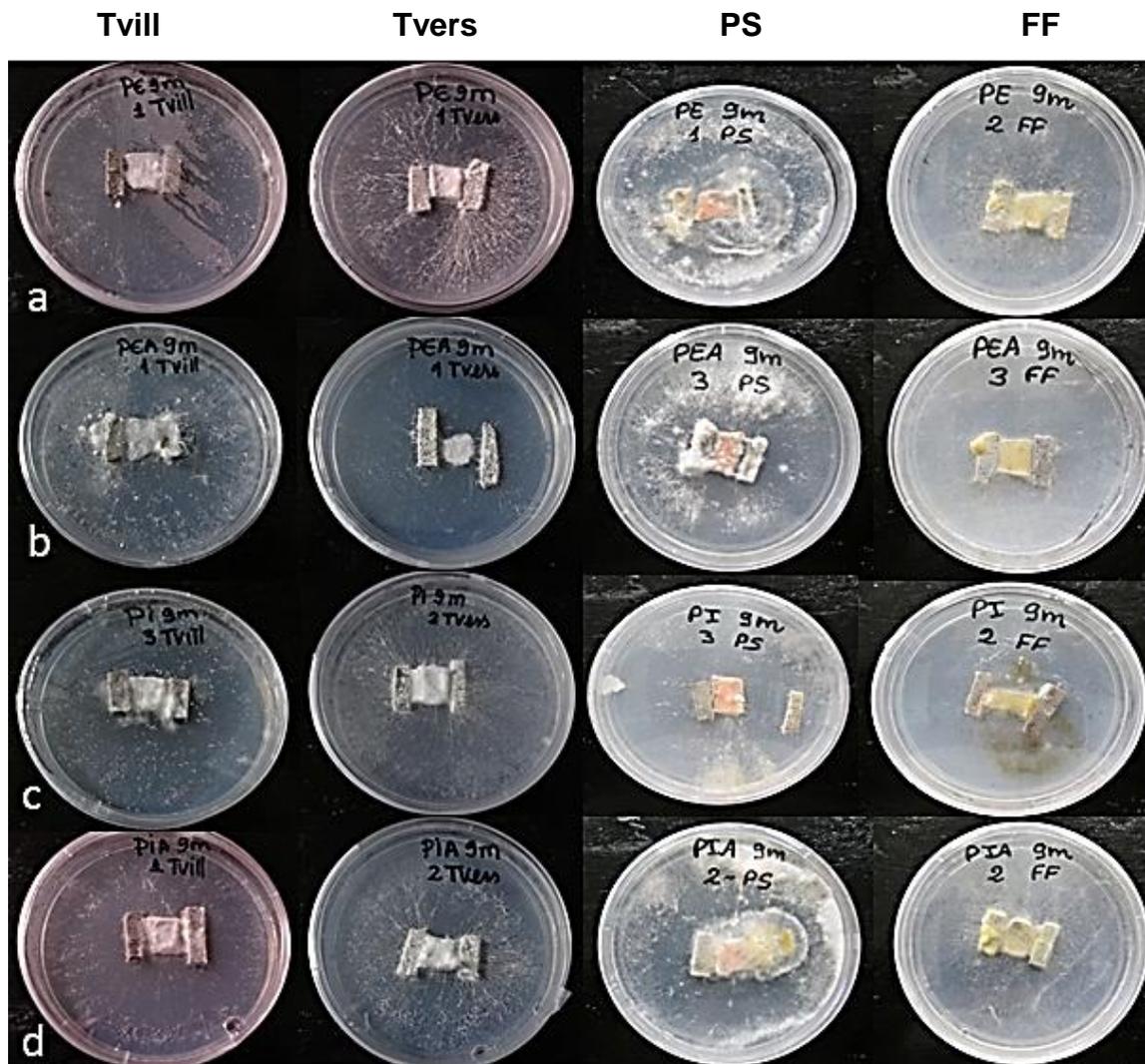
Figura 106. Perda de massa dos compósitos com três meses de intemperismo em meio ágar-água após 12 semanas, em função do tipo de fungo.



A maior perda de massa ocorreu também com o fungo *F. ferrea* (FF), com valores de perda de massa próximos a 19 % para o compósito PP-EVA-Pi-AC. Entre os compósitos compatibilizados (com AC), os fungos *T. versicolor* e *F. ferrea* foram mais efetivos no ataque ao compósito PP-EVA-Pi-AC em relação ao PP-EVA-Eu-AC, já os fungos *T. villosa* e *P. sanguineus* apresentaram comportamento contrário. Entre os compósitos sem AC, o compósito PP-EVA-Pi apresentou maior perda de massa em relação ao PP-EVA-Eu para quase todos os fungos avaliados, com exceção do *T. versicolor*.

Por fim, foram avaliados neste ensaio com fungos em meio ágar-água os compósitos expostos a nove meses de intemperismo natural. As imagens do crescimento fúngico sobre os materiais (Figura 107) após 12 semanas de teste mostram um maior crescimento micelial nestas amostras em relação àquelas expostas a apenas três meses de intemperismo natural, confirmando mais uma vez a grande influência das condições abióticas no processo de degradação.

Figura 107. Fotografias das placas de Petry com as amostras dos compósitos (nove meses de intemperismo natural) expostos aos fungos em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas); (a) PP-EVA-Eu; (b) PP-EVA-Eu-AC; (c) PP-EVA-Pi; (d) PP-EVA-Pi-AC.



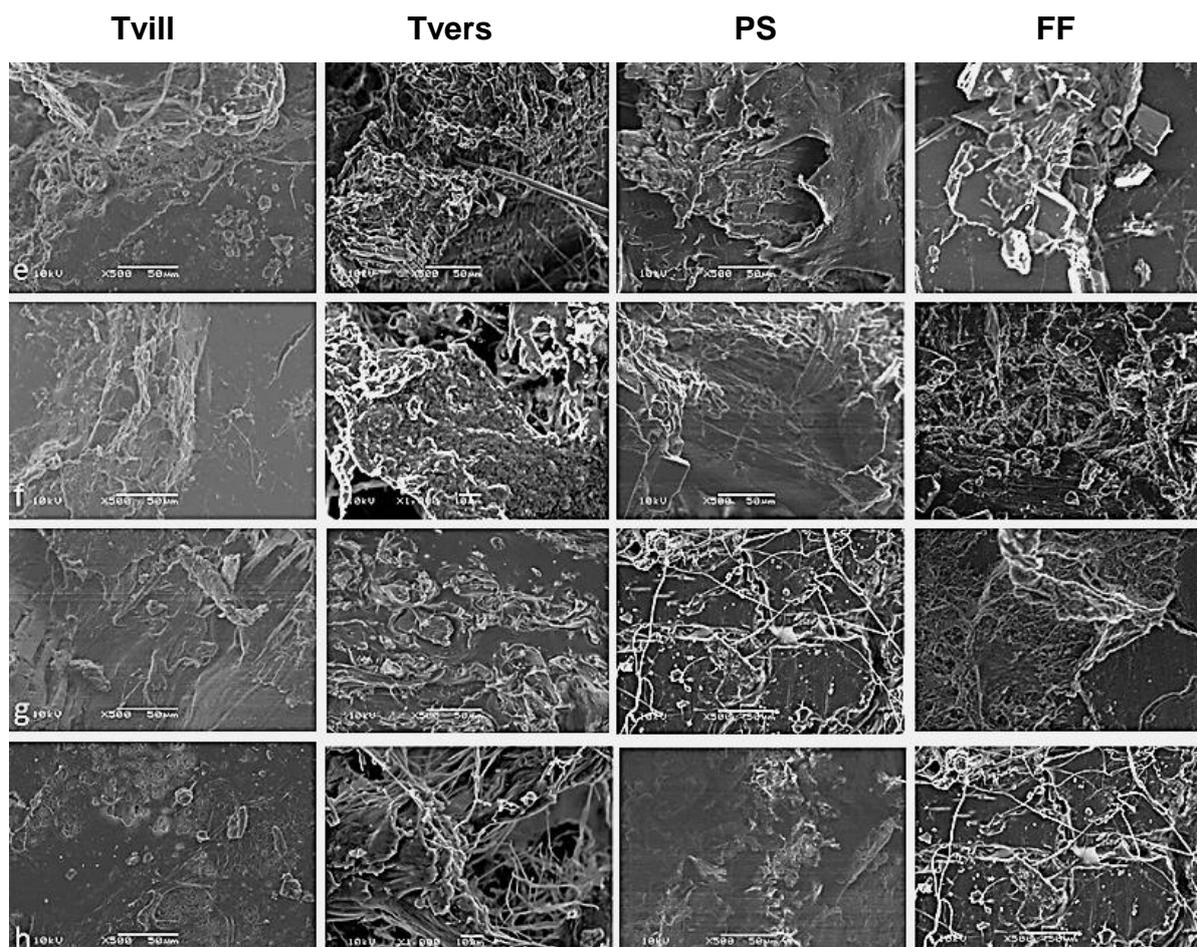
Segundo Sivan *et al.* [294], a formação de micélio fortemente adensado pode ser resultado da liberação de substâncias que estimulem o crescimento micelial.

Alguns fungos, também de podridão branca, liberam polissacarídeos durante a fase de crescimento micelial e estes compostos estariam relacionados com aumento da densidade micelial e da adesão das hifas ao substrato, resultando em maior resistência à desidratação e servindo como fonte de carbono (β -glucanas) [295]. Esses fatores podem ter contribuído para o maior crescimento do micélio em algumas amostras com o fungo *P. sanguineus* e *F. ferrea*, como observado na Figura 107. Desta forma, a ocorrência de densidade micelial diferenciada entre os

substratos provavelmente deve-se ao efeito dos próprios fungos e da composição química da serragem, tal como citado por *Alves et al.* [268] e *Blanchette et al.* [271]. Os fungos podem apresentar síntese diferenciada de enzimas oxidativas e, conseqüentemente, influenciar na velocidade de crescimento e na densidade micelial [172, 281].

As micrografias dos compósitos com nove meses de intemperismo natural (Figura 108) expostos aos fungos em meio ágar-água mostram a formação de hifas e cristais na superfície de alguns compósitos, indicando um crescimento fúngico apenas na superfície dos materiais.

Figura 108. Micrografias das amostras dos compósitos (nove meses de intemperismo natural) expostos aos fungos em meio ágar-água durante o período do teste (12 semanas); (e) PP-EVA-Eu; (f) PP-EVA-Eu-AC; (g) PP-EVA-Pi; (h) PP-EVA-Pi-AC.

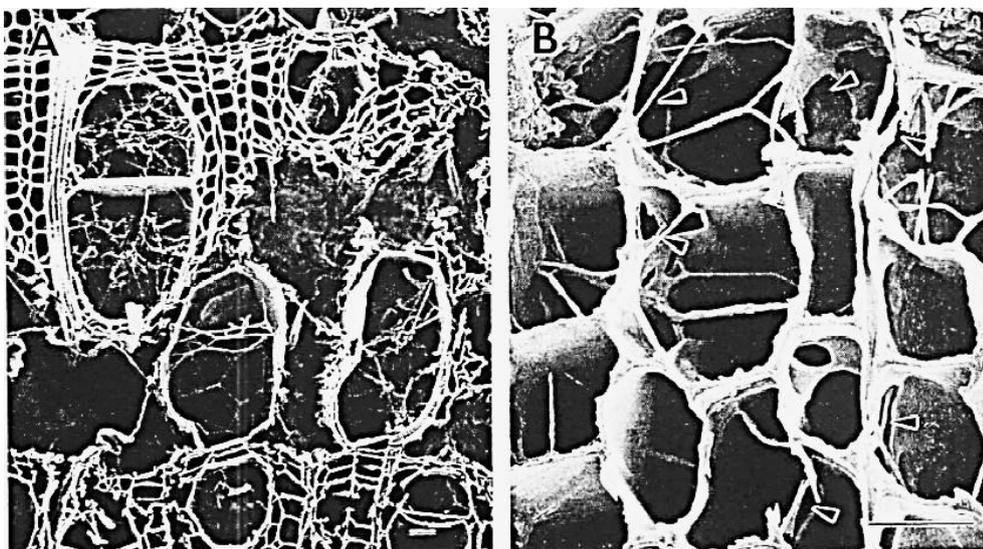


Nas Figuras 108-f e 108-h, dos compósitos PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC respectivamente, pode-se verificar o crescimento de várias hifas formadas pelos

fungos *T. versicolor* e *F. ferrea*, e na Figura 108-e, do compósito PP-EVA-Eu exposto ao fungo *F. ferrea*, um aglomerado de vários cristais, resultantes da atividade fúngica desta espécie e sua produção enzimática. Nestas amostras também foram realizadas micrografias da parte interna dos compósitos, não sendo observado crescimento fúngico.

Os fungos de podridão branca, que atacam todos os componentes da parede celular simultaneamente, causam uma erosão localizada de todas as camadas da parede celular. O ataque progride através das camadas da parede secundária e da lamela média (Figura 109) [296]. Em estágios avançados de biodegradação, zonas de erosão coalescem para formar buracos através da parede celular (Fig. 109-B) [296]. No caso dos compósitos, como as partículas de madeira são envoltas pela matriz polimérica, os fungos não conseguem penetrar facilmente nas paredes celulares da fibra vegetal, atacando os pontos de erosão da superfície, tendo assim maior dificuldade e necessitando tempos mais longos para conseguir atingir e deteriorar a parte interna do material.

Figura 109. Madeira destruída por fungos de podridão branca com simultânea remoção de todos os componentes da parede celular (A e B).

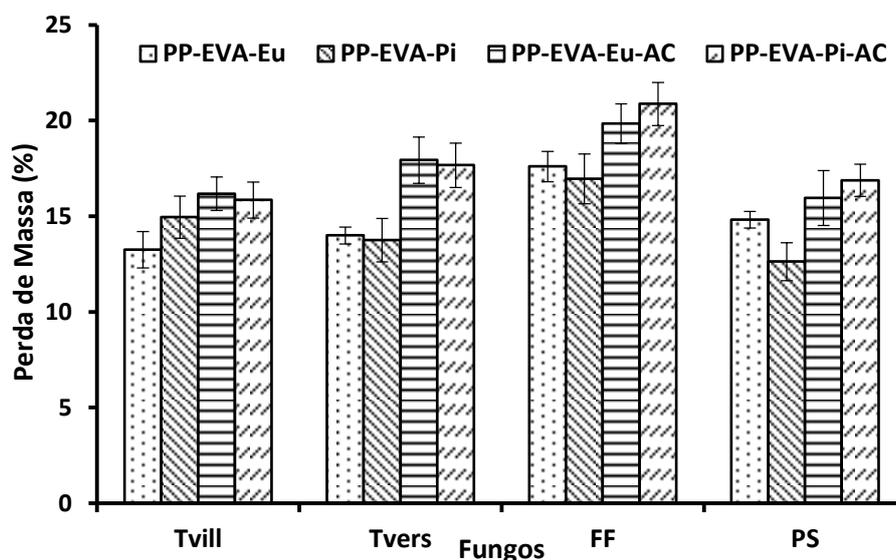


Fonte: Akhtar *et al.*, 1997 [296].

Nos resultados da perda de massa dos compósitos com nove meses de intemperismo (Figura 110), o fungo *F. ferrea* (FF) foi novamente o que causou a maior perda de massa, com valores próximos a 21 % para o compósito PP-EVA-Pi-

AC. Entre os compósitos compatibilizados (com AC), os fungos *P. sanguineus* e *F. ferrea* foram mais efetivos levando a maior perda de massa do compósito PP-EVA-Pi-AC em relação ao PP-EVA-Eu-AC. Todos os compósitos apresentaram perdas de massa entre 13-21 % m/m, sendo classificados como “resistentes”, de acordo com a Tabela 18 (resistência ao ataque de fungos xilófagos). Comparando estes resultados com aqueles apresentados pelas mesmas amostras, porém incubadas em meio ágar-extrato de malte (AEM), observa-se que os resultados foram semelhantes. Portanto, neste estudo, o meio de cultura não influenciou significativamente os resultados do crescimento fúngico nestes materiais.

Figura 110. Perda de massa dos compósitos com nove meses de intemperismo em meio ágar-água após o período de exposição aos fungos (12 semanas), em função do tipo de fungo.



5.2.2.3.2 Avaliação da susceptibilidade ao ataque fúngico nos compósitos

Conforme Curling & Murphy [221], índices de susceptibilidade à degradação por fungos (ISA) acima de 100 significa amostras menos resistentes que a madeira de referência e índice abaixo de 100, mais resistente que a referência. Calculando-se o índice de susceptibilidade à degradação (ISA) para cada compósito estudado (Tabela 19) é verificado que todos os compósitos apresentaram valores de ISA inferiores a 100, mostrando serem mais resistentes do que as madeiras de referência utilizadas (pinus e eucalipto). Comparando os valores do ISA, observa-se que o fungo *Fuscoporia ferrea* foi aquele que mais atacou a madeira, mostrando

atividade de degradação superior para todos os compósitos não compatibilizados. Para o compósito PP-EVA-Eu-AC foi o fungo *P. sanguineus* e para o PP-EVA-Pi-AC o fungo *T. versicolor*. Este resultado, combinado às análises morfológicas da superfície e com os valores de perda de massa corroboram para se obter resultados mais concretos quanto à degradação destes materiais quando expostos a estes fungos na natureza. Neste caso, o tempo prévio de intemperismo natural (três meses) é outro fator importante que deve ser considerado, pois tempos de exposição mais elevados poderão alterar significativamente esta degradação.

Tabela 19. Índice de susceptibilidade a degradação (ISA) dos compósitos com três meses de intemperismo após o ensaio com fungos.

Amostras	ISA			
	Tvill	Tver	FF	PS
PP-EVA-Eu	25,40361	26,72078	31,20568	28,83862
PP-EVA-Pi	39,10013	38,52754	43,45749	28,91756
PP-EVA-Eu-AC	31,10609	28,51795	33,68427	34,05273
PP-EVA-Pi-AC	37,56654	56,28721	51,40872	29,71491

Os resultados do índice de susceptibilidade à degradação por fungos dos compósitos expostos ao período de nove meses de intemperismo natural (Tabela 20) mostram que os fungos *F. ferrea* e *P. sanguineus* foram os que apresentaram maiores atividades de degradação do compósito PP-EVA-Eu, já para o compósito PP-EVA-Pi os resultados perante os fungos *T. villosa*, *T. versicolor* e *F. ferrea* foram bastante semelhantes. Para o compósito PP-EVA-Eu-AC foi o fungo *F. ferrea* e para o PP-EVA-Pi-AC os fungos *T. versicolor* e *F. ferrea*.

Tabela 20. Índice de susceptibilidade à degradação (ISA) dos compósitos com nove meses de intemperismo após o ensaio com fungos.

Amostras	ISA			
	Tvill	Tver	FF	PS
PP-EVA-Eu	29,91828	26,72078	35,20728	36,16284
PP-EVA-Pi	47,3853	45,08492	46,18229	28,91756
PP-EVA-Eu-AC	36,51332	34,24752	39,68667	38,93555
PP-EVA-Pi-AC	50,20089	57,92656	56,85831	38,64552

Estes resultados auxiliam na avaliação dos processos de degradação ocorridos em compósitos plástico-madeira expostos a diferentes espécies de fungos. As demais análises como perda de massa e MEV corroboraram na obtenção de dados mais concretos em relação à degradação destes materiais, com o intuito de utilizar em aplicações para ambientes externos. O tempo prévio de intemperismo natural (nove meses) foi outro fator muito importante nesta análise, pois apresentou resultados de ISA superiores aos dos compósitos com três meses de intemperismo. Assim, o cálculo do índice de susceptibilidade à degradação dos compósitos é importante na medida em que possibilita a comparação e serve de referência, junto com outros resultados obtidos, nesta e em futuras pesquisas com *wood plastic composites*.

6. CONCLUSÃO

Com relação aos objetivos desta tese de doutorado, sobre a resistência ao intemperismo natural e ao ataque fúngico de compósitos polímero-madeira para aplicações em ambientes externos, foram extraídas as seguintes conclusões:

- Através da produção dos compósitos termoplásticos de PP-EVA pós-consumo e resíduos de dois tipos de madeira (eucalipto e pinus), não compatibilizados e compatibilizados com PP-g-AM, se evidenciaram várias alterações nas propriedades destes materiais após a exposição ao intemperismo natural.
- Os resultados das propriedades dos compósitos de uma forma geral mostraram que existem várias fontes de heterogeneidade na degradação dos polímeros utilizados (PP e EVA).
- Como efeito direto do processo de cristalização, ocorre formação de grupos cromóforos nas regiões interlamelares e interesferulíticas resultando em cisão de cadeias no polímero, com um decréscimo da massa molar viscosimétrica média em mais de 50% de sua massa inicial, o que provocou perdas acentuadas nas propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto da matriz polimérica com o aumento do período de intemperismo.
- Outra contribuição da cisão de moléculas é o aumento da cristalinidade da matriz polimérica (PP-EVA) durante a exposição, que provoca o aumento da rigidez e fragilidade (aumento do módulo elástico) e a formação de fissuras superficiais ao longo do tempo. Embora as reações de oxidação ocorram preferencialmente nas regiões amorfas, as superfícies dos cristais são também afetadas, resultando em diminuição na temperatura de fusão.
- As condições climáticas afetaram diretamente as características tanto da matriz polimérica quanto dos compósitos avaliados, causando mudanças na cor e em suas superfícies, com o aumento do índice de fluidez dos materiais e alterações em suas estruturas químicas, evidenciados por FTIR. Houve um aumento do índice de carbonila de todas as amostras expostas ao intemperismo, indicando assim um processo de degradação foto-oxidativo.

- Os compósitos também apresentaram redução significativa de suas propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo de elasticidade, resistência ao impacto e dureza) com maior tempo de exposição, bastante influenciados pelos vários tipos de degradação abiótica ocorridos no período de intemperismo natural (degradação térmica, foto-oxidativa, por hidrólise e por *stress cracking*).
- Em relação aos tipos de degradação ocorridos durante o período de intemperismo natural, os compósitos sem AC (PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi) se mostraram mais resistentes que os mesmo compósitos compatibilizados (PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC) com maiores tempos de exposição, sendo que em geral os compósitos com a madeira de eucalipto se mostraram em geral através de todas as propriedades avaliadas mais resistentes que os mesmos compósitos com pinus, indicando assim que o tipo de madeira também é um fator importante no estudo da degradação destes materiais.
- Em relação ao ensaio de degradação biótica por respirometria, percebe-se que houve perda de massa das amostras e crescimento de micro-organismos nas superfícies de todos os compósitos, comprovados por MEV.
- Por respirometria confirmou-se também um aumento na geração de CO₂ ao longo do período de incubação (120 dias), principalmente nas amostras previamente expostas à degradação abiótica (com nove meses de intemperismo natural), indicando que há um início de metabolização das amostras por micro-organismos incubadas no solo. Os compósitos com agente de acoplamento (PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC) apresentaram maior geração de CO₂ e maior taxa de biodegradação ao final do teste, indicando que o anidrido maleico do agente de acoplamento auxiliou no processo degradativo em solo simulado.
- A deterioração fúngica ocorreu especialmente na superfície das amostras, não sendo evidenciada a colonização de fungos na parte interna dos compósitos.

- Os diferentes tipos de madeira e o uso do agente de acoplamento (AC) também influenciaram a degradação biótica. Apesar do AC ter a função de aumentar a adesão entre a matriz e a fibra vegetal, os compósitos compatibilizados foram eventualmente mais suscetíveis à biodegradação fúngica, indicando que o período de exposição ao intemperismo natural e as condições climáticas severas podem ter influenciado na estrutura do AC e no aumento desta degradação.
- O uso de fibras vegetais propiciou o crescimento fúngico nas superfícies, formando aglomerados de micro-organismos e indicando assim possível formação de biofilmes microbianos em todos os compósitos.
- O fungo *F. ferrea* foi o mais efetivo na colonização das superfícies e deterioração dos compósitos, com maiores perdas de massa e formação de estruturas de reprodução (basidiomas) após o tempo de incubação.
- Entre os compósitos avaliados, aqueles com pinus se mostraram mais susceptíveis ao ataque fúngico do que os com eucalipto, sendo mais acentuado naqueles com agente de acoplamento.
- Através da perda de massa e da avaliação dos materiais conforme sua classe de resistência ao ataque fúngico, tanto os compósitos não compatibilizados quanto os compatibilizados foram classificados entre “muito resistentes” a “resistentes” após o período de inoculação fúngica.
- Comparando as amostras incubadas em meio ágar-extrato de malte e ágar-água, verifica-se que o meio de cultura não teve influência uma vez que não houve diferença significativa de perda de massa.
- Embora os compósitos polímero-madeira sejam materiais mais ecologicamente corretos, podendo substituir a madeira convencional, os resultados deste estudo mostraram que a utilização de aditivos para preservação contra radiação UV, oxigênio e micro-organismos (biocidas) se tornam necessárias para a otimização e maior durabilidade destes materiais em estudos futuros.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a degradação abiótica dos compósitos com tempos maiores de intemperismo natural.
- Avaliar a degradação dos compósitos à degradação ao envelhecimento acelerado, através de câmaras de envelhecimento.
- Avaliar possíveis correlações entre as exposições natural e artificial dos compósitos, observando-se também o grau multiplicador da exposição artificial em relação à natural.
- Expor os compósitos em contato com água do mar, a fim de avaliar as propriedades dos materiais se expostos a ambientes externos em locais litorâneos, próximos ao mar e expostos a ventos e maresia.
- Utilizar outras espécies de fungos para avaliar o potencial de biodeterioração fúngica, utilizando também fungos de podridão castanha, avaliando também a cinética de crescimento das diferentes espécies fúngicas.
- Avaliar a biodegradação em solo dos compósitos pelo processo de compostagem, avaliando também os parâmetros de ecotoxicidade do solo após o processo.
- Utilizar ensaios de biodegradação com bactérias e estudar a cinética de crescimento destes micro-organismos.
- Utilizar outras espécies de fibras vegetais para avaliar a influência do tipo de fibra no processo de degradação abiótica e biótica dos materiais.

8. REFERÊNCIAS

- [1] CABRAL, H., CISNEIROS, M., KENNY, J.M., VAZQUEZ, A., BERNAL, C.R.J. *Structure-properties relationship of short jute fiber-reinforced polypropylene composites*. **Composite Materials** 39, 51, 2005.
- [2] FRANCHETTI, S.M.M., MARCONATO, J.C. *Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial para Diminuir a Geração de Resíduos Plásticos*. **Química Nova** 29, 4, 811-816, 2006.
- [3] MAYA, J.J, THOMAS, S. *Biofibers biocomposites*. **Carbohydrate Polymer** 71, 343-364, 2008.
- [4] SANADI, A.R. *Natural fibers as fillers/reinforcements in thermoplastics*. In: Tucker N, Johnson M, editors. **Introduction to Low environmental impact polymers**. U.K.: Rapra Tech. Ltd; [chapter 5], 2004.
- [5] EVANS, W.J, ISAAC D.H., SUDELL, B.C., CROSKY, A. *Natural fibers and their composites: a global perspective*. In: Lilholt H, Madsen B, Toftegaard HL, Cendre E, Megins M, Mikkelsen LP, Sørensen BF, editors. **Proceedings of the 23rd Risø international symposium on materials science: sustainable natural and polymeric composites - Science and technology**. Denmark: Risø National Laboratory; 1–14, 2002.
- [6] KESTUR, G., SATYANARAYANA, S., ARIZAGA, G.C., WYPYCH, F. *Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview*. **Progress in Polymer Science** 34, 982–1021, 2009.
- [7] FARUK, O., BLEDZKY, A.K., FINK, H.P., SAIN, M. *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010*. **Progress in Polymer Science** 37, 1552-1596, 2012.
- [8] GÓMEZ, E.F., MICHEL Jr. F.C. *Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation*, **Polymer Degradation and Stability** 65, 1300-1307, 2013.
- [9] HILLIG, E. *Viabilidade Técnica de Produção de Polietileno (HDPE) reforçados com Resíduos de Madeira e Derivados das Indústrias Moveleiras*. Tese de Doutorado. Curitiba-PR. Universidade federal do Paraná, 2006.
- [10] LIANG, G., XU, J., BAO, S., Xu, W. *Polyethylene/maleic anhydride grafted polyethylene/organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties*. **Journal of Applied Polymer Science** 91, 3974–3980, 2004.
- [11] REDIGHIERI, K.I., COSTA, D.A. *Compósitos de polietileno reciclado e partículas de madeira de reflorestamento tratadas com polietileno modificado*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 18, 1, 5-11, 2008.

[12] YANG, H.S., KIM, H.J., SON, J.G., PARK, H.J., HWANG, T.S. *Rice-husk filled polypropylene composites; mechanical and morphological study*. **Composite Structures** 63, 305, 2004.

[13] NOURBAKHS, A., ASHORI, A. *Preparation and properties of wood plastic composites made of recycled HDPE*. **Composite Materials** 43, (8) 877–883, 2009.

[14] BUTYLINA, S., HYVARINEN, M., KARKI, T. Accelerated weathering of wood–polypropylene composites containing minerals. **Composites: Part A** 43, 2087-2094, 2012.

[15] AMMALAA, A., BATEMA, S., DEANA, K., PETINAKISA, E., SANGWANA, P., WONGA, S., YUANA, Q., YUA, L., PATRICKB, C., LEONGB, K.H. *An overview of degradable and biodegradable polyolefins*. **Progress in Polymer Science** 36, 1015-1049, 2011.

[16] CHIELLINI, E., CORTI, A., SWIFT, G. *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes*. **Polymer Degradation and Stability** 81 341–351, 2003.

[17] YOSHII, F., MELIGI, G., SASAKI, T., MAKUUCHI, K., RABIE, A.M., NISHIMOTO, S. *Effect of irradiation on the degradability of polypropylene in the natural environment*. **Polymer Degradation and Stability** 49, 315-321, 1995.

[18] YAKIMETS, I., LAI, D., GUIGON, M. *Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples*. Original Research Article **Polymer Degradation and Stability** 86, 1, 59-67, 2004.

[19] GU, J.D. *Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances*. **International Biodeterioration & Biodegradation** 52, 69-91, 2003.

[20] SCHWARZE, F.W.M.R. *Wood decay under the microscope*. The British Mycological Society, **Fungal Biology Reviews** 21, 133-170, 2007.

[21] FERRAZ, A.L. *Fungos decompositores de materiais lignocelulolíticos*. In: ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J.L. (Eds.). *Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia*. Caxias do Sul: EducS, 213-242, 2004.

[22] HYODO, F. *Role of the mutualistic fungus in lignin degradation of the soil fungus *Macromyces gilvus**. **Soil Biology and Biochemistry** 32, 653-658, 2000.

[23] FERNANDES, L., LEITE, C.L., ESPOSITO, E., REIS, M.M. *In vitro wood decay of *Eucalyptus grandis* by the basidiomycete fungus *Phellinus flavomarginatus**. **International Biodeterioration & Biodegradation** 55, 187-193, 2005.

- [24] GNATOWSKI, M.; MAH, C. *Testing of wood plastic composites*. 7th International on Woodfiber-Plastic Composites Conf., 19-20 May, Madison, WI. 2003.
- [25] CATTO, A.L., STEFANI, B.V., RIBEIRO, V.F., SANTANA, R.M.C. *Influence of Coupling Agent in Compatibility of Post-consumer HDPE in Thermoplastic Composites Reinforced with Eucalyptus Fiber*. **Materials Research** 17(Suppl. 1): 203-209, 2014.
- [26] ALMEIDA, J.C.M. *Design com Compósitos contendo Resíduos de Madeira*. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 2009.
- [27] HEE-SOO, K.; SUMIN, K.; HYUN, J. K.; HAN, S. Y.; *Thermal properties of bioflour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content*, **Thermochimica** 451, 181-188, 2006.
- [28] WANG, Y.C., WONG, KODUR, P.M.H. *An experimental study of the mechanical properties of fibre reinforced polymer (FRP) and steel reinforcing bars at elevated temperatures*. **Composite Structures** 80 (1), 131–140, 2007.
- [29] ASHORI, A. *Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries*. **Bioresource Technology** 99 (11), 4661–4667, 2008.
- [30] CARUS, M.; EDER, A.; DAMMER, L.; KORTE, H.; SCHOLZ, L.; ESSEL, R.; BREIRMAYER, E. **Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC): European and Global Markets 2012 and Future Trends** 2014. [Online] Institut GmbH. Disponível em: <http://www.biobased.eu/markets/> [19.6.2014]
- [31] EDER, A.; CARUS, M. **Global Trends in Wood-Plastic Composites (WPC)**. *Bioplastics MAGAZINE* 04/13. 8: 16-17, 2013. [Online] Polymedia Publisher GmbH. Disponível em: http://biobased.eu/news/media/news-images/20130905-01/WPC_bioplasticsMAGAZINE_1304.pdf [18.6.2014]
- [32] HAIDER, A.; EDER, A. *Markets, Applications, and processes for wood polymer composites (WPCs) in Europe*. In: **proceedings: 1st international conference on processing technologies for the forest and bio-based products industries**, Salzburg/Kuchl, Austria. October 7-8, 146–154, 2010.
- [33] HARPER, D., WOLCOTT, W. *Interaction between coupling agent and lubricants in wood–polypropylene composites*. **Composites: Part A** 35, 385–394, 2004.
- [34] POLETTO, M.; ZATTERA, A.J.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. *Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size* **Bioresource Technology** 109, 148-153, 2012.
- [35] NYGARD, P., TANEM, B.S., KARLSEN, T.T., BRACHET, A. LEINSVANG, B., *Extrusion based wood fiber-PP composites: Wood powder and pelletized*

wood fibers – A comparative study. **Composite Science Technology** 68, 3418, 2008.

[36] MIGNEAULT, S., KOUBAA, A., ERCHIQUI, F., CHAALA, A., ENGLUND, K., WOLCOTT, M.P. *Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites.* **Composites: Part A**, 40, 80-85, 2009.

[37] RONGZHI, L. *Environmental degradation of wood±HDPE composite.* **Polymer Degradation and Stability** 70, 135-145, 2000.

[38] KEENER, T.J.R.K., STUART, T.K. *Brown Maleated coupling agents for natural fibre composites.* **Composites: Part A**, 35, 357-362, 2004.

[39] NOURBAKHSI, A., ASHORI, A. *Wood plastic composites from agro-waste materials: Analysis of mechanical properties.* **Bioresource Technology** 101, 2525-2528, 2010.

[40] DÁNYÁDI, L., JANECSKA, T., SZABÓ, Z., NAGY, G., MÓCZÓ, J., PUKÁNSZKY, B. *Wood flour filled PP composites: Compatibilization and adhesion.* **Composites Science and Technology** 67, 2838-2846, 2007.

[41] CANTERO, G., ARBELAIZ, A., MUGIKA, F., VALEA, A., MONDRAGEON, I. *Mechanical behaviour of wood/polypropylene composites: Effects of fibre treatments and ageing processes.* **J Reinf Plast Compos** 22(1):37-50, 2003.

[42] KAZAYAWOKO, M., BALATINECZ, J.J., MATUANA, L.M. *Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites.* **Journal Materials Science** 34, 6189-6199, 1999.

[43] NAJAFI, S.K. *Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review.* **Waste Management** 33, 1898-1905, 2013.

[44] POLETTO, M., DETTENBORN, M., ZENI, M., ZATTERA, A.J. *Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood-flour.* **Waste Management** 31, 779-784, 2011.

[45] SANADI, A.R., CAULFIELD, D.F., JACOBSON, R.E. in *Agro fiber thermoplastic composites, paper and composites from Agro-Based Resources.* Eds. ROWELL, R. M., YOUNG, R. A., ROWELL, J.K. Cap. 12, 377-401, Lewis Publishers, 1997.

[46] BYK Aditives & Instruments. Application Information TP-A 1. **Modifiers for Wood Plastic Composites (WPC)**, 2013.

[47] CORREA, C.A., FONSECA, C.N.P.; NEVES, S. *Compósitos Termoplásticos com Madeira.* **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 13, 3, 154-165, 2003.

- [48] MARCOVITCH, N.E., ARANGUREN, M.I., REBOREDO, M.M. Some aspects related to the processing of natural fiberpolymer composites, in: **Proceedings of the Natural Polymers and Composites IV**, 416-421 São Pedro, SP, 2002.
- [49] RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 242, 2000.
- [50] ABDELLAH, A., UTRACKI, L.A. Interphase and Compatibilization of Polymer Blends. **Polymer Engineering and Science** 06, 211-19, 1996.
- [51] MANO, E.B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**, Editora Edgard Blucher Ltda- 2ª edição, 2000.
- [52] ASHORI, A, NOUBAKHSH, A. *A comparative study on mechanical properties and water absorption behavior of fiber-reinforced polypropylene composites prepared by OCC fiber and aspenFiber*. **Polymer Composites** 29 (5): 574-8, 2008.
- [53] ZATTERA, A.J., BIANCHI, O., ZENI, M., FERREIRA, C.A. *Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 15, 1, 73-78, 2005.
- [54] MANO, E.B., MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. 2º Ed. Rev. e Ampl. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- [55] VEDDOY, D.R.L. Compostos de EVA modificados com resinas hidrocarbônicas. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [56] FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood Chemistry Ultrastructure. Reactions**. Walter de Gruyter. Berlin, 1989.
- [57] KLOCK, U. Qualidade da Madeira de Pinus oocarpa, Shiéde e Pinus caribaea var. hondurensis, Barr & Golf. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1989.
- [58] MARRA, A.A. - **Techonology of Wood Bonding - Principles in Practice**. Van Nostrand Reinhold. New York, 1992.
- [59] BRITO, J.O., SILVA, F.G., LEÃO, M.M., ALMEIDA, G. *Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment*. **Bioresource Technology** 99, 8545-8548, 2008.
- [60] BROWNING, B.L. **Methods of Wood Chemistry** - Vol I e Vol II, Interscience Publ. New York, 1967.
- [61] BARRICHELO, L.E.G.; BRITTO, J.O. - **Química da Madeira - Manual Didático** - Centro Acadêmico Luiz de Queiróz. USP - Piracicaba. 1989.

- [62] CHIMELO, J.P. **Anatomia da madeira** In: LEPAGE, Ennio Silva. Manual de preservação de madeiras. 2.ed. São Paulo: IPT. 1989. v.1. 41-67.
- [63] BRITO, J.O., BARRICHELO, L.E.G. *Comportamentos isolados da lignina e da celulose da madeira frente à carbonização*. Circular Técnica IPEF, Piracicaba 28, 1–4, 1979.
- [64] JANES, R.L. **The Chemistry of Wood and Fibres**. In: The Pulping of Wood. Joint Textbook Committee of the Paper Industry. Second edition, Vol. I. McGraw- Hill Book Company. New York. 1969.
- [65] SILVA, R.; HARAGUSHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. *Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos*. **Química Nova** 32, 3, 661-671, 2009.
- [66] OWEN, N.L., THOMAS, D.W. *Infrared studies of “Hard” and “Soft” woods*. **Applied Spectroscopy** 43, 3, 89-94, 1989.
- [67] WENZL, H.F.J. - **The Chemical Technology of Wood**. Academic Press. New York. 1970.
- [68] ROSS, R.J. *Nondestructive evaluation of Wood*. **Forest Products Journal, Madison** 48, 1, 14-19, 1998.
- [69] YILDIZ, S., GEZER, E.D., YILDIZ, U.C. *Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat*. **Building and Environment** 41, 1762–1766, 2006.
- [70] PANSHIN, A.J., DE ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. New York: Mc Graw Hill, ed.4, 722p. 1980.
- [71] FENGEL, D.; EGENER, G. - **Wood. Chemistry. Ultrastructure. Reactions**. Walter de Gruyter. Berlin, 1989.
- [72] PASTORE, T.C.M. Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias RAMAN (FT-RAMAN), de refletância difusa no infravermelho (DRIFT) e no visível (CIE-L*a*b*). Tese (Doutorado). Universidade de Brasília, 2004.
- [73] KLOCK, U. - Qualidade da Madeira de Pinus oocarpa, Shiéde e Pinus caribaea var. hondurensis, Barr & Golf. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 1989.
- [74] IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. Madeira: Uso Sustentável na Construção Civil, 2003.
- [75] CHANDRA, R., RUSTGI, R. *Biodegradable polymers*. **Progress in Polymer Science** 23, 1302-1304, 1998.

- [76] HENCH, L. *Biomaterials: a forecast for the future*. **Biomaterials** 19, 1419-1423, 1998.
- [77] PACHEKOSKI, W.M. Desenvolvimento de blendas poliméricas de polímeros biodegradáveis poli hidróxibutirato (PHB) com polipropileno (PP). Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, p. 7, 2001.
- [78] AZWA, N.Z., YOUSIF, B.F., MANALO, A.C., KARUNASENA, W. *A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres*. **Materials and Design** 47, 424-442, 2013.
- [79] AMMALAA, A., BATEMANA, S., DEANA, K., PETINAKISA, E., SANGWANA, P., WONGA, S., YUANA, Q., YUA, L., PATRICK, C., LEONG, K.H. *An overview of degradable and biodegradable polyolefins*. **Progress in Polymer Science** 36, 1015-1049, 2011.
- [80] KELEN T. **Polymer Degradation** – New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
- [81] RÁBERG, U., HAFRÉ, J. *Biodegradation and appearance of plastic treated solid wood*. **International Biodeterioration & Biodegradation** 62, 210-213, 2008.
- [82] BRIASSOULIS, D. *Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable films*. **Polymer Degradation and Stability** 92, 1115-1132, 2007.
- [83] SINGH, B., SHARMA, M. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability** 93, 561-584, 2008.
- [84] ALBERTSSON, A.C., KARLSSON, S. *The three stages in degradation of polymers – polyethylene as a model substance*. **Journal of Applied Polymer Science** 35, 1289-1302, 2003.
- [85] SHELTON, J.R. **Stabilization against thermal oxidation**. In: *Polymer Degradation and Stabilization*, Ed. Hawkins, W. L., p. 14, Springer-Verlag, Germany, 1984.
- [86] RANBY, B., RABEK, J.F. **Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers**. John Wiley & Sons, London, 1975.
- [87] RABEK, J.F. **Polymer Photodegradation**. Chapman & Hall, London, 1995.
- [88] RANBY, B. *Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 15, 237-247, 1989.

- [89] ANDRADY, A.L., HAMID, S.H., HU, X., TORIKAI, A. *Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials*. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology** 46, 96-103, 1998.
- [90] MARTINEZ, J.G., BENAVIDES, R., GUERRERO, C., REYES, B.E. *UV sensitization of polyethylenes for grafting of maleic anhydride*. **Polymer Degradation and Stability** 86, 129-134, 2004.
- [91] SHELDRIK, G.E., VOGL, O. *Induced photodegradation of styrene polymers: a survey*. **Journal of Polymer Engineering Science** 16 (2), 65-73, 2004.
- [92] CERMAK, I.M.R.; RAAB, M., VERNEY, V., COMMEREUC, S., FRAISSE, F. *Study on photodegradation of injection moulded (beta)-polypropylene*. **Polymer Degradation and Stability** 91(3), 459-63, 2006.
- [93] SCOTT, G., WILES, D.M. *Polyolefins with controlled environmental degradability*. **Polymer Degradation and Stability** 91, 1581-1592, 2006.
- [94] POSPIEIL, J. *Factors affecting accelerated testing of polymer photostability*. **Polymer Degradation and Stability** 91, 417-422, 2006.
- [95] FECHINE, G.J.M., SANTOS, J.A.B., RABELLO, M.S. *Avaliação da Fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial*. **Quimica Nova** 29, 4, 674-680, 2006.
- [96] SCHANABEL, W., KIVI, J. **Photodegradation-** In: **Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers** – Editado por H.H.G.Jellinete, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 5, p. 195-246, 1978.
- [97] HUPP, J.T., MEYER, T.J. *A polymer-film based photoelectrode containing immobilized quencher and chromospheres polymer blends*. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 224, 59-65, 1987.
- [98] DAVID, C., VOLANT, D.B., DELAUNOIS, G., VINH, Q.L., PIRET, W., GEUSKENS, G. *Photo-oxidation of polymers - III: Molecular weight changes in the photolysis and photo-oxidation of polystyrene*. **European Polymer Journal** 14, 501- 507, 1978.
- [99] CELINA, M., CLOUGH, R.L. *Remote inhibition of polymer degradation*. **Polymer** 47, 289-292, 2006.
- [100] STOYANOV, A., NENKOV, G. *Photodegradation of styrene copolymers containing chromophore groups*. **Polymer Degradation and Stability** 36, 121-123, 1992.
- [101] JABARIM, J.A., LOFGREM, E.A. *Photooxidative effects on properties and structure of high density polyethylene*. **Journal of Applied Polymer Science** 53, 411-423, 1994.

- [102] DALMOLIN, E. Avaliação da degradação de polietilenos contendo aditivo pró-degradante. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [103] CATALDO, F., ANGELINI, G. *Some aspects of the ozone degradation of poly (vinyl alcohol)*. **Polym Degrad Stab** 91(11), 2793-800, 2006.
- [104] OZEN, B.F., MAUER L.J., FLOROS, J.D. *Effects of ozone exposure on the structural, mechanical and barrier properties of select plastic packaging films*. **Packaging Technol Sci** 15(6), 301-11, 2003.
- [105] GHOST, R.N., RAY, B.C. *Optimized print properties on starch blended and surface grafted polyethylene films for biodegradable packaging*. **J Polym Mater** 21, 425-37, 2004.
- [106] DOMINKOVICS, Z., DÁNYÁDI, L., PUKÁNSZKY, B. *Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites*. **Composites: Part A** 38, 1893-1901, 2007.
- [107] LUCAS, N., BIENAIME, C., BELLOY, C., QUENEUDÉC, M., SILVESTRE, F., NAVA-SAUCEDO, J.E. *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques*. **Chemosphere** 73, 429-442, 2008.
- [108] BIKIARIS, D.N. *Nanocomposites of aliphatic polyesters: An overview of the effect of different nanofillers on enzymatic hydrolysis and biodegradation of polyesters Review Article*. **Polymer Degradation and Stability** 98, 9, 1908-1928, 2013.
- [109] WHITE, C.C., EMBREE, E., BYRD, W.E., PATEL, A.R. *Development of a high throughput method incorporating traditional analytical devices*. **J Res Natl Inst Stand Technol** 109, 465-77, 2004.
- [110] SEKINE, Y., FUJIMOTO, K. *Catalytic degradation of PP with a Fe/activated carbon catalyst*. **J Mater Cycl Waste Manag** 5,107-12, 2003.
- [111] TEÓFILO, E.T., MELO, R.N., SILVA, S.M.L., RABELLO, M.S. *Stress Cracking e Ataque Químico do PET em Diferentes Agentes Químicos*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 19, 3, 202-211, 2009.
- [112] WRIGHT, D.C. **Environmental Stress Cracking of Plastics**, Rapra, Shawbury, 1996.
- [113] ARANDES, J.M., ERENA, J., AZKOITI, M.J., OLAZAR, M., BILBAO, J. *Thermal recycling of polystyrene and polystyrene e ebutadiene dissolved in a light cycle oil*. **Journal of Analytic Applied Pyrolysis** 20(2), 747-60, 2003.
- [114] ALLEN, N.S., EDGE, M., MOURELATOU, D., WILKINSON, A., LIAUW, C.M., PARELLADA, M.D. *Influence of ozone on styrene e ethylene e butylene e*

styrene (SEBS) copolymer. **Polymer Degradation and Stability** 79(2), 297-307, 2003.

[115] BERTOLINI, C. Sistema para Medição de Cores utilizando Espectrofotômetro. Centro de Ciências Exatas e Naturais- Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, 2010.

[116] ULMAN, A. **An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly**, Corporate Research Laboratories, Rochester, New York, pp. 48-58, 1991.

[117] GESSER, H. D. *A Demonstration of Surface Tension and Contact Angle*. **Journal of Chemical Education** , 77(1), p. 58-59, 2010.

[118] MYKHAYLYK, T. A., Surface Energy of Ethylene-co-1-butene Copolymers Determined by Contact Angle Methods. **Journal of Colloid and Interface Science** 260, 234-239, 2003.

[119] WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal Polymer Science Part C: Polymer Symposia** 1971; 34(1):19-30.

[120] PINTO, A.M.G., MAGALHÃES, A.G., SILVA, F.G., BAPTISTA, A.P.M. Shear strength of adhesively bonded polyolefins with minimal surface preparation. **International Journal of Adhesion & Adhesives** 28, 452-456, 2008.

[121] SANTANA, R. M. S.; MANRICH, S. Influence of Surface treatment by Corona Discharge. **Journal Applied Polymer Science**, v. 114, p. 3420-3427, 2009.

[122] TOMEZAK, F., SATYANARAYANA, K.G., SYDENSTRICKER, T. *Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers*. **Composites Part: A** 38, 2227-2236, 2007.

[123] LUPPI, B.T., GADIOLI, R., De PAOLI, M.A. Lignina de Eucalyptus como antioxidante para Polipropileno: Envelhecimento Ambiental e Acelerado. **12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol)**, Florianópolis, SC, 2013.

[124] KACZMAREK, H., OLDAK, D, PRZEMYSAW M., CKABERSKA, H. *Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions*. **Polymer Degradation and Stability** 88, 189-98, 2005.

[125] American Society for Testing Materials **ASTM D2857-95** Standard Practice for Dilute Solution Viscosity of Polymers, 6 p., Reapproved 2007.

[126] American Society for Testing Materials **ASTM D5988** Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil, 6 p., 2012.

- [127] CAMPOS, A., FRANCHETTI, S.M.M., MARCONATO, J.C. **Biodegradação de polímeros: Um experimento para discutir o tema.** 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.
- [128] GU, J.D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. **International Biodeterioration & Biodegradation** 52, 69-91, 2003.
- [129] BRUNE, A., FRENZEL, P., CYPIONKA, H. *Life at the oxic-anoxic interface: microbial activities and adaptations.* **Microbiological Reviews.** 24, 691-710, 2000.
- [130] ALEXANDER, M. **Introduction to Soil Microbiology**; Wiley; New York, 1977. 68) Narayan, R. Biodegradation of polymeric materials during composting. In: HOITINK, H.A.J.; KEENER, H.M. (Eds), *Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects.* Renaissance Publishers, Washington, OH, 339, 1993.
- [131] PELCZAR, M.J., CHAN, E.C.S., EDWARDS, D.D., PELCZAR, M. **Microbiologia Conceitos e Aplicações.** v. 2, p. 306-311, 1993.
- [132] CHAVES, L.C.D. Estudo da Cinética de Formação de Biofilmes em Superfícies em Contacto com Água Potável. MS Thesis. Universidade do Minho, Portugal, 2004.
- [133] MOREIRA, F.M.S., SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo.** Editora UFLAS, 2002.
- [134] MATEO, C., PALOMO, J.M. FERNANDEZ-LORENTE, G., GUI SAN, J.M., FERNANDEZ-LAFUENTE, R. *Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques.* **Enzyme Microb. Technol.** 40, 1451-1463, 2007.
- [135] CHARACKLIS, W.G., WILDERER, P.A. **Structure and Function of Biofilms.** New York: John Wiley & Sons, 1989.
- [136] CHRISTNSEN, B. E., CHARACKLIS, W.G. **Physical and chemical properties of biofilms.** In: CHARACKLIS, W.G.; MARSCHALL, K.C. *Biofilms.* John Wiley and Sons Inc. New York. 93-130, 1990.
- [137] DOGGETT, M.S. Characterization of fungal biofilms within a municipal water distribution system. **Appl. Environ. Microbiol.** 66, 1249–1251, 2000.
- [138] GORBUSHINA, A. A. *Bacterial and fungal diversity and biodeterioration problems in mural painting environments of St. Martins church (Greene–Kreienzen, Germany).* **International Biodeterioration & Biodegradation** 53, 13-24, 2004.

[139] FONSECA, J. *Avaliação da capacidade de adesão e produção de biofilme em enterococos clínicos e alimentares*. Tese Mestrado. Universidade de Lisboa, Portugal, 2010.

[140] CASALINI, J. Biofilmes microbianos na indústria de alimentos. MS Thesis. Universidade Federal de Pelotas, Brasil, 2008.

[141] HOOSHANG, S., BENTLEY, W. *From unicellular properties to multicellular behaviour: bacterium quorum sensing circuitry and applications*. **Current Opin. Biotechnol.** 19: 550-555, 2008.

[142] DAVEY, M.E., O'TOOLE, G.A. *Microbial Biofilms: from Ecology to Molecular Genetics*. **Mol. Biol. Rev.** 64: 847-867, 2000.

[143] SILVA, I. Ação antimicrobiana de bactérias de tubos lávicos (Branca Opala e Agulhas) Ilha Terceira – Açores. Projecto do Curso de Engenharia do Ambiente, para obtenção do grau de Bacharel em Ciências Biológicas, 2008.

[144] PEREIRA, M. Comparação da Eficiência de Dois Biocidas (Carbamato Glutaraldeído) em Sistemas de Biofilme. PhD Diss. Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Portugal, 2001.

[145] FROLUND, B., PALMGREN, R., KEIDING, K., NIELSEN, P.H. *Extraction of Extracellular Polymers from Activated Sludge Using a Cation Exchange*. **Water Research** 30: 1749-1758, 1996.

[146] MONRROY, M., ORTEGA, I., RAMÍREZ, M.b, BAEZA, J., FREER, J. *Structural change in wood by brown rot fungi and effect on enzymatic hydrolysis*. **Enzyme and Microbial Technology** 49, 472– 477, 2011.

[147] ARAÚJO, M.A., CUNHA, A.M., MOTA, M., *Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in prostheses: identification of the degradation products in solution*. **Biomaterials** 25 (13), 2687–2693, 2004.

[148] MASSARDIER-NAGEOTTE, V., PESTRE, C., CRUARD-PRADET, T., BAYARD, R., *Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization*. **Polym. Degrad. Stab.** 91 (3), 620–627, 2006.

[149] SIVAN, A. *New perspectives in plastic biodegradation*. **Current Opinion in Biotechnology** 22:422–426, 2011.

[150] BARROS, M.T., PETROVA, K.T., SINGH, R.P. *Synthesis and biodegradation studies of new copolymers based on sucrose derivatives and styrene*. **European Polymer Journal** 46, 1151–1157, 2010.

[151] EUBELER, J.P., BERNHARD, M., ZOK, S., KNEPPER, T.P. *Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures*. **Trends in Analytical Chemistry** 28 (9), 2009.

- [152] EUBELER, J.P., BERNHARD, M.; KNEPPER, T.P. *Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups*. **Trends in Analytical Chemistry** 29 (1), 2010.
- [153] MOUSSARD, C. **Biochimie Structurale et Métabolique**, 3ème ed. De Boeck & Larcier, Bruxelles, 2006.
- [154] KAMDEM, D.P., JIANG, H., CUI, W., FREED, J., MATUANA, L.M. *Properties of wood plastic composites made of recycled HDPE and wood flour from CCA-treated wood removed from service*. **Composites: Part A** 35, 347-355, 2004.
- [155] DEEPA, L.S., GOWTHAMI, K., SENTHILKUMAR, K. *In vivo Screening of Antimicrobial Activity of Soil Actinomycetes Against Human Pathogens*. **World Journal of Agricultural Sciences** 7: 624-628, 2011.
- [156] YAO, F., WU, Q., LEI, Y., GUO, W., XU, Y. *Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis*. **Polymer Degradation and Stability** 93, 90-98, 2008.
- [157] SHEBANIA, A.N., REENENA, A.J., MEINCKENB, M. *The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species*. **Thermochemica Acta** 471, 43–50, 2008.
- [158] GAMAUF, C., METZ, C., SEIBOTH, B. **Degradation of Plant Cell Wall Polymers by Fungi**. **Environmental and Microbial Relationships**, 2nd Edition. The Mycota IV, C.P. Kubicek and I. S. Druzhinina (Eds.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.
- [159] TEERI, T. *Crystalline cellulose degradation: new insight into the function of cellobiohydrolases*. **Trends Biotechnology** 15:160-167, 1997.
- [160] ERIKSSON, K-E.L., BLANCHETTE, R.A., ANDER, P. *Microbial and enzymatic degradation of wood components*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1990.
- [161] COSTA, A.F. *Utilização de interações entre produtos químicos preservantes no desenvolvimento das formulações para a prevenção de fungos manchadores e emboloradores na madeira*. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.
- [162] CARREIRA, M.R. *Classificação de peças estruturais de Pinus sp por ultrassom*. **Anais do 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR., 8316-8328, 2006.
- [163] FINDLAY, W.P.K. **The nature and durability of wood**. In: FINDLAY, W.P.K. (Ed.). *Preservation of timber in the tropics*. Dordrecht: Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk Pub., p. 1-13, 1985.

[164] OLIVEIRA, J.T.S. Caracterização da madeira de eucalipto para construção civil. São Paulo, 429f. Tese de Doutorado em Engenharia. Universidade de São Paulo, 1997.

[165] OLIVEIRA, J.T.S., SILVA, J.C. *Variação radial da retratibilidade e massa específica básica da madeira de Eucalyptus saligna Sm.* **Revista Árvore** 27, 3, Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2003.

[166] OLIVEIRA, J.T.S. *Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira.* **Revista Árvore** 29, 5. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2005.

[167] OLIVEIRA, J.T.S. *Resistência natural da madeira de sete espécies de eucalipto ao apodrecimento.* **Revista Árvore** 29, 6, 2005.

[168] SOUSA, A.F., ROSADO, F.G. *Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis.* **Agronegócios e Meio Ambiente** 2, 1, 121-139, 2009.

[169] HIGHLEY, T. L., ILLMAN, B. L. *Changes in Cell Wall Components of White Pine and Maple by White-Rot Fungi.* **Biodeterioration Research** 3. New York: Plenum Press, p. 349- 360, 1990.

[170] ILLMAN, B.S., HIGHLEY, T.L. *Decomposition of wood by brown-rot fungi.* In: O'Rear, C.E., Llewellyn, G.C. (Eds.), **Biodeterioration Research** 2. Plenum Press, New York, pp. 465–484. 1989.

[171] BOTÂNICA, Zonas de vegetação, Célula Vegetal, Morfologia e Fisiologia, Reprodução, Circulo de Leitores, Lexioteca, 1991.

[172] FERRAZ, A.L. Contribuição ao estudo do Ascomiceto Chrysonilia sitophila Biodegradação de Madeira e seus Componentes. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1990.

[173] LEPAGE, E.S. Manual de preservação de madeiras. São Paulo: IPT 1, 342, 1986.

[174] SANTOS, Z.M. Avaliação da durabilidade natural da madeira de Eucalyptus grandis W. Hill: Maiden em ensaios de laboratório. 1992. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1992

[175] WETZSTEIN, H.G. *Degradation of Ciprofloxacin by Basidiomycetes and Identification of Metabolites Generated by the Brown Rot Fungus Gloeophyllum striatum.* **Applied and Environmental Microbiology**. 65, 4, 1556-1563, 1999.

[176] ALEXOPOULUS, C.J., MIMS, C.W., BLACKWELL, M. **Introductory Mycology**. John Wiley & Sons, INC, New York. 4th ed, 869p, 1996.

[177] ARORA, S.K., ELANDER, R.P., MUKERJI, K.G. **Handbook of applied mycology**. Fungal Biotechnology 4, New York, 1991.

[178] ROBERT, D., CHEN, C.L. *Chemistry of Lignin in Spruce Wood by Phanerochaete chrysosporium: Quantitative Analysis of Biodegraded Spruce Lignins by ¹³C-NMR Spectroscopy*. **Holzforschung** 43: 323-333, 1989.

[179] KAPICH, A.N., JENSEN, K.A., HAMMEL, K.E. *Peroxyl radicals are potential agents of lignin biodegradation*. **FEBS Lett.** 12; 461(1-2):115-119, 1999.

[180] CHEN, C.L., CHANG, H.M. Chemistry of Lignin Biodegradation em HIGUCHI, H. (ed.) **Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components**, Academic Press, Flórida, USA, 535-556, 1985.

[181] TANAKA, H. *Hydroxyl radical generation by an extracellular lowmolecular-weight substance and phenol oxidase activity during wood degradation by the white rot basidiomycete Trametes versicolor*. **Journal of Biotechnology** 75, 1, 57-70, 1999.

[182] DUMONCEAUX, T.J. *Cloning and sequencing of a gene encoding cellobiose dehydrogenase from Trametes versicolor*. **Gene** 210, 2, 211–219, 1998.

[183] ARCHIBALD, F.S. *Kraft pulp bleaching and delignification by Trametes versicolor*. **Journal of Biotechnology** 53, 2-3, 215–236, 1997.

[184] SOARES, C.H.L. Estudos Mecanísticos de degradação de efluentes de indústria de papel e celulose por fungos basidiomicetes degradadores de madeira. 1998, 133f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.

[185] KUNZ, A. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova** 25, 1, 78-82, 2002.

[186] VIRBOGA, http://www.virboga.de/Trametes_villosa.htm, Acessado em 10-03-2015.

[187] BETT, C.F. Levantamento Preliminar de Fungos Poliporoides (Polyporales E Hymenochaetales) em uma Área de Floresta Ombrófila Mista no Sudoeste do Paraná. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Ciências Biológicas – UFSC, 2013.

[188] FUNGIKINGDOM.NET.
<http://www.fungikingdom.net/fungiphotos/basidiomycota/hymenochaetalesorder/hymenochaetaceae-family/fuscoporia-ferrea-phellinus.html>, Acessado em 12-03-2015.

- [189] WESTPHALEN M.C.; RECK, M.A.; SILVEIRA, R.M.B. *Polypores from Morro Santana, Rio Grande do Sul, Brazil*. **Hoehnea** 37, 3, São Paulo Sept. 2010.
- [190] SHELDRIK, G.E., VOGL, O. *Induced photodegradation of styrene polymers: a survey*. **Journal of Polymer Engineering Science** 16 (2), 65-73, 2004.
- [191] CHATTOPADHYAY, S., MADRAS, G. *Kinetics of the enzymatic degradation of poly(vinyl acetate) in solution*. **Journal Applied Polymer Science** 89, 2579-82, 2003.
- [192] LIN, Y.H., YEN, H.Y. *Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons*. **Polymer Degradation and Stability** 89(1), 101-8, 2006.
- [193] ATLAS, R.M., BARTHA, R. **Microbial Ecology: Fundamentals and Applications**; Benjamin/Cummings Publishing Company; Canadá, 1997.
- [194] NARAYAN, R. *Biodegradation of polymeric materials during composting*. In: HOITINK, H.A.J., KEENER, H.M. (Eds), **Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects**. Renaissance Publishers, Washington, OH, 339, 1993.
- [195] CATTO, A.L. *Estudo da Compatibilização da Matriz Poliolefínica em Compósitos Termoplásticos a partir de Resíduos Pós-uso*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2012.
- [196] American Society for Testing Materials **ASTM D1435** Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics. 5 p., 2013.
- [197] American Society for Testing Materials **ASTM D2244** Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates, 11 p., 2015.
- [198] American Society for Testing Materials **ASTM D1003** Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics, 7 p., 2013.
- [199] American Society for Testing Materials **ASTM D7490** Standard Test Method for Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements, 5 p., 2013.
- [200] American Society for Testing Materials **ASTM D7334-08** Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement, 3 p., Reapproved 2013.
- [201] American Society for Testing Materials **ASTM D638** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 16 p., 2010.

[202] American Society for Testing Materials **ASTM D256** Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, 20 p., 2010.

[203] American Society for Testing Materials **ASTM D2240-05** Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, 13 p., Reapproved 2010.

[204] American Society for Testing Materials **ASTM E-1131** Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, 6 p., 2008.

[205] American Society for Testing Materials **ASTM D3417** Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC), 9 p., 1999.

[206] BANDRUPT, J., IMMEERGUT, E.H. **Polymer Handbook**, Second Edition. Wiley, Interscience Publication, New York, 2009.

[207] American Society for Testing Materials **ASTM E1232-98** Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, 13 p., Reapproved 2013.

[208] American Society for Testing Materials **ASTM D1238** Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, 15 p., 2010.

[209] CHIELLINI, E., CORTI, A. SWIFT, G. *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes*. **Polymer Degradation and Stability** 81, 341- 351, 2003.

[210] SOLARO, R., CORTI, A., CHIELLINI, E. *A New Respirometric Test Simulating Soil Burial Conditions for the Evaluating of Polymer Biodegradation*. **Journal of Environmental Polymer Degradation** 6, 203-208, 1998.

[211] MONTAGNA, L.S.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Study on the accelerated biodegradation of PP modified with an organic pro-degradant additive. **Journal of Applied Polymer Science** (Print), 41054, p. n/a-n/a, 2014.

[212] American Society for Testing Materials **ASTM D5338** Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures, 6 p., 2011.

[213] CHIELLINI, E. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers-oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. **Polymer Degradation and stability** 91, 2739-2747, 2006.

[214] **DIN EN ISO 17556** Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved. 19 p., 2005.

[215] MONTAGNA, L. S.; FORTE, M. M. C.; CAMPOMANES, R. M. S. *Induced Degradation of Polypropylene with an Organic Pro-Degradant Additive*. **Journal of Materials Science and Engineering (A&B)** 3, 123-131, 2013.

[216] Vario TOC Cube. TOC Analyzer Operating instructions, Elementar Analysensysteme GmbH, Version 09.07.2010.

[217] RHEINHEIMER, D.S.; CAMPOS, B.H.C.; GIACOMINI, S.J.; CONCEIÇÃO, P.C.; BORTOLUZZI, E.C. *Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico total do solo*. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:435-440, 2008.

[218] DIN 113. Deutsches Institut für Normung. **DIN 113/A1:2004-04** Wood Preservatives e Test Method for Determining the Protective Effectiveness against Wood Destroying Basidiomycetes e Determination of the Toxic Values. 28 p., 2004.

[219] NAUMANN, A., SEEFELDT, H., STEPHAN, I., BRAUN, U., NOLL, M. *Material resistance of flame retarded wood-plastic composites against fire and fungal decay*. **Polymer Degradation and Stability** 97, 1189-1196, 2012.

[220] NAUMANN, A., STEPHAN, I., NOLL, M. *Material resistance of weathered wood-plastic composites against fungal decay*. **International Biodeterioration & Biodegradation** 75, 28-35, 2012.

[221] CURLING, S.F.; MURPHY, R.J. *The use of the Decay Susceptibility Index (DSI) in the evaluation of biological durability tests of wood based board materials*. **Holz als Roh- und Werkstoff** 60, 224-226, 2002.

[222] Light Stabilization of Styrenics Polymers for Automotive Applications, Material Técnico, Ciba Specialty Chemicals Inc., 2007.

[223] SANCHEZ, E.M.S., FERREIRA, M.M.C., FELISBERTI, M.I. *Avaliação da Degradação Térmica e Foto-oxidativa do ABS automotivo*. **Revista Polímeros** 9, 4, São Carlos, 1999.

[224] FABIYI, J.S., McDONALD, A.G. WOLCOTT, M.P., b, GRIFFITS, P.R. *Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes*. **Polymer Degradation and Stability** 93, 1405–1414, 2008.

[225] STARK, N.M., MATUANA, L.M. *Characterisation of weathered wood-plastic composites surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS*. **Polymer Degradation and Stability** 92, 1883-90, 2007.

[226] CANEVAROLO, S.V. **Técnicas de caracterização de Polímeros**. Editora Artliber, 2007.

- [227] RABELLO, M.S. e WHITE, J.R. *Fotodegradação do polipropileno. Um processo Essencialmente heterogêneo. Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Abr/Jun, 1997.
- [228] BUTYLINA, S. HYVARINEN, S., KARKI, T. *A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering. Polymer Degradation and Stability* 97, 337-345, 2012.
- [229] LUPPI, B.T., GADIOLI, R., De PAOLI, M.A. *Lignina de Eucalyptus como antioxidante para Polipropileno: Envelhecimento Ambiental e Acelerado. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol)*, Florianópolis, SC, 2013.
- [230] KACZMAREK, H., OLDAK, D, PRZEMYSAW M., CKABERSKA, H. *Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions. Polym Degrad Stab* 88, 189-98, 2005.
- [231] CARLSON, D.J., WILES, D.M. *Photooxidation and Photoinitiation Processes J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* C14, 65-106, 1976.
- [232] ZHANG, G., THOMPSON M.R. *Reduced fibre breakage in a glass-fibre reinforced thermoplastic through foaming. Compos. Sci. Technol.* 65, 2240-2249, 2005.
- [233] PUGLIA, D., TERENCEZI, A., BARBOSA, S.E.; KENNY, J.M. *Polypropylene-natural fibre composites. Analysis of fibre structure modification during compounding and its influence on the final properties. Composite Interfaces* 15, 111-129, 2008.
- [234] BAIARDO, M., ZINI, E., SCANDOLA, M. *Flax fibre-polyester composites. Compos. Part A* 35, 703-710, 2004.
- [235] CARLSON, D.J., WILES, D.M. *Photooxidation and Photoinitiation Processes, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* C14, 65-106, 1976.
- [236] ALLEN, N.S. *Sunlight Induced Degradation of Polymers. Engineering Plastics* 8, 247-86 1995.
- [237] POPOV, A.A., KRISYUK, B.E., ZAIKOV, G.E. *The Effect of Mechanical Loads on the Low Temperature Oxidation of Polymers and the Effect of Ozone-Oxygenous Action on iPP, Polymer Science USSR (Engl. Transl.)*, 22, 1501-7 (1980).
- [238] BAUMHARDT-NETO, R. De Paoli, M.A. *Photo-Oxidation of Polypropylene under Load. Polymer Degradation and Stability* 40, 53-8, 1993.
- [239] BRACCI, S., MELO, M.J. *Correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid® B72 applied on stone. Polymer Degradation and Stability* 80, 533, 2003.

[240] BAIMURATOV, E., SAIDOV, D.S. KALONTAROV, I.Y. Thermal, Photo and g-Radiation Degradation of Mechanically Loaded Poly vinyl alcohol) (PVA). **Polym. Degrad. Stab.** 39, 35-9, 1993.

[241] BEG, M.D.H., PICKERING, K.L. *Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites.* **Polymer Degradation and Stability** 93, 1939-1946, 2008.

[242] ABU-SHARKH, B.F., HAMID, H. *Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis.* **Polymer Degradation and Stability** 85, 967-973, 2004.

[243] YILDIZ, S., EYLEM, T. YILDIZ, U.C. USTAOMER, D. *Effect of artificial weathering on the properties of heat treated wood.* **Polymer Degradation and Stability** 98, 1419-1427, 2013.

[244] SLIWA, F., EL BOUNIA, E.L., MARIN, G., CHARRIER, F., MALET, F. *A new generation of wood polymer composite with improved thermal stability.* **Polymer Degradation and Stability** 97, 496-503, 2012.

[245] POLETTO, M., PISTOR, V., SANTANA, R.M.C, ZATTERA, A.J. *Materials Produced From Plant Biomass. Part II: Evaluation of Crystallinity and Degradation Kinetics of Cellulose.* **Materials Research** 15(3): 421-427, 2012.

[246] POLETTO, M., ZATTERA, A. J., FORTE, M. M. C., SANTANA, R. M. C. *Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size.* **Bioresource Technology** 109, 148-153, 2012.

[247] KIM, H.S., KIM, S., KIM, H.J., YANG, H.S. *Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content.* **Thermochim. Acta** 451, 181-188, 2006.

[248] ZICKLER, G.A., WAGERMAIER, W., FUNARI, S.S., BURGHAMMER, M., PARIS, O. *In situ Xray diffraction investigation of thermal decomposition of wood cellulose.* **J. Anal. Appl. Pyrolysis** 80, 134–140, 2007.

[249] RABELLO, M.S., WHITE, J.R. *Chemi-Crystallization of Polypropylene under UV Irradiation in Antec'97, Toronto, 1738-42 (1997).*

[250] WUNDERLICH, B., **Macromolecular Physics.** Vol. 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing, Academic Press, New York, (1976).

[251] VINK, P. **The Photo-Oxidation of Polyolefins - Structural and Morphological Aspects in Degradation and Stabilisation of Polyolefins,** (ed.) N.S. Allen, Applied Science Publishers, London, 213-46, 1983.

[252] SILVERSTEIN, R.M. e WEBSTER, F.X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Editora: LTC, 6ª edição, 2000.

[253] JIN, J., CHEN, S., ZHANG, J. *UV aging behavior of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents.* **Polymer Degradation and Stability** 95 (2010) 725-732.

[254] SPOLJARIC, S., GENOVESE, A., SHANKS, R.A. Polypropylene microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties. *Composites Part A.* 40:791-799, 2009.

[255] PHILIPPART, J.L., SINTUREL, C, ARNAUD, R., GARDETTE, J.L. *Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene.* **Polym Degrad Stab** 64, 213-25, 1999.

[256] STARK, N.M. *Effect of weathering cycle and manufacturing method on performance of wood flour and high-density polyethylene composites.* **J Appl Polym Sci** 100, 3131-40, 2006.

[257] PAGES, P., CARRASCO, F., SAURINA, J., COLOM, X. *FTIR and DSC study of HDPE structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during Canadian winter.* **J Appl Polym Sci** 60, 153-9, 1996.

[258] KIGUCHI, M., KATAOKA, Y., MATSUNAGA, H., YAMAMOTO, K., EVANS, P.D. *Surface deterioration of wood-flour polypropylene composites by weathering trials.* **Journal of Wood Science** 53, 234-8, 2007.

[259] STARK, N.M., MATUANA, L.M. *Characterisation of weathered wood-plastic composites surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS.* **Polymer Degradation and Stability** 92, 1883-90, 2007.

[260] FABIYI, J., McDONALD, A.G., WOLCOTT M.P., GRIFFITHS, P.R. *Wood plastic composites weathering: visual appearance and chemical changes.* **Polymer Degradation and Stability** 93, 1405-14, 2008.

[261] LA MANTIA, F.P., MORREALE, M. *Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites.* **Polymer Degradation and Stability** 93,1252-1258, 2008.

[262] QIU, W., ZHANG, F., ENDO, T., HIROTSU, T. *Preparation and characterization of composites of high-crystalline cellulose with polypropylene: effects of maleated polypropylene and cellulose content.* **Journal of Applied Polymer Science** 87, 337-345, 2003.

[263] NIE, H.Y., WALZAK, M.J., BERNO, B, McINTIRE N.S. *Atomic force microscopy study of polypropylene surfaces treated by UV and ozone exposure: modification of morphology and adhesion force.* **Applied Surface Science** 144-145, 627-32, 1999.

[264] AGNIESZKA, Z.G. *Comparison of biodegradation of poly (ethylene glycol)'s and poly(propylene glycol)s.* **Chemosphere**, Oxford, 64, 803-809, 2006.

[265] GRIMA, S. *A new test method for determining biodegradation of plastic material under controlled aerobic conditions in a soil-simulation solid environment.* **Journal of Polymers and the Environment** 9, 39-48, 2001.

[266] KALE, G., AURAS, R., SINGH, S.P., NARAYAN, R. *Biodegradability of Polylactide Bottles in Real and Simulated Composting Conditions.* **Polymer Testing** 26, 1049-1061, 2007.

[267] IOVINO, R. *Biodegradation of poly (lactic acid) / starch/coir biocomposites under controlled composting conditions.* **Polymer Degradation and Stability** 93, 147-157, 2008.

[268] ALVES, M.V.S., COSTA, A.F., ESPIG, D.S., VALE, A.T. *Resistência natural de seis espécies de madeiras da região Amazônica a fungos apodrecedores, em ensaios de laboratório.* **Revista Ciência Florestal** 16, 1, 17-26, 2006.

[269] GOODELL, B., JELLISON, J., LIU, J., DANIEL, G., PASZCZYNSKI, A., FEKETE, F., KRISHNAMURTHY, S., JUN, L., XU, G. *Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood.* **Journal of Biotechnology** 53:133-162, 1997.

[270] HEILMANN-CLAUSEN, J., BODDY, L., *Inhibition and stimulation effects in communities of wood decay fungi: Exudates from colonized wood influences growth by other species.* **Microbial Ecology** 49:399-406, 2005.

[271] BLANCHETTE, R.A. *A review of microbial deterioration found in archaeological wood from diferente environments.* **International Biodeterioration & Biodegradation** 46, 189-204, 2000.

[272] BLANCHETTE, R.A., OBST, J.R., TIMELL, T.E. *Biodegradation of compression wood and tension by white and brown rot fungi.* **Holzforschung** 48, 34-42, 1994.

[273] LOMELÍ-RAMÍREZ, M.G., OCHOA-RUIZ, H.G., FUENTES-TALAVERA, F.J., GARCIA-HENRIQUEZ, S., CERPA-GALLEGOS, M.A., SILVA-GUZMÁN, J.A. *Evaluation of accelerated decay of wood plastic composites by *Xylophagus* fungi.* **International Biodeterioration & Biodegradation** 63(8), 1030-5, 2009.

[274] FABIYI, J.S., McDONALD, A.G., MORRELL, J.J., FREITAG, C. *Effects of wood species on durability and chemical changes of fungal decayed wood plastic composites.* **Composites Part A** 42(5), 501-10, 2011.

[275] HAMZED, Y., ASHORI, A., MARVAST, E.H., RASHEDI, K., OLFAT, A.M. *A comparative study on the effects of *Coriolus versicolor* on properties of HDPE/wood flour/paper sludge composites.* **Composites: Part B** 43, 2409-2414, 2012.

[276] LU, J.Z., DUAN, X., WU, Q., LIAN, K. *Chelating efficiency and thermal, mechanical and decay resistance performances of chitosan copper complex in wood-polymer composites*. **Bioresource Technology** 99, 5906-5914, 2008.

[277] IBACH, R.E., ROWELL, R.M., LANGE, S.E., SCHUMANN, R.L. Effect of wet-dry cycling on the decay properties of aspen fiber high-density polypropylene composites. In: **Proceeding of the 6th International Conference on Wood Fiber-Plastic Composites**. Forest Products Research Soc., Madison, 267-270, 2002.

[278] EVANS, C.S., DUTONN, M.V., GUILLE´N, F., VENESS. R.G. *Enzymes and small molecular mass agents involved with lignocellulose degradation*. **FEMS Microbiology Reviews** 13:235-240, 1994.

[279] American Society for Testing Materials **ASTM D2017** Standard Test Method of Accelerated Laboratory Test of Natural Decay Resistance of Woods. 5 p., 2005.

[280] SCHIRP, A., WOLCOTT, M.P. *Influence of Fungal Decay and Moisture Absorption on Mechanical Properties of Extruded Wood Plastic Composites*. **Wood and Fiber Science** 37(4), 643 – 652, 2005.

[281] STAIGER, M.P., TUCKER, N. Natural-fibre composites in structural applications. In: Pickering K, editor. *Properties and performance of natural-fibre composites*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing; 269-300, 2008.

[282] STRÖMBERG, E., KARLSSON, S. *The effect of biodegradation on surface and bulk property changes of polypropylene, recycled polypropylene and polylactide biocomposites*, **International Biodeterioration & Biodegradation** 63, 1045-1053, 2009.

[283] TAIT, K., SAYER, J.A., MOHAMMED, M.G., GADD, G.M. *Fungal production of calcium oxalate in leaf litter microcosms*. **Soil Biology and Biotechnology** 31:1189-1192, 1999.

[284] JAROSZ-WILKOLAZKA, A., GADD, G.M. *Oxalate production by wood-rotting fungi growing in toxic metal-amended medium*. **Chemosphere** 52:541-547, 2003.

[285] LEONOWICS, A., MATSUSZEWSKA, A., LUTEREK, D., ZIEGENHAGEN, D., WOJTA'S-WASILEWSKA, M., CHO, N-S., HOFRICHTER, M., ROGALSKI, J. *Biodegradation of lignin by white rot fungi*. **Fungal Genetics and Biology** 27:173-185, 1999.

[286] SCHIMIDT, O. **Wood and tree fungi: biology, damage, protection and use**. Springer-Verlag, Berlin e Heidelberg, Germany, 2006.

- [287] WHITNEY, K.W., ARNOTT, H.D. *The effect of calcium on mycelial growth and calcium oxalate crystal formation in Gilbertella persicaria (Mucorales)*. **Mycologia** 80:707–715, 1988.
- [288] KHAVKINE, M., KAZAYAWOKO, M., LAW, S., BALAYONECZ, J.J., *Durability of wood flour-thermoplastic composites under extreme environmental conditions and fungal exposure*. **International Journal of Polymeric Material** 46 (1–2): 255–269, 2000.
- [289] WESSELS, J.G.H. *Fruiting in the higher fungi*. **Advances in Microbial Physiology** 34:147–202, 1993.
- [290] COELHO, G. *Contribuição ao Conhecimento dos Fungos com Poros (Basidiomycota) da Região de Santa Maria, RS, Brasil*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- [291] MACHUCA, A., FERRAZ, A. *Hydrolytic and oxidative enzymes produced by white- and brown-rot fungi during Eucalyptus grandis decay in solid medium*. **Enzyme and Microbial Technology** 29:386–391, 2001.
- [292] ZAHRA, S., ABBAS, S.S., MAHSA, M.T., MOHSEN, N. *Biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) by isolated fungi in solid waste medium*. **Waste Management** 30:396-401, 2010.
- [293] JEYAKUMAR, D., CHIRSTEEN, J., DOBLE, M. Synergistic effects of pretreatment and blending on fungi mediated biodegradation of polypropylenes. **Bioresource Technology** 148 (2013) 78–85.
- [294] SIVAN, A., SZANTO, M., PAVLOV, V. *Biofilm development of the polyethylene degrading bacterium Rhodococcus ruber*. **Applied Microbiology and Biotechnology** 72: 346-352, 2006.
- [295] LEE, K.H., WI, S.G., SINGH, A.P., KIM, Y.S. *Micromorphological characteristics of decayed wood and laccase produced by the brown rot fungus Coniophora puteana*. **Journal of Wood Science** 50:281–284, 2004.
- [296] AKHTAR, M., BLANCHETTE, R.A., KIRK, T.K. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 57. Managing Editor: T. Scheper. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997.