

DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DA MISTURA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE PÓS-CONSUMO COM POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) POR IRRADIAÇÃO UV

Rosmary N. Bandalise^{1*}, Johnny N. Martins², Mara Zeni³, Maria M. C. Forte⁴

1, 2) Departamento de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brazil.
Correo electrónico: rnbranda@ucs.br

3) Departamento de Física e Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brazil

4) Laboratório de Materiais Poliméricos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil

Recibido: Marzo de 2008; Aceptado: Abril 2008

RESUMO

Misturas poliméricas de poli(álcool vinílico)(PVA) e polietileno de alta densidade (HDPE) pós-consumo foram produzidas usando anidrido maleico grafitizado no polietileno (HDPE-AM) como agente compatibilizante. As misturas foram avaliadas pelos resultados das propriedades mecânicas, térmicas, espectroscopia no infravermelho e teor de gel antes e após irradiação ultravioleta por 480 horas. Por ser o PVA o polímero de menor cristalinidade a fotodegradação degrada a fase amorfa do PVA mais do que o polietileno. Além da cisão da cadeia, o HDPE pode ter sofrido reticulação o que influencia no seu índice de cristalinidade. A melhora da propriedade de resistência à tensão sob tração para as misturas fotodegradadas após 480h, comparados com 240 h, pode ser pela possível reticulação do HDPE. Foi possível identificar na composição com 20% de PVA, irradiada 480h, valores de resistência à tração superiores a da mistura não irradiada. Para valores superiores a 20% de PVA as propriedades mecânicas diminuem significativamente com a fotodegradação. Os resultados mostram que o teor de gel e o índice de carbonila das misturas aumentam com o teor de PVA nas mesmas, o que permite concluir que mistura de polietileno com PVA pode manter propriedades de interesse após fotodegradadas, e ao mesmo tempo apresentar características estruturais que favoreçam os processos de degradação quando comparado com misturas poliméricas não irradiadas.

Palavras claves: HDPE, fotodegradação, resistência a tração, teor de gel, cristalinidade.

ABSTRACT

Polymeric mixtures of poly (vinyl alcohol) (PVA) and high density polyethylene (HDPE) post consume have been produced using polyethylene graphitized with maleic anhydride (HDPE-AM) as compatibilizer agent. The mixtures have been evaluated through mechanical and thermal properties, infra-red spectroscopy and gel content after ultraviolet irradiation for 480 hours. PVA, a less crystalline polymer, degraded more than HDPE since the photodegradation occurs more in the amorphous phase. The HDPE when photodegraded may undergo to crosslinking reaction which influences the chains mobility or have an decrease in the molecular weight which increases the crystallinity index. The improvement of the tensile strength of the photodegraded mixtures after 480h compared to those after 240h can be consequence of the HDPE chains crosslinking. Composition with 20% of PVA irradiated 480h showed higher values of tensile strength than the mixture not radiated. Mixtures with more than 20% of PVA showed significant decrease of the mechanical properties with the photodegradation extension.

Keywords : HDPE, photodegradation, crosslinking, gel content, crystallinity.

1. INTRODUÇÃO

Uma abordagem atual no desenvolvimento de novos materiais está relacionada ao ciclo de vida, isto é, considera os impactos ambientais causados desde a matéria-prima empregada até o destino final do produto (descarte) [1,2]. Conforme alertado por *Chiellini* e *Solaro* os materiais poliméricos com características exclusivas tais como leveza e resistência, além de serem materiais de baixo custo, podem ameaçar ambientes naturais e a qualidade de vida em nosso planeta se diante de um uso abusivo não houver uma disposição adequada dos mesmos [3].

Os materiais poliméricos podem sofrer degradação através de vários mecanismos, e esta pode ocorrer de forma gradual ou rápida dependendo da natureza química do polímero, e das condições ambientais (sol, calor, umidade) a que está exposto durante fase abiótica até a sua assimilação por microorganismos vivos como bactérias e fungos [4].

Com o objetivo de minimizar a possibilidade de permanência dos materiais poliméricos no meio ambiente, *Chandra* e *Rustgi* [5,6] indicaram situações, nas quais reações de degradação controladas podem ser utilizadas de forma vantajosa, que permitem modificar características de interesse em mistura de polímeros não degradáveis com biodegradáveis, como misturas de amido com polietileno, ou com poli (cloreto de vinila), ou com poliestireno.

É de grande interesse desenvolver-se métodos e processos que permitam avaliar o tempo de vida útil de um material, determinando as condições, e composições que permitem acelerar processos de degradação. Neste trabalho foi investigado a degradação da mistura de polietileno de alta densidade pós-consumo (HDPEr) e poli(álcool vinílico) (PVA), com HDPEr modificado quimicamente com anidrido maléico (HDPE-AM) como agente de compatibilização, como um material com potencial para sofrer biodegradação após degradação por processo fotoquímico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais. Polietileno de alta densidade oriundo de engradados descartados na Cidade de Caxias do Sul [7,8] (RS Brasil), no resíduo sólido urbano este polímero representa 42,9% do material polimérico gerado, foi moído em moinho de facas (*Marconi*, modelo 580) com grãos de tamanho da ordem de 1,2 mm (14/20 *Tyler* mesh). Poli(álcool vinílico) (PVA)

da *Vetec Química Fina Ltda*, com grau de hidrólise de 88,3% e massa molar numérica (M_n) e ponderal (M_w) média, respectivamente, de 4.060 e 85.300 g. mol^{-1} . O polímero foi utilizado após secagem em estufa a 60°C por 48 horas. Anidrido maléico (AM) da *Vetec Química Fina LTDA*, com massa molar de 98,06 g/mol; densidade igual a 1,48 g. cm^{-3} e ponto de fusão de 50,53°C. Peróxido de dicumila da *Aldrich Chemical Company JNC*, com massa molar de 270,34 g. mol^{-1} , ponto de fusão entre 39 e 41°C e 98% de pureza. O xileno marca *Vetec Química Fina LTDA* com 99,9% de pureza.

2.2. Método de preparação da mistura polimérica (HDPEr/HDPE-AM/PVA). O polietileno de alta densidade pós-consumo foi modificado quimicamente com anidrido maléico e peróxido de dicumila e foi utilizado como agente de compatibilização (HDPE-AM). A modificação foi realizada em extrusora monorosca (marca *SEIBT LTDA*), com (L/D) = 32, diâmetro de 35 mm e $F_c = 2,5$, velocidade de 47,4 rpm e perfil de temperatura igual a 150, 160, 170 e 190°C. O agente de compatibilização usado apresentou a seguinte composição: 98,35% de HDPEr, 1,5% de anidrido maléico e 0,15% de peróxido de dicumila e foi realizada em atmosfera de nitrogênio [9].

As misturas poliméricas (HDPEr/HDPE-AM/PVA) do polietileno pós- consumo (HDPEr) com poli(álcool vinílico) e compatibilizante foram preparadas na extrusora monorosca da *SEIBT*, em atmosfera de nitrogênio utilizando o perfil de temperatura igual a 180, 210, 220 e 210°C. O teor de PVA variou de 10 a 80% e o de (HDPE-AM) foi igual a 5 ou 10% em massa.

Corpos de prova do HDPEr e das misturas foram obtidos em injetora marca *Himaco* modelo LH 150-80, utilizando-se pressão de injeção de 668,5 kg. cm^{-2} , velocidade de 47 cm^3s^{-1} , pressão de recalque de 573 kg. cm^{-2} , dosagem de 90 RPM, tempo de injeção e de resfriamento de 6 e 18s, respectivamente, e temperaturas de 170, 190 e 220°C nas zonas 1, 2 e 3 da extrusora, respectivamente. A extrusão e injeção do PVA puro não foram realizadas devido à temperatura de processamento ser da mesma ordem daquela de degradação térmica do polímero [10].

2.3. Método de fotodegradação dos polímeros e suas misturas (HDPEr/HDPE-AM/PVA). Os ensaios de fotodegradação das amostras foram realizados em Câmara de UV marca *Comexim Matérias Primas IND LTDA*, contendo oito lâmpadas UVB (UVBTL40W/12RS-*Philips*), seguindo a norma ASTM G154-00 adaptada [11], utilizando-se corpos de prova injetados. Durante o ensaio os corpos de prova foram submetidos a sessões intercaladas de exposição à atmosfera de condensação a 40°C e a irradiação UV a 60°C.

A Figura 1 apresenta a disposição dos corpos de prova na câmara de UV os quais sofrem irradiação durante 240 e 480 horas.

Segundo dados, 480 horas de exposição à radiação UV/condensação, corresponde a aproximadamente nove meses de degradação para os polímeros, em condições normais de exposição ao intemperismo.

2.4 Métodos de caracterização dos polímeros e suas misturas (HDPEr/HDPE-AM/PVA). O agente de compatibilização (HDPE-AM) foi desenvolvido e caracterizado segundo metodologia descrita por *Bandalise* [9] em 2004.



Figura 1. Disposição dos corpos de prova das amostras no interior da câmara de radiação UV para o ensaio de fotodegradação.

Os polímeros foram caracterizados por Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) em um espectrofotômetro *Nicolet*, modelo Impact 400. Foram utilizados filmes preparados a partir dos polímeros no estado fundido, prensados (prensa *Schulz*) em lâminas de teflon por 5 minutos, 10t a 190°C para o HDPEr e a 230°C para o PVA puro e suas misturas poliméricas com HDPEr. Após a prensagem, $0,06 \pm 0,01$ mm foi a espessura medida para os filmes.

O comportamento térmico dos polímeros e das misturas foi avaliado em DSC da *Shimadzu*, modelo DSC-50, utilizando-se taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e circulação pelo forno de fluxo de 50 mL/min de N₂. Os polímeros (~10 mg) foram aquecidos de 23 até 270°C (primeira corrida), mantidos por 1 min nesta temperatura, resfriados a -30°C, e após 1 min, reaquecidos a 270°C (segunda corrida). O índice de cristalinidade dos polímeros puros e suas misturas foram determinados utilizando as Equações (1) e (2):

$$X_c = (?H_f \text{ polímero} / ?H_f \text{ polímero} 100\%) \times 100 \quad (1)$$

$$X_c \text{ mistura} = n (X_c \text{ HDPEr}) + m (X_c \text{ PVA}) \quad (2)$$

Onde, X_c é o percentual de cristalinidade do polímero; $?H_f \text{ polímero}$ é a entalpia de fusão do polímero normalizado em relação ao teor do mesmo na mistura em J/g; $?H_f \text{ polímero} 100\%$ é a entalpia de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino sendo 293 J/g para o HDPEr [12] e 156 J/g para o PVA [13]; $X_c \text{ mistura}$ é o percentual de cristalinidade da mistura; e n e m são respectivamente, o percentual de HDPEr e PVA na mistura.

O teor de gel de amostras degradadas foi determinado segundo norma ASTM D2765-95 [14] com 0,3 g de amostra, por 12 horas de extração em xileno a quente (ebulição) durante 12 horas. Após a extração dos solventes as amostras foram secas em estufa a 150°C por 24 h a até peso constante. O teor de gel da amostra foi determinado segundo Equações (3) e (4).

$$\text{Amostra extraída} = 100 \frac{(W_3 - W_4)}{(W_2 - W_1) - F(W_2 - W_1)} \quad (3)$$

$$\text{Teor de gel} = (100 - \% \text{ amostra extraída}) \quad (4)$$

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

Os ensaios de resistência à tração ASTM D 638-98 [15] dos polímeros e suas misturas foram realizados em equipamento EMIC, modelo DL3000, com velocidade de travessa de 50mm/min e célula de carga de 2.000 kg. Os ensaios de tração foram realizados para corpos de prova de amostras não submetidas à irradiação, e para os corpos de prova irradiados, todos condicionados em sala climatizada com 50% de umidade relativa do ar, a 23°C, durante 48 horas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A suscetibilidade do HDPEr e de suas misturas com PVA (HDPEr/HDPE-AM/PVA) a

degradação fotoquímica foi avaliada através da análise comparativa das propriedades e características de corpos de prova das amostras submetidas ou não ao processo de fotodegradação por irradiação UV após 240 e 480 horas. Foi acompanhada a modificação química, a formação de gel, a variação da cristalinidade e a resistência à tração das amostras.

3.1. Efeito da radiação UV no índice de carbonila (IC) das amostras irradiadas.

Uma forma comum de se avaliar ou quantificar a degradação de um polímero é detectar o aparecimento de grupos carbonilas no espectro de FTIR, uma vez que a formação destes grupos é decorrente do processo de degradação do material por ação fotoquímica. A Tabela 1 apresenta o índice de carbonila (IC) das misturas (HDPEr/HDPE-AM/PVA) com 40% (55/5/40 e 50/10/40) e 60% (35/5/60 e 30/10/60) de PVA com 5 e 10% do agente de compatibilização submetidas ou não a radiação UV por 480 h. O IC foi calculado através da razão entre as áreas das bandas de absorbâncias a 1.715 cm^{-1} referente aos grupos carbonilas e 730 cm^{-1} , referente aos grupamentos $-\text{CH}_2-$ característico do polietileno [16]. Constatou-se que os valores de IC das misturas após o processo de fotodegradação foram superiores aos detectados para as misturas não irradiadas o que mostra a eficiência da radiação UV na degradação das amostras nas condições a que foram submetidas. Por outro lado, verificou-se que quanto maior o teor de PVA na mistura maior o IC da amostra, o que se justifica pela maior facilidade de oxidação do PVA frente ao polietileno. Verificou-se também que mesmo as amostras não irradiadas já apresentavam grupos carbonilas, os quais são devido aos grupos carbonílicos do agente de compatibilização (HDPE-AM), ou também a outros presentes no HDPEr uma vez que este é um polietileno pós-consumo, podendo já ter sofrido oxidação.

Tabela 1. Índice de carbonila das misturas (HDPEr/HDPE-AM/PVA) (55/5/40), (50/10/40), (35/5/60) e (30/10/60) após degradação fotoquímica por 480 h

Amostra (HDPEr/HDPE-AM/PVA)	IC _a (não irradiada)	IC _i (Após 480 h de irradiação)
55/5/40	1,2	5,6
50/10/40	1,9	1,3
35/5/60	0,4	19,3
30/10/60	9,5	15,0

3.2. Avaliação do teor de gel do HDPEr e suas misturas em função da irradiação do UV. A radiação UV pode causar reticulação das cadeias do polietileno devido à combinação de macroradicalis formados durante o processo de fotodegradação. A ocorrência

de reação de reticulação pode ser acompanhada através da formação de gel na solução dos polímeros como consequência da não solubilização das macromoléculas reticuladas ou de altíssima massa molar. Tabela 2 apresenta os valores percentuais da fração solúvel e gel (polímero reticulado ou de alta massa molar) em xileno do polietileno puro (HDPEr) e das misturas (HDPEr/HDPE-AM/PVA) com 20, 40, 60 e 80% de PVA, após o processo de fotodegradação por 240 e 480 horas. Os resultados mostraram que o teor de gel aumenta com o teor de PVA nas misturas. Observou-se que somente as misturas com mais de 40% de teor de PVA apresentaram teor de gel significativamente maior que o do polietileno puro, e aqueles com 80% de PVA apresentaram os maiores teores de gel para ambos os tempos de irradiação. Verifica-se que no polietileno puro, em altos tempos de irradiação, suas moléculas tendem a sofrer quebra de cadeia, enquanto quando exposto por menor período a irradiação UV tendem a sofrer reticulação, visto diminuição no teor de gel com a maior exposição.

O teor de solúvel do PVA puro em xileno foi de 4,4%, assim as misturas com 80% de PVA (15/5/ 80) e (10 /10/80) o teor de solúvel é aproximadamente 3,2%. Se nestas misturas a quantidade (% em massa) de HDPEr é de 20%, considera-se que os teores de gel, da ordem de 25 e 26, estejam corretos uma vez que o PVA solubilizou em parte nestas composições, contribuindo para o cálculo da fração reticulada.

Tabela 2. Teor de solúvel e gel do HDPEr e de suas misturas com PVA após processo de fotodegradação de 240 e 480 horas.

Amostras	Exposição	240 h	Exposição	480 h
		Solúvel %	Gel (%)	Solúvel (%)
HDPEr/HDPE-AM/PVA				
HDPEr	98	2	99	1
(75/5/20)	98	2	99	1
(70/10/20)	98	2	98	2
(55 /5/ 40)	97	3	91,3	8,7
(50/10/40)	96	4	89,2	10,8
(35 /5/ 60)	90	10	89	11
(30/10/60)	91	9	90,2	9,8
(15 /5/ 80)	75	25	81	19
(10 /10/80)	74	26	82	18

3.3. Índice de cristalinidade (X_c) do HDPEr e de suas misturas com PVA. Neste trabalho constatou-se um aumento no índice de cristalinidade X_c do HDPEr de 56,5% para 64,6% após de ter sido submetido ao processo de fotodegradação por 480 horas, o que corresponde a 20 em dias de exposição. Pelo teor de gel constatou-se que houve reticulação das moléculas do polietileno após 240 horas de irradiação UV, seguida de cisão da cadeia, em tempos de exposição mais longos, o que pode ter levado a produção de moléculas com massa molar ou tamanho mais favorável a sua cristalização, e assim favorecido o aumento observado na cristalinidade.

Hoekstra e colab. [17, 18] estudando a fotodegradação do HDPE descreveram que a iniciação da reação de fotodegradação é um processo radicalar e que ambas as etapas, iniciação e propagação podem resultar em cisão de cadeias e subsequente aumento da cristalinidade e portanto da densidade. Em amostras expostas à radiação UV por 21 dias os autores constataram um aumento de 17,1% na cristalinidade do HDPE (de 70 para 82%). No estudo em questão obteve-se para o HDPEr um aumento de 14,3%.

Analizando separadamente as misturas com 40 e 60% de PVA, naquelas não submetidas ao processo de degradação, observa-se que o aumento de 5 para 10% de HDPE-AM, ou o agente de compatibilização na mistura elevou o índice de cristalinidade da mistura X_c mistura em torno de 4 a 5%, o qual pode ter favorecido a cristalização do HDPEr. Por outro lado, tal influência não foi observada para as amostras após irradiação por UV. O índice de cristalinidade X_c mistura, conforme esperado, diminui com o aumento do teor de PVA na mistura em consequência da sua menor cristalinidade, independente da amostra ter sido submetida ou não ao processo de fotodegradação.

Tabela 3. Índice de cristalinidade das misturas (X_c mistura, %) HDPEr/HDPE-AM/PVA submetida ou não ao processo de fotodegradação por 480 horas.

Amostra		X_c mistura %
HDPEr/HDPE-AM/PVA	Não submetida	Após fotodegradação
55/5/40	42,0	45,4
50/10/40	44,0	43,3
35/5/60	33,5	35,6
30/10/60	39,1	37,5

A Tabela 3 apresenta o índice de cristalinidade das misturas (X_c mistura) de (HDPEr/HDPE-AM/PVA) com 40% (55/5/40 e 50/10/40) e 60% (35/5/60 e 30/10/60) de PVA submetidas ou não ao processo de fotodegradação por 480 horas.

3.4. Resistência mecânica do HDPEr e suas misturas submetidas ou não ao processo de fotodegradação. A variação da resistência a tensão das misturas (HDPEr/HDPE-AM/PVA) em função do teor percentual de PVA analisada em corpos de prova submetidos ou não ao processo de fotodegradação por 240 horas e 480 horas, contendo 5 e 10% do agente de compatibilização (HDPE-AM) pode ser vista nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Durante os ensaios de resistência à tração dos corpos de prova submetidos a fotodegradação constatou-se que houve igualmente formação de pescoço naqueles com teores de PVA elevados, provavelmente devido a plastificação do PVA pelas moléculas de água uma vez que este é um polímero hidrofílico. Assim, o comportamento deformacional dos corpos de provas das misturas com alto teor de PVA submetidas ao processo de fotodegradação seguiu aquele dos demais com maior teor de polietileno.

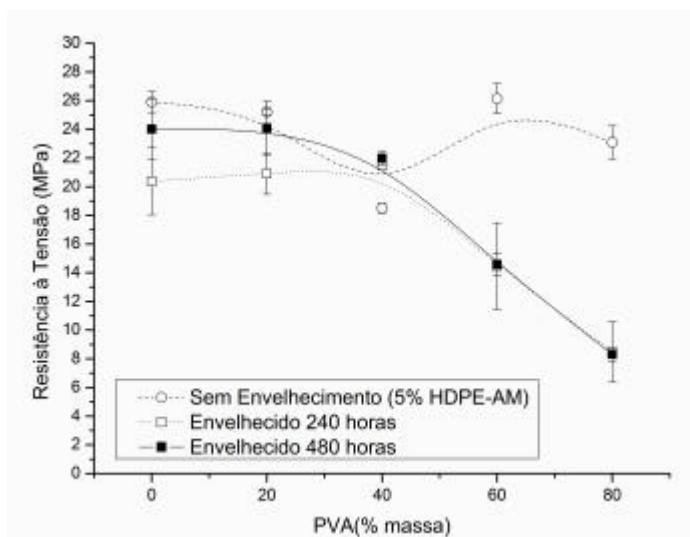


Figura 2. Resistência à tensão das misturas (HDPEr/HDPE-AM/PVA) com 5% de (HDPE-AM), submetidas ou não a radiação UV por 240 e 480 horas.

A resistência à tensão sob tração das misturas (HDPEr/HDPE-AM/PVA) com 5% do agente de compatibilização não submetidas a fotodegradação foi melhor para a composição (35/5/60), contudo após irradiação, a perda de propriedades de resistência a tensão foi significativa, 45% (Figura 2). A melhora da propriedade de resistência a tração para as misturas irradiadas após 480 horas comparadas com 240 horas pode ser pela possível

reticulação do HDPEr. As misturas contendo 20 e 40% de PVA irradiadas por 480 horas apresentaram resultados de resistência à tração próximos e superiores as das misturas não irradiadas. Neste caso pode-se atribuir a recuperação da resistência destas amostras à recombinação radicais livres, devido ao ataque das duplas ligações com posterior reticulação [19,20]. A mistura (HDPEr/HDPE-AM/PVA) com 20% de PVA apresentou teor de gel igual ao do HDPEr, enquanto que naquela com 40% PVA este foi significativamente maior. Por outro lado esta última apresentou índice de cristalinidade $X_{C\text{mistura}}$ equivalente ou maior a da mistura não submetida ao processo de degradação. Assim, misturas com estas composições têm suas propriedades recuperadas ou melhoras em relação aquelas submetidas à irradiação UV por 240 horas.

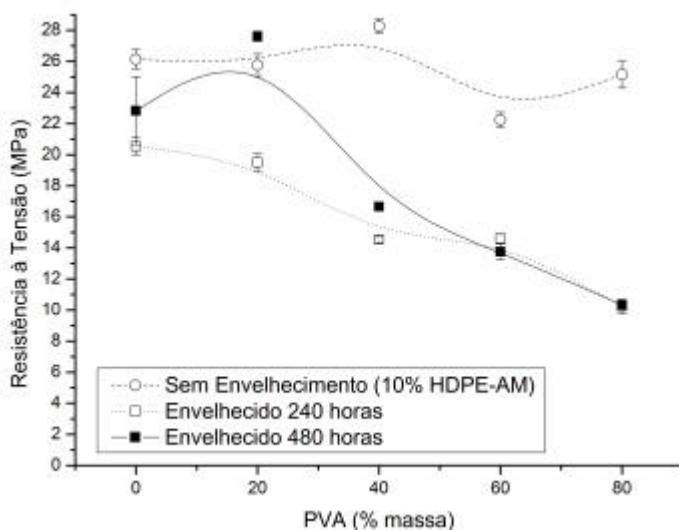


Figura 3. Resistência à tensão das misturas (HDPEr/HDPE-AM/PVA) com 10% de (HDPE-AM), submetidas ou não a radiação UV por 240 e 480 horas.

Nas misturas com mais de 40% de PVA é possível que reações de reticulação do HDPEr e degradação do PVA sejam concorrentes, prevalecendo esta última, uma vez que a formação de carbonilas ao longo da cadeia do PVA pode ter favorecido a cisão das cadeias durante os ensaios de fotodegradação a 60°C, como já observado para ensaios com PVA feitos entre 60 e 100°C sob luz UV durante 8 horas [21]. Hoekstra e colab mostraram que a fotodegradação das cadeias poliméricas ocorre na fase amorfa do material, uma vez que é pouco provável que o oxigênio venha difundir nos cristalitos, apesar de ocorrer difusão da luz através destes [17]. Devido o PVA ser menos cristalino ($X_C = 27\%$) que o HDPEr é bastante provável que este sofra maior fotodegradação do que o polietileno.

No caso das misturas (HDPEr/HDPE-AM/PVA) não irradiadas com 10% de HDPE-

AM o melhor resultado de resistência à tensão foi (50/10/40), porém após irradiação UV a mistura apresentou perda significativa na sua resistência à tensão, sendo em torno de 48 e 39% após 240 e 480 horas. Com 20% de PVA na mistura irradiada 480 horas superou o resultado de resistência à tensão da mistura irradiada por 240 horas, justificado pela possível reticulação do HDPE com teores de gel superiores nas misturas com 480 horas comparados aos com 240 horas (Tabela 2).

4.CONCLUSÃO

Nos estudos de PVA da literatura foi possível constatar que a fotodegradação do mesmo ocorre na faixa de temperatura entre 60 a 100°C devido à formação de carbonilas ao longo da sua cadeia, com posterior cisão das mesmas. Nas misturas (HDPE/HDPE-AM/PVA) desenvolvidas por ser o PVA o polímero de menor cristalinidade, acredita-se que a fotodegradação tenha ocorrido preferencialmente na fase amorfa deste. No HDPE, além da cisão de cadeia pode ocorrer reticulação por combinação de macroradiciais o que pode ter causado uma pequena variação no índice de cristalinidade da mistura.

A mistura (HDPE/HDPE-AM/PVA) com a composição igual a (35/5/60), após 240 horas de irradiação por luz UV apresentou perda de resistência à tensão de aproximadamente 45% e a com composição de (50/10/40) perda de 48% no resultado da propriedade, enquanto que, com 480 horas, a perda é de 39% pela possível degradação do PVA.

A melhora da propriedade de resistência à tensão sob tração para as misturas fotodegradadas após 480 horas, comparados com 240 horas, pode ser pela possível reticulação do HDPE.

É possível identificar na composição com 20% de PVA, irradiada 480 h, valores de resistência à tração superior a mistura não irradiada.

Não há influencia do agente compatibilizante (HDPE-AM) na formação das ligações cruzadas.

Os resultados mostram que o teor de gel e o índice de carbonila das misturas aumentam com o teor de PVA nas mesmas, o que permite concluir que mistura de polietileno com PVA pode manter propriedades de interesse após fotodegradadas, e ao mesmo tempo apresentar características estruturais que favoreçam os processos de degradação quando comparado com misturas poliméricas não irradiadas.

Agradecimentos. Os autores agradecem a FAPERGS (Projeto Processo n° 05509269) e ao CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Scott, G “Green Polymers”, *Polymer Degradation and Stability*, **68**, 1 (2000)
- [2] Silva LF. “Ensaios Para Avaliação de Biodegradabilidade de Plásticos”, *Anais do 4º Seminário das Comissões Técnicas da ABPol*, SP, Maio, (2000)
- [3] Chiellini E & Solano R. “Environmentally Degradable Polymers And Plastics.- An Overview”, en “*Anais do International Workshop on Environmentally Degradable and Recyclable Polymers in Latin America*”, p.15 – 20, Campinas – SP, Nov (1989).
- [4] Vinhas G, Almeida YMB, Lima Maga “Estudo das Propriedades e Biodegradabilidade de Blendas de Poliéster/Amido Submetidas ao Ataque Microbiano”, *Química Nova*, **30**, 1584 (2007)
- [5] Chandra R, Rustgi R “Biodegradable Polymers”, *Progress Polym. Sci.*, **23**, 1302 (1998)
- [6] Grisa AC, Zeni M, *Macromolecular Symposia*, **245-246(1)**, 607 (2006)
- [7] Schneider VE, Panarotto CT, Peresin D, Marcon F, Bertholdo DT, Nunes J, Correa LB. *22ºCongresso Brasileiro De Engenharia Sanitária Ambiental - Joinville*, (2003)
- [8] Zattera AJ, Bianchi O, Oliveira RVB De, Canto LB, Ferreira CA, Zeni M, *Cellular Polymers*, **24**, 1 (2005)
- [9] Bandalise RN, Zattera AJ, Zeni M, Santos V. Mistura Polimérica Biodegradável. Patente INPI/ BR N°003441, Universidade de Caxias Do Sul, (2004)
- [10] Ozaki SK. Compósitos Biodegradáveis de Resíduos de Madeira - PVA Modificado com Anidrido Ftálico. Tese De Doutorado, São Carlos, (2004)
- [11] American Society for Testing Materials, ASTM G154-00a – Standard practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic materials.
- [12] Fu Q, Bing N, Wang K, Zhang Q, Du Ronhni “Tensile Properties in the Oriented Blends of High-Density Polyethylene and Isotactic Polypropylene obtained by Dynamic Packing Injection Molding” *Polymer*, **46**, 3190 (2005)
- [13] Goh SH, Yi JZ ‘Miscibility and Interactions in Poly(N-propyl methacrylate)/Poly(vinyl alcohol) Blends”, *Polymer*, **46**, 9170 (2005)
- [14] American Society for Testing Materials, ASTM D2765-95 - Standard test methods for determination of gel and swell ratio of cross linked
- [15] American Society for Testing Materials, ASTM D 638-99 – Standard specification for tensile properties of plastics.
- [16] Ranby B, Rabek JF “Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymer” Londres, John Wiley & Sons Ltd, 1975.
- [17] Hoekstra HD, Spoormaker JL, Breen J, Audouin L, Verdu, J “UV-Exposure of Stabilized and non-Stabilized HDPE Films: Physic-Chemical Characterization”, *Polymer Degradation & Stability*, **49**, 251 (1995)
- [18] Jabarim JA, Lofgrem EA ‘Photooxidative Effects on Properties and Structure of High Density Polyethylene”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 411 (1994)

- [19] Wu S, Ji G, Shen J “A Study on Ultraviolet Irradiation Modification of High-Density Polyethylene and its Effect in the Compatibility of HDPE/PVA Fiber Composites”, *Materials Letters*, **57**, 2647 (2003)
- [20] Feuilloye P, Cesar G, Benguigui L, Grohens Y, Pillin I, Bewa H, Lefaux S, Jamal M “Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes”, *J. Polymers & Environment*, **13(4)**, 349 (2005)
- [21] Pritchard JG “Poly(Vinyl Alcohol): Basic Proprieties and Uses” Londres, *Gordon E Breach*, 1970