

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ROBERTA RANIELLE MATOS DE FREITAS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO MECÂNICAS E DE
BIODEGRADAÇÃO DE ACETATOS DE CELULOSE COM DIFERENTES GRAUS
DE SUBSTITUIÇÃO**

Sorocaba
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ROBERTA RANIELLE MATOS DE FREITAS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO MECÂNICAS E DE
BIODEGRADAÇÃO DE ACETATOS DE CELULOSE COM DIFERENTES GRAUS
DE SUBSTITUIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Sorocaba
2016

Ranielle Matos de Freitas, Roberta

Estudo das propriedades dinâmico mecânicas e de biodegradação de acetatos de celulose com diferentes graus de substituição / Roberta Ranielle Matos de Freitas. -- 2016.
80 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Vagner Roberto Botaro

Banca examinadora: Walter Ruggeri Waldman, André Martins Senna

Bibliografia

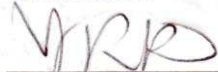
1. Acetato de Celulose. 2. Biodegradação. 3. Grau de Substituição. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

ROBERTA RANIELLE MATOS DE FREITAS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO MECÂNICAS E DE
BIODEGRADAÇÃO DE ACETATOS DE CELULOSE COM DIFERENTES GRAUS
DE SUBSTITUIÇÃO**

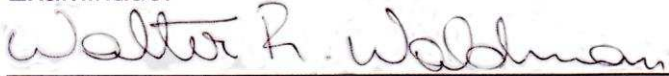
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 11 de abril de 2016.

Orientador



Dr. Vagner Roberto Botaro
Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

Examinador



Dr. Walter Ruggeri Waldman
Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

Examinador



Dr. André Martins Senna
Universidade Federal de Ouro Preto



DEDICATÓRIA

Aos amores da minha vida, Aninha e Roberto

AGRADECIMENTO

A Deus que possibilitou a concretização desse meu sonho, dando-me forças, saúde e determinação para chegar até aqui. Também agradeço a Deus pelas pessoas maravilhosas que colocou em minha vida, as quais sou eternamente grata.

Aos meus pais, Aninha e Roberto. Obrigada pelo amor, carinho e preocupação. Por apoiarem minhas escolhas e entenderem que para realizar meu sonho era preciso abrir mão de algumas coisas. Seus conselhos e amor me deram forças para chegar até aqui e superar a saudade.

Agradeço a meu irmão Ítalo, meu grande amigo. Saiba que eu estarei sempre aqui para tudo que você precisar.

Agradeço ao meu noivo Agair, pelo apoio, carinho e paciência. Obrigada pelas horas de distração e sorrisos que me proporciona. Você apareceu em minha vida pelo mais simples acaso e se tornou muito especial.

Agradeço a toda minha família que sempre torceram por mim. Vocês são meu porto seguro, meu bem maior.

Agradeço em especial o meu orientador, Prof. Dr. Vagner Botaro, pela confiança em mim depositada. Obrigada pelo ensino, orientação, dedicação, compreensão e incentivo fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos meus queridos amigos e família que construí: Karina, Carol, Anna, Vítor, Ivan, André e Wesley. A jornada foi mais agradável na companhia de vocês. Obrigada por todos momentos, as caronas, ajudas e por terem me recebido tão bem.

Agradeço a todos os colegas da pós e do laboratório de Materiais Lignocelulósicos, pelo companheirismo e momentos de descontração.

À Priscila (PUC) pelo auxílio nas análises de DSC. Obrigada por tão prontamente atender o meu pedido.

À Priscila e o Vítor (UFOP) pelas análises de DRX que foi tão importante nesse trabalho.

Ao Robson pelo treinamento e ensino do DMA.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e professores.

As agências de fomento, CNPQ, CAPES e FAPESP.

Não posso deixar de agradecer aos meus ex-professores que contribuíram para minha formação: essa vitória também é de vocês.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

RESUMO

FREITAS, Roberta. **Estudo das Propriedades Dinâmico Mecânicas e de Biodegradação de Acetatos de Celulose com Diferentes Graus de Substituição.** 2016. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

Atualmente, buscam-se tecnologias para novos materiais capazes de minimizar os problemas ambientais, isso leva os pesquisadores a desenvolverem polímeros derivados de fontes renováveis. O acetato de celulose é produzido pela substituição dos grupos hidroxilas presente na celobiose por grupos acetilas, sendo um dos primeiros polímeros produzidos pelo homem. É usado principalmente em membranas, filmes, fibras, filtros, como componente em produtos adesivos e farmacêuticos. No presente trabalho foi estudada a desacetilação em função do tempo do acetato de celulose comercial, com GS inicial de 2,5, por hidrólise alcalina, estudada a cinética da reação e determinado o grau de substituição (GS) pela norma *Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate* ASTM D 871-96. Para comparação, a desacetilação foi realizada em meio homogêneo e heterogêneo. O FTIR foi usado para caracterização dos grupos funcionais típicos nas amostras. As amostras de AC desacetiladas com GS de 1,8, 2,0, 2,2 juntamente com a celulose e o AC 2,5 foram caracterizadas termicamente pela técnica de DSC, onde se obteve a temperatura de dessorção de água, fusão e a Tg dos materiais. Pela técnica de DRX foi possível avaliar características morfológicas dos AC com diferentes GS, como o índice de cristalinidade (Ic). O AC desacetilado (GS=2,3) e o AC comercial (GS=2,5) foram analisados no DMA onde foi determinado o módulo de armazenamento, módulo de perda e a temperatura de transição vítrea (Tg) dos materiais. Notou-se que a Tg da amostra com GS=2,3 é maior do que a com GS=2,5 por ser mais cristalino; o que leva a maior rigidez, restringindo a mobilidade das cadeias. Foi analisada a biodegradabilidade do AC, com GS 2,5, em solo simulado com terra (23%), esterco (23%), areia (23%) e água desmineralizada (31%) nos tempos de 0 dias a 6 meses. Para caracterização do AC biodegradado foi usada a técnica de DMA com ensaio no módulo de tensão e térmico dinâmico-mecânico. Pela análise de DMA foi possível concluir que conforme o AC é biodegradado suas propriedades mecânicas foram alteradas, como o módulo de armazenamento que aumentou com biodegradação e o módulo de perda que diminuiu. As análises de DSC, DRX e FTIR também foram realizadas para caracterização da biodegradação do AC, com GS 2,5, que corroboraram com os resultados de DMA. Chegou-se a conclusão, pelas análises, que as cadeias do AC foram degradadas, porém a perda de massa não foi significativa. O AC, com GS 2,3, foi biodegradado por 3 meses e comparado com biodegradabilidade do AC com GS 2,5 pela técnica de DMA.

Palavras-chave: Acetato de Celulose. Biodegradação. Grau de Substituição.

ABSTRACT

FREITAS, Roberta. **Study of Dynamic Mechanical Properties and Biodegradation of Cellulose Acetates with Different Substitution Degrees.** 2016. 80 f. Dissertation (MSc in Materials Science) – Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2016.

Currently, seek to technologies for new materials that minimize environmental problems, it leads researchers to develop polymers from renewable and biodegradable sources, such as cellulose and its derivatives. The cellulose acetate is produced by replacing the hydroxyl groups present in the cellobiose by acetil groups, one of the first man-made polymers. It is mainly used in membranes, films, fibers, filters, as component in adhesives and pharmaceuticals. In the present work, was studied deacetylation versus time of a commercial cellulose acetate, starting with 2.5 DS, by alkaline hydrolysis, was studied the kinetics of the reaction and determining the degree of substitution (DS) by Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate ASTM D 871-96. For comparison, the deacetylation was carried out in homogeneous and heterogeneous media. FTIR was used to characterize the typical functional groups in the samples. Samples of deacetylated CA with DS 1.8, 2.0, 2.2 together with the cellulose and the CA 2.5 were thermally characterized by the DSC technique, whereby it was obtained water desorption temperature, melting and Tg of the material. By DRX technique it was possible to assess morphological characteristics of the CA with different DS, as the crystallinity index (Ic). The CA deacetylated (DS = 2,3) and the commercial CA (DS = 2.5) were analyzed in the DMA, which was determined storage modulus, loss modulus and glass transition temperature (Tg) of the materials. It was noted that the Tg of the sample DS=2.3 is higher than DS=2.5 being more crystalline; and this leads to increased rigidity, restricting the mobility of chains. Biodegradability of CA was analyzed, with DS 2,5, in simulated soil with soil, manure, sand and demineralized water in times of 0 days and 6 months. To characterize the CA biodegraded was used DMA technique to test the tensile modulus and mechanical-dynamic thermal. By DMA analysis it was concluded that, as the AC is biodegraded, its mechanical properties are changed, like the storage module with increased biodegradation and loss modulus which decreased. The DSC analysis, XRD and FTIR were also performed to characterize the CA degradation, with DS 2,5, and this agree with the DNA results. Through analyzes it can be concluded that the CA chains were degraded, but the mass loss was not significant. The CA, with DS 2,3, was biodegradation for 3 months and compared with the CA biodegradability, with DS 2.5, by DMA technique.

Keywords: Cellulose Acetate. Biodegradation. Degree of Substitution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.....	12
Figura 2 – Estrutura dos Materiais Lignocelulósicos.....	17
Figura 3 – Formação da cadeia de celulose pela ligação β -D-glucose.....	19
Figura 4 – Representação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.....	20
Figura 5 – Estrutura do acetato de celulose.....	22
Figura 6 – Esquema da reação de acetilação da celulose.....	22
Figura 7 – Esquema genérico da Biodegradação.....	25
Figura 8 – Arranjo experimental da desacetilação do AC.....	27
Figura 9 – Solubilização do AC em THF com agitação.....	30
Figura 10 – Mecanismo parcial de Hidrólise Alcalina de grupos carboxílicos do AC.....	33
Figura 11 – Espectro de FTIR da amostra de AC desacetilado por reação homogênea (GS 0,08) comparado com Celulose e AC comercial (GS 2,5).....	35
Figura 12 – Curva %Acetil por tempo dos acetatos de celulose obtidos pela reação heterogênea.....	37
Figura 13 - Espectros de FTIR das amostras de AC para diferentes tempos de reação de hidrólise com ampliação das bandas de 1750 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento de carbonila (C=O).....	38
Figura 14 - Comparação dos espectros de FTIR do AC com GS 2,5 e após 240 e 330 minutos de reação de hidrólise.....	38
Figura 15 – Curva de velocidade de reação de desacetilação heterogênea – Ordem 1.....	40
Figura 16 – Curva de velocidade de reação de desacetilação heterogênea – Ordem 2.....	41
Figura 17–Difratograma dos acetatos de celulose com diferentes graus de substituição.....	42
Figura 18 – Curva de DSC da celulose e AC com diferentes GS.....	45
Figura 19 – Filme de Celulose (A), AC 2,3 (B) e AC 2,5 (C)	47
Figura 20 –Garra de Tensão Antes do Ensaio (A) e depois do Ensaio (B).....	48
Figura 21– Módulo de Armazenamento x Temperatura das amostras de AC com GS 2,3 e GS 2,5.....	49

Figura 22 – Módulo de Perda x Temperatura das amostras de AC com GS 2,3 e GS 2,5.....	50
Figura 23 –Tan Delta x Temperatura das amostras de AC com GS 2,3 e GS 2,5.....	51
Figura 24 – Recipientes Utilizados para Compostagem.....	52
Figura 25 –Média da perda de massa do AC com GS 2,5 ao longo do tempo de biodegradação.....	53
Figura 26 – Difratoograma das amostras de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	54
Figura 27 – Curva de DSC das amostras de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	56
Figura 28 – Curvas típicas do ensaio de tensão das amostras biodegradadas de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	58
Figura 29 – Módulo de elasticidade das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	59
Figura 30 – Curva típica do módulo de armazenamento (Mpa) x Temperatura (°C) das amostras biodegradadas de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	61
Figura 31 – Módulo de armazenamento em 200°C das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	62
Figura 32 – Curva típica do módulo de perda (Mpa) x Temperatura (°C) das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	63
Figura 33 – Módulo de perda em 200°C das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	64
Figura 34 – Curva típica Tan Delta x Temperatura das amostras de AC nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	65
Figura 35 – Tan Delta x temperatura das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	66
Figura 36 – Espectros de FTIR das amostras de AC com 0 dias, 2 meses, 4 meses e 6 meses de biodegradação.....	68
Figura 37 – Curva típica do módulo de perda (Mpa) x Temperatura (°C) das amostras de AC com GS 2,3, antes e depois da biodegradação.....	70
Figura 38 – Curva típica do módulo de armazenamento (MPa) x Temperatura (°C) das amostras de AC com GS 2,3, antes e depois da biodegradação.....	71

Figura 39 – Curva típica de Tan delta (Mpa) x Temperatura (°C) das amostras de AC com GS 2,3, antes e depois da biodegradação.....	72
Figura 40 – Curva típica de Tensão (Mpa) x Deformação (%) das amostras de AC com GS 2,3, antes e depois da biodegradação.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tempo de Reação por Grau de Substituição.....	34
Tabela 2 – Tempo de Reação e Grau de Substituição obtidos por hidrólise homogênea obtidos de dados da literatura.....	34
Tabela 3 – Principais bandas características observadas nos espectros de FTIR da FIG. 11.....	36
Tabela 4 – Bandas características observadas nos espectros de FTIR da FIG.14...	39
Tabela 5 – Índice de cristalinidade dos acetatos de celulose com diferentes graus de substituição.....	44
Tabela 6 – Resultados Obtidos pela Análise de DSC para as amostras de AC e desacetiladas.....	46
Tabela 7 – Índice de cristalinidade das amostras de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	55
Tabela 8 – Resultados Obtidos pela Análise de DSC das amostras de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	57
Tabela 9 – Módulo de elasticidade das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	59
Tabela 10 – Valores do E' em 40°C e 200°C das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	61
Tabela 11 – Valores do E'' em 40°C e 200°C das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	63
Tabela 12 – Valores de Tg para as amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.....	65
Tabela 13 – Valores obtidos pela análise de tensão e térmico dinâmico-mecânica do acetato de celulose com GS 2,3.....	69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVOS GERAIS	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	17
3.1.1 Celulose	19
3.2 ACETATO DE CELULOSE.....	21
3.2.1 Grau de Substituição – GS	23
3.3 BIODEGRADAÇÃO POLIMÉRICA.....	24
4 METODOLOGIA	27
4.1 MATERIAIS.....	27
4.2 MÉTODOS.....	27
4.2.1 Desacetilação do Acetato de Celulose	27
4.2.1.1 Reação Heterogênea.....	27
4.2.1.2 Reação Homogênea.....	28
4.2.1.3 Determinação do Grau de Substituição.....	28
4.2.1.4 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier: FTIR.....	29
4.2.1.5 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC.....	29
4.2.1.6 Caracterização por Difração de Raio-X: DRX.....	29
4.2.1.7 Caracterização por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica: DMA.....	30
4.2.2 Biodegradação em Solo Simulado	31
4.2.2.1 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica: DMA.....	31
4.2.2.2 Análise de Tensão por DMA.....	31
4.2.2.3 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC.....	32
4.2.2.4 Caracterização por Difração de Raio-X: DRX	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 DESACETILAÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE.....	33
5.1.1 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier: FTIR	37
5.1.2 Cinética da Reação	39

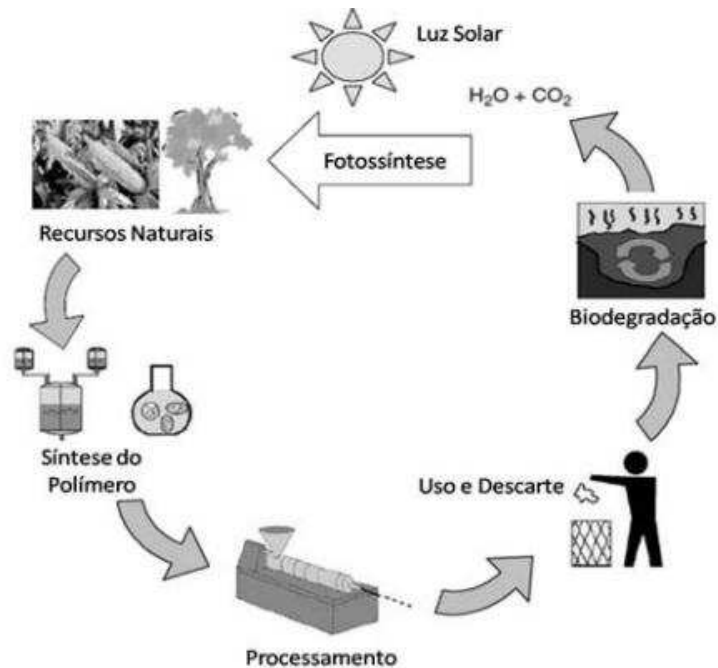
5.1.3 Caracterização por Difração de Raio-x: DRX.....	41
5.1.4 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC.....	44
5.1.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica: DMA.....	47
5.2 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO SIMULADO	52
5.2.1 Perda de massa	53
5.2.2 Caracterização por Difração de Raio-X: DRX	54
5.2.3 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC	56
5.2.4 DMA.....	57
5.2.5.1 Ensaio de Tensão	57
5.2.5.2 Ensaio Térmico Dinâmico-Mecânico	60
4.2.4 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier: FTIR	67
4.2.5 Biodegradação do acetato de celulose com GS 2,3.....	69
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	74
REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Há uma preocupação ambiental para um desenvolvimento sustentável nos últimos anos. A busca por materiais de fontes renováveis vem aumentando ano após ano na tentativa de substituir matérias primas de fontes não renováveis (GHAREEB *et al.*, 2012). Além da busca por materiais de fontes renováveis, há uma grande procura por materiais que sejam biodegradáveis com durabilidade no uso e biodegradação no descarte (LIN; ANSETH, 2013).

Os chamados polímeros biodegradáveis são aqueles que, quando em presença de microorganismos, sofrem degradação. Esses microorganismos podem ser algas, bactérias e fungos de ocorrência natural em condições favoráveis a biodegradação (CRAWFORD, 2011). Os polímeros biodegradáveis podem ser derivados de fontes naturais renováveis, por exemplo, milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias. Os mais interessantes são os polímeros de fontes renováveis, uma vez que formam um ciclo de vida fechado, como representado na FIG. 1 (BRITO *et al.*, 2011):

FIGURA 1 – Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.



Fonte: BRITO *et al.*, 2011.

Materiais lignocelulósicos são apontados como alternativa para suprir essa demanda de materiais de fontes renováveis por apresentarem baixo custo, serem quimicamente estáveis, atóxicos, ambientalmente amigáveis e modificáveis (LIU *et al.*, 2015).

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, é biodegradável, biocompatível, atóxico, vem de tecnologias limpas e fontes renováveis e o estudo de derivados de celulose apresenta grande interesse (GHAREEB; RADKE, 2013, AZZAOU *et al.*, 2015). O principal derivado da celulose é o acetato de celulose (AC), usado principalmente em membranas, filmes, fibras, filtros, como componente em produtos adesivos e farmacêuticos (GHAREEB *et al.*, 2012). O AC é produzido pela substituição dos grupos hidroxilas presente na celobiose por grupos acetilas. As reações de síntese ocorrem com a mistura de ácido acético e anidrido na presença de ácido sulfúrico como catalisador. Assim, obtêm-se diferentes Graus de Substituição (GS) (BOTARO; SANTOS; OLIVEIRA, 2009).

O GS é o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica. Ele varia de zero para celulose a três para o tri-acetato, afetando a cristalinidade, biodegradabilidade, solubilidade nos materiais. A substituição dos grupos OH da celulose por grupos acetila os tornam mais solúveis com diferentes propriedades térmicas, químicas, físicas e mecânicas. À medida que aumenta o GS o acetato de celulose fica mais solúvel. A celulose (GS = 0) é insolúvel para a maioria dos solventes orgânicos tradicionais mais pode ser dissolvida em soluções específicas contendo solventes altamente polares e sais de lítio, por exemplo (SAMIOS; DART; DAWKINS, 1997).

A reação de desacetilação nada mais é que a reação reversa de acetilação do AC. Os grupos acetilas são substituídos por grupos OH por hidrólise alcalina. À medida que ocorre a reação, menor será o grau de substituição até chegar à desacetilação completa onde o GS é igual a zero (GHAREEB; RADKE, 2013).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Esse trabalho tem por objetivos o estudo da desacetilação do acetato de celulose (AC) em diferentes graus de substituição (GS) e avaliação da biodegradação do mesmo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

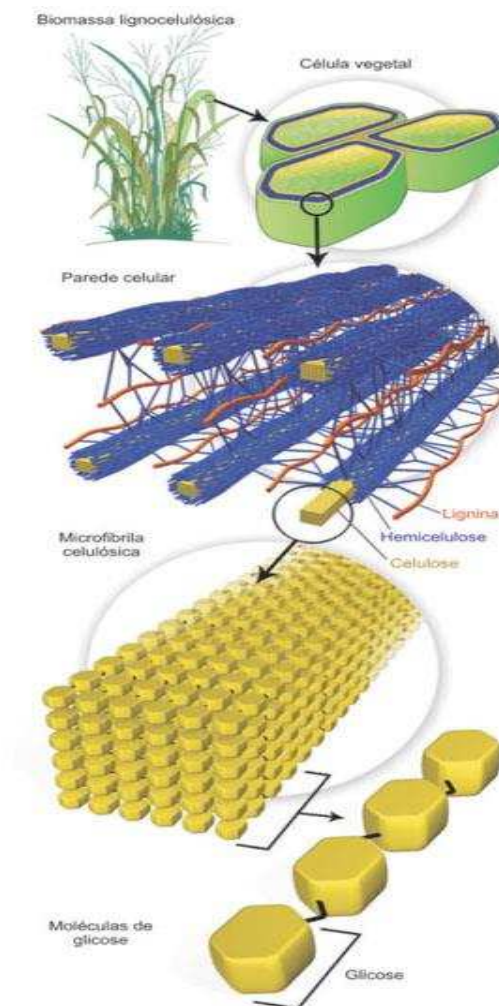
- Desacetilação do AC em diferentes GS por hidrólise básica em reação heterogênea e homogênea.
- Estudo da cinética da reação de desacetilação.
- Caracterização dos AC com diferentes GS pelas técnicas de FTIR, DRX, DSC e DMA.
- Biodegradação do AC com GS 2,5 (comercial) em solo simulado por 6 meses e caracterização por DSC, DRX, DMA e FTIR.
- Biodegradação do AC com GS 2,3 (desacetilado) em solo simulado por 3 meses e caracterização por DMA.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos são os compostos orgânicos mais abundantes na biosfera. A FIG.2 mostra uma representação dos componentes dos materiais lignocelulósicos. Fibras formadas por celulose, hemicelulose e lignina, são constituídos por pequenas porcentagens de extrativos, proteínas, amido, materiais inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros que podem ser extraídos com solventes orgânicos ou até mesmo com água dependendo de sua polaridade e solubilidade (CARDONA; RIOS; PEÑA, 2012).

FIGURA 2 – Estrutura dos Materiais Lignocelulósicos.



FONTE: SANTOS *et al.*, 2012.

Os materiais lignocelulósicos são encontrados na biomassa vegetal, matéria orgânica produzida, tanto nas espécies vegetais, como por seus resíduos (MARTÍNEZ et al., 2005). Sendo o Brasil um país caracterizado pela economia de base agroindustrial, esses materiais são potencialmente importantes pela sua geração de resíduos biodegradáveis (LOPES et al., 2011). O campo de pesquisa para esses materiais é vasto. São empregados em novos materiais para construção civil e arquitetura, biocombustíveis, processos de biodegradação, reforço em compósitos, entre outros (CARASCHI; LEÃO; CHAMMA, 2009).

Os lignocelulósicos podem ser hidrolisados por processos enzimáticos para produzir açúcares monoméricos com rendimentos elevados (MISHRA, 1995). A biodegradação dos materiais lignocelulósicos, além de corresponder a uma importante etapa do ciclo do carbono na natureza, também pode ser aplicada em processos tecnológicos (AGUIAR; FERRAZ, 2011). Na produção de etanol e butanol, a composição dos materiais lignocelulósicos é um fator determinante na viabilidade de processos físico-químicos. De acordo com seu teor de lignina, celulose e hemicelulose são definidas as etapas de pré-tratamento, hidrólise e fermentação (CARDONA; RIOS; PEÑA, 2012).

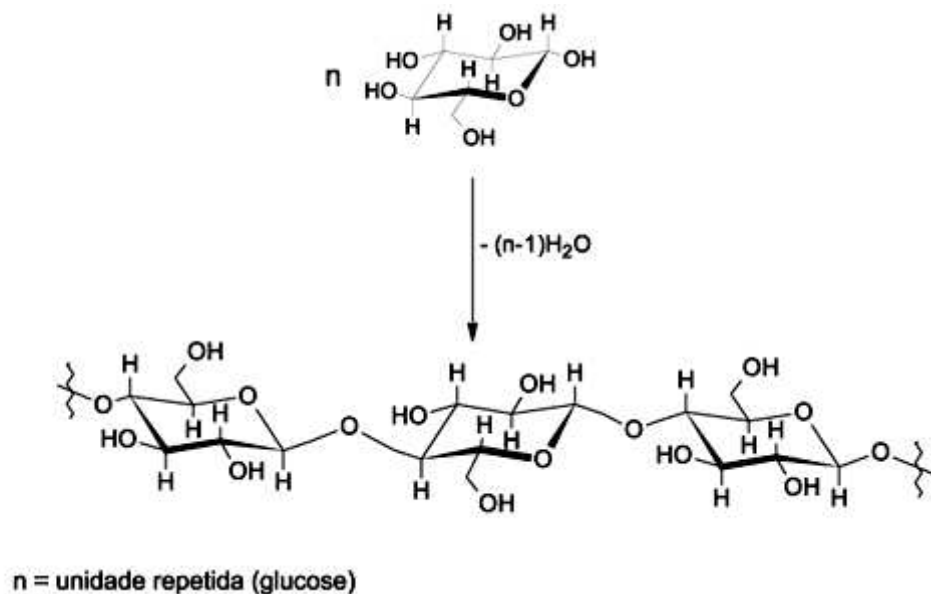
Outra aplicação atual e importante para os materiais lignocelulósicos é o emprego de fibras vegetais como reforço em compósitos, pois apresentam propriedades interessantes para tal emprego: baixo custo, baixa densidade, flexibilidade, origem de fontes renováveis. Por possuírem grupos hidroxilas acessíveis, podem reagir com outros grupos funcionais polares (TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002). A formação desses compósitos tem como um dos principais objetivos favorecer o aumento da resistência mecânica (RODOLFO JR.; JOHN, 2006). Pesquisas onde são usadas fibras vegetais como reforço em compósitos cimentícios têm-se intensificado e o Brasil mostra ter grande potencial para tal produção devido à sua cultura agrícola e aos benefícios socioeconômicos vantajosos para o país. (LOPES et al., 2011).

3.1.1 Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza. É biodegradável, biocompatível, atóxico, vem de tecnologias limpas e fontes renováveis, o que torna de grande interesse o estudo de polímeros derivados de celulose em todo o mundo (AZZAQUI et al., 2015).

A celulose é um dos principais componentes das fibras naturais e é encontrada na parede celular do tecido vegetal. Um polímero natural, a celulose é formada por unidades de D – glicose como representado na FIG. 3. Com elevado grau de polimerização, é formada por longas cadeias lineares, estando presente em todas as fibras naturais. Tem fórmula molecular empírica $(C_6H_{11}O_5)_n$ (THAKUR; THAKUR, 2014).

FIGURA 3 – Formação da cadeia de celulose pela ligação β -D-glucose.



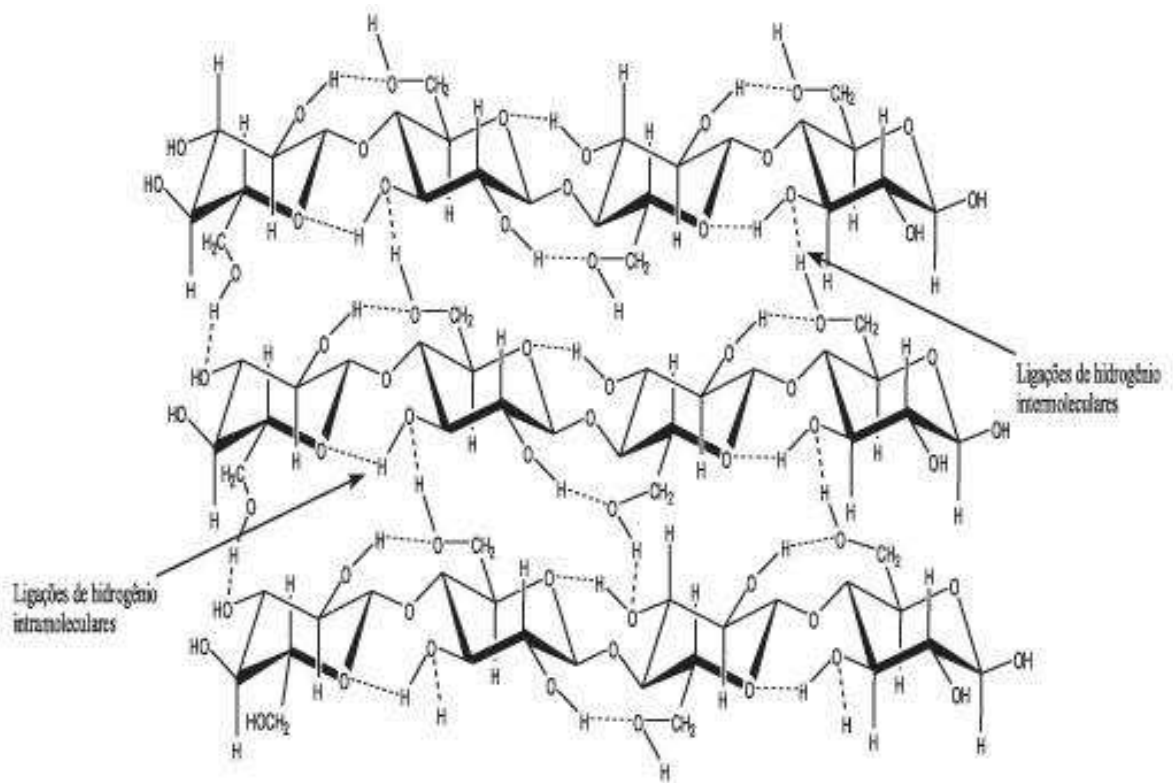
FONTE: MORAIS; DO NASCIMENTO; MELO, 2005.

Por ser um biopolímero de grande abundância na natureza e biodegradável tem sido usado em diversas aplicações (TANG et al., 2015). Uma das maiores aplicações da celulose é na indústria de papel. Esse segmento tem grande relevância na economia brasileira. Em 2012 ele gerou 115 mil empregos diretos (68 mil nas indústrias e 47 mil nas florestas) e 575 mil indiretos. Além disso, pagou R\$2,2 bilhões em impostos e exportou US\$ 5,8 bilhões (SOARES et al., 2013).

Várias aplicações são encontradas nos setores alimentícios e agrícolas com filmes degradáveis, em pesquisas onde a celulose é de origem bacteriana (ALMEIDA et al., 2013). Mesmo sendo um polímero estrutural de todas as plantas, várias bactérias são capazes de produzi-lo (MOHAMMADKAZEMI; AZIN; ASHORI, 2015).

A celulose é um polímero semicristalino, contendo regiões cristalinas e amorfas, sendo a última mais susceptível a reagir com outras moléculas (SALAS et al., 2014). No entanto devido à presença de ligação de hidrogênio intra e intermolecular entre suas cadeias, como representado na FIG. 4, ela se torna insolúvel em solventes comuns (LIU et al., 2015). Para suprir essa insolubilidade, é bastante comum a substituição dos grupos hidroxilas por grupos menos polares para obtenção de derivados (MORGADO et al., 2011).

FIGURA 4 – Representação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.



FONTE: SANTOS et al., 2012.

Os principais derivados de celulose são os acetilados que podem ser produzidos por dois tipos de reação: homogênea e heterogênea através do ácido

acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante, e ácidos sulfúrico e perclórico como catalisadores (CERQUEIRA et al., 2010). O interesse na conversão de celulose em ésteres de celulose se deve ao fato de que isso agrega valor à celulose e melhora suas propriedades aumentando seu ponto de fusão, já que a celulose se decompõe abaixo do seu ponto de fusão, podendo ser fundido e o torna solúvel em solventes orgânicos como acetona (MORGADO et al., 2011).

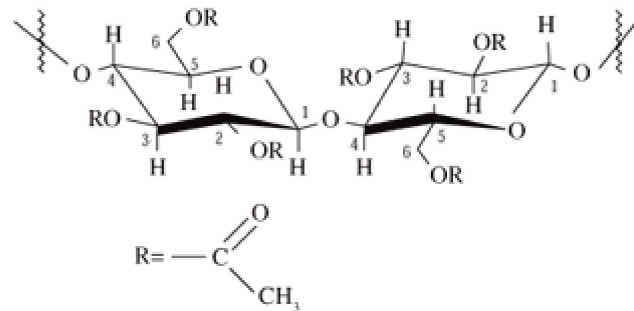
Os ésteres de celulose apresentam propriedades como baixa toxicidade, boa estabilidade, elevada permeação à água, elevada temperatura de transição vítrea (Tg), produção de filmes resistentes, compatibilidade com uma série de agentes ativos e habilidade para a formação de micro e nanopartículas (DA CRUZ et al., 2011).

3.2. ACETATO DE CELULOSE

O principal derivado da celulose é o acetato de celulose (AC) (BRUM et al., 2012), e foi sintetizado pela primeira vez em 1865 por Schutzenberger (MORGADO et al., 2011). É usado principalmente em membranas (processos de separação de hemodiálise, nanofiltração e osmose reversa), filmes (sensores e proteção de filmes ópticos, preparação de filmes de alumina), fibras, filtros (separação de gases), como componente em produtos adesivos e farmacêuticos (matrizes para liberação controlada de fármacos) (SENNA; NOVACK; BOTARO, 2014). A aplicação do AC como matriz para incorporação de polímeros condutores, dispositivos eletrônicos também tem sido estudada (GUTIÉRREZ et al., 2012; CERQUEIRA et al., 2010).

O AC é produzido pela substituição dos grupos hidroxila presentes na celobiose por grupos acetila (SENNA; MENEZES; BOTARO, 2013), FIG. 5. A síntetização ocorre com a mistura de ácido acético e anidrido na presença de ácido sulfúrico como catalisador. Assim, obtêm-se diferentes Graus de Substituição (GS) (RIBEIRO et al., 2014).

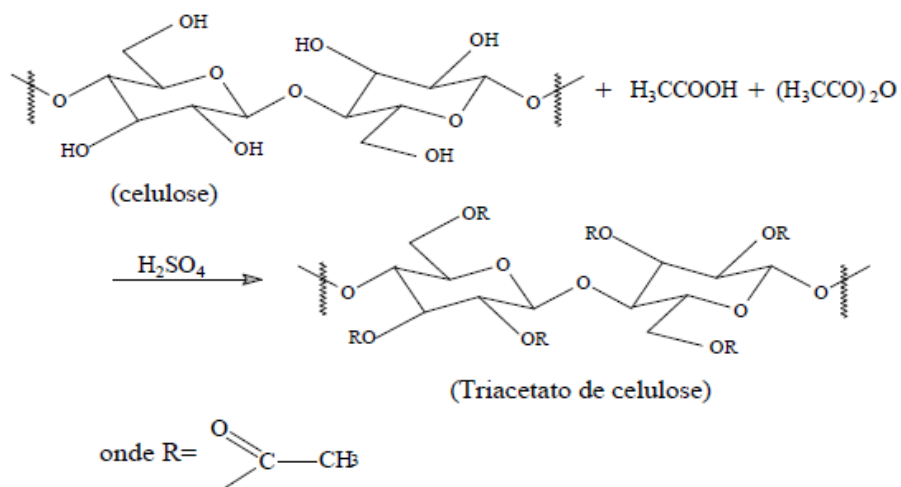
FIGURA 5 – Estrutura do acetato de celulose.



FONTE: CERQUEIRA et al., 2010.

A acetilação pode ocorrer pela reação homogênea ou heterogênea, com uma mistura de ácido acético e anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico ou perclórico como catalisador. A diferença dos dois métodos é a utilização ou não do agente intumescedor, como por exemplo, tolueno. A acetilação heterogênea utiliza o tolueno para manter a estrutura fibrosa da celulose, enquanto na homogênea a celulose é solubilizada. A FIG.6 mostra o esquema da reação de acetilação da celulose (MEIRELES, 2007).

FIGURA 6 – Esquema da reação de acetilação da celulose.



FONTE: MEIRELES, 2007.

Em vários trabalhos o acetato de celulose vem sendo produzido através de

celulose de fontes recicladas, como da palha de feijão (BRUM et al., 2012) e semente de manga (DA CRUZ et al., 2011).

O acetato de celulose tem um grande apelo comercial, pela sua facilidade de processamento a partir de solventes orgânicos e biodegradabilidade dependendo do grau de substituição (DA CRUZ et al., 2011).

3.2.1 Grau de Substituição – GS

O GS é o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica. Ele varia de zero para celulose a três para o triacetato, afetando a cristalinidade, biodegradabilidade, solubilidade nos materiais (CASARANO et al., 2011). A substituição dos grupos OH da celulose por grupos acetila os tornam mais solúveis e com diferentes propriedades térmicas, químicas, físicas e mecânicas (SAMIOS; DART; DAWKINS, 1997).

À medida que aumenta o GS, o acetato de celulose fica mais solúvel em solventes como THF e acetona. A celulose (GS = 0) é insolúvel para a maioria dos solventes (KONO; HASHIMOTO; SHIMIZU, 2015). Um acetato de celulose com GS=1 pode ser solúvel em água, desde que os grupos substituintes estejam proporcionalmente divididos nos três grupos hidroxilas disponíveis para substituição. Já um diacetato de celulose seria solúvel em acetona ou tetrahidrofurano (THF), enquanto um triacetato de celulose seria solúvel em diclorometano e outros solventes clorados (GHAREEB; RADKE, 2013).

Como visto, o GS é um fator que varia de acordo com o processo de obtenção do polímero, sendo adequada para a aplicação específica do mesmo, uma vez que influencia a heterogeneidade química, isto é, a distribuição dos substituintes ao longo das cadeias, bem como a sua correlação com a massa molar. Por isso, é essencial caracterizar estes parâmetros (GHAREEB; RADKE, 2013). Alguns dos métodos utilizados para determinação de GS encontrados na literatura são por titulação, espectroscopia de RMN de H^1 e FTIR (CASARANO et al., 2011). O método utilizado neste trabalho foi o químico por titulação de acordo com a Norma *Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate ASTM D 871-96*.

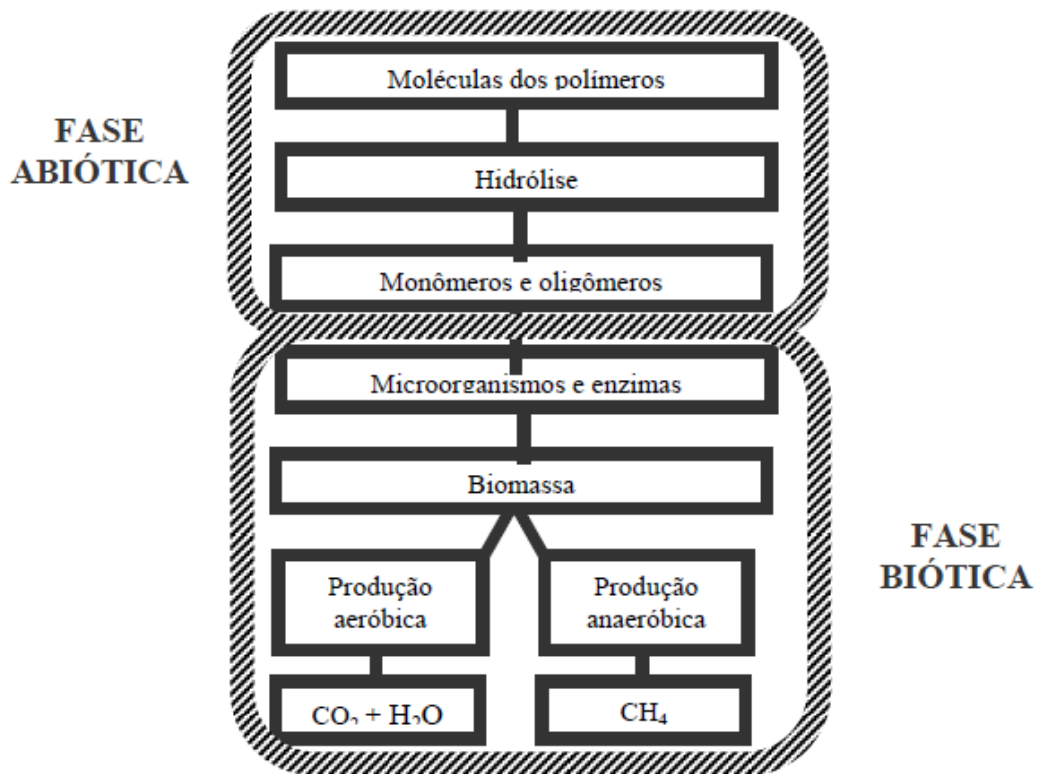
3.3 BIODEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

A utilização de polímeros vem se tornando cada vez mais frequente em vários setores industriais por apresentarem características como: durabilidade, atoxicidade, baixo custo, facilidade para serem moldados, capacidade de serem reciclados e versatilidade de aplicação. A maioria dos polímeros sintéticos convencionais é descartada no meio ambiente e acarretam sérios problemas ambientais, uma vez que são inertes ao ataque imediato de microorganismos (CASARIN et al., 2013). Resíduos como sacos de lixo, filmes agrícolas, embalagens e recipientes alimentares são bastante resistentes ao ataque microbiano (CAMPOS; MARCONATO; FRANCHETTI, 2010).

A partir dessa perspectiva, o uso e pesquisa por polímeros biodegradáveis tem se destacado cada vez mais. Procuram-se materiais com durabilidade no uso e degradabilidade no descarte. Os principais polímeros biodegradáveis são poliésteres baseados nos ácidos hidroxí-carbônicos. Entre eles pode-se mencionar: PHB – poli (hidroxibutirato); PHBV – poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato); PLA – poli (ácido láctico); PCL – poli (ε-caprolactona). Esses polímeros apresentam alto custo e, por vezes, apresentam desempenho inferior aos polímeros tradicionais (FALCONE; AGNELLI; FARIA, 2007). Tais implicações financeiras estimulam a pesquisa de polímeros biodegradáveis com desempenho considerável e baixo custo, como o Acetato de Celulose (SAMIOS; DART; DAWKINS, 1997).

São três os elementos principais do processo de biodegradação de polímeros: organismos, que são os microorganismos presentes que conseguem dar início ao processo de despolimerização; ambiente, como temperatura, sais e umidade; e substrato, a estrutura do polímero que inclui os tipos de ligação química, nível de ramificação, nível de polimerização, distribuição de massa molar, cristalinidade e outros aspectos morfológicos dos polímeros (RUDNIK, 2008; BARDI; ROSA, 2007). Na FIG. 8 é possível observar o esquema genérico da biodegradação:

FIGURA 7 – Esquema genérico da Biodegradação.



FONTE: BARDI; ROSA, 2007.

De forma geral, a biodegradação é definida como a conversão microbiana de um substrato inicial, num ambiente biologicamente ativo em dióxido de carbono (aeróbica), metano (anaeróbica), e outros materiais biológicos. Outra definição é que, para se ter taxa de biodegradação, é necessário a perda de peso em função do tempo (PULS; WILSON; HÖLTER, 2010).

São poucos os trabalhos com estudo da biodegradabilidade do Acetato de Celulose, a maioria deles com blendas de AC com outros polímeros, por exemplo, PLA, PCL e PS. Por ser um polímero derivado da celulose, que é biodegradável, espera-se que o AC tenha biodegradação em presença da celulase, enzima responsável pela quebra da celulose (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; BARDI; ROSA, 2007). No estudo de Samios e colaboradores (1997), conclui-se que o GS do AC é um fator determinante na biodegradação, quanto menor o GS, maior é a biodegradação. Pelo trabalho de Bardi e Rosa (2007) com solo simulado, o AC com GS de 2,5, teve perda de massa pouco significativa.

O AC é um polímero de origem natural, por isso espera-se que seja biodegradável, porém essa conclusão foi conflitante por vários anos. Nas primeiras

avaliações sobre a biodegradabilidade do AC, chegou-se a conclusão que o polímero não é biodegradável devido os testes serem realizados apenas com fungos que degradam celulose. Em alguns trabalhos foi concluído que mesmo com o menor grau de substituição, como um acetil por glicose, foi o suficiente para a resistência à degradação da enzima celulase. Posteriormente, em outros trabalhos, foi descoberto que com a enzima acetil esterase é possível a degradação do AC (ZHENG; YANFUL; BASSI, 2005).

A biodegradação do AC pode ocorrer por várias vias como biológicas, químicas e por foto mecanismos. A celulose é facilmente biodegradada pela enzima celulase, mas o acetato de celulose tem os grupos acetil que dificultam essa biodegradação por parte da celulase. Por isso, devido à presença dos grupos acetil, é preciso a presença de esterases para o primeiro passo de biodegradação. Depois dessa etapa, a cadeia de celulose é biodegradada. Em alguns trabalhos, tem sido avaliada a fotodegradabilidade do AC, que se degrada no comprimento de onda UV menor que 280nm, devido à falta de cromóforos para absorver luz ultravioleta. A fotodegradação do AC pode ser melhorada por meio de adição de dióxido de titânio, que provoca corrosão superficial, aumentando a superfície de contato para a biodegradação (PULS; WILSON; HÖLTER, 2010).

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Para a desacetilação e preparação dos filmes, o acetato de celulose foi fornecido pelo grupo Rhódia Sovay® com grau de substituição de 2,5.

Para a preparar o solo simulado usado na biodegradação, foram usados: esterco equino (23%), terra (23%), areia (23%) e água destilada (31%) todas em % m/m.

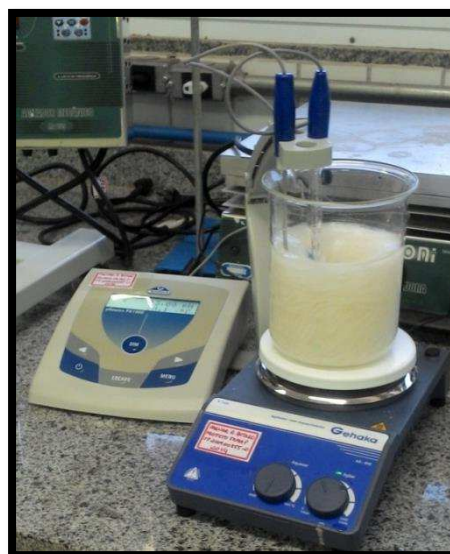
4.2 MÉTODOS

4.2.1 Desacetilação do Acetato de Celulose

4.2.1.1 Reação Heterogênea

Para desacetilar o acetato de celulose (AC) em pellets, colocou-se 15 gramas de AC com grau de substituição (GS) 2,5 em béquer com 300 ml contendo água desmineralizada e 315 ml de NaOH 0,5M, representado na FIG. 9. Fixou-se a temperatura em $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ mantendo agitação constante. Em 10, 15, 25, 60, 90, 120, 180, 240 e 330 minutos foram coletadas amostras de acetato de celulose (AC) com aproximadamente 1 grama para análises e construção da curva de hidrólise.

FIGURA 8 – Arranjo experimental da desacetilação do AC.



4.2.1.2 Reação Homogênea

O AC foi solubilizado em Acetona PA numa proporção de 5% (m/v), 5 gramas de AC para 100 mL de Acetona. Foram adicionados lentamente 300 mL de água desmineralizada e 315 mL de NaOH 0,5M. Fixou-se a temperatura em $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ mantendo agitação constante. A reação teve duração de 60 min. O tempo de 60 minutos foi o escolhido para comparar com a reação heterogênea, uma vez que na reação heterogênea, até o tempo de 60 min, a diferença do GS foi pouca. A reação ocorreu em um único tempo e, por se tratar de um meio homogêneo, não foi possível retirar alíquotas durante o processo de reação, pois o AC estava em solução com os reagentes, o que impossibilitou sua retirada sem interromper a reação, como ocorreu na reação heterogênea. O AC desacetilado foi precipitado em água desmineralizada, lavado, filtrado e seco.

4.2.1.3 Determinação do Grau de Substituição

O AC desacetilado foi colocado em estufa por 1 hora a 80°C , e colocado em um dessecador onde permaneceu em temperatura ambiente. Foi pesado em frasco erlenmeyer aproximadamente 0,500g de AC e em seguida adicionado ao sistema 20 mL de solução etanol/água 75% v/v. Os frascos foram tampados e aquecidos por 30 minutos a 60°C em banho Maria, e em seguida, adicionados 25 mL de solução de NaOH 0,5M, previamente padronizada. O meio reacional foi aquecido novamente por 15 minutos a 60°C e em seguida reagiu por 72h à temperatura ambiente. O excesso de NaOH foi titulado com solução padronizada de HCl 0,5M, utilizando-se fenolftaleína como indicador.

O mesmo procedimento descrito acima foi realizado utilizando-se 0,500g de papel filtro Whatman N°1 finamente dividido e seco em estufa por 1 hora a 50°C no lugar do AC. Esse meio reacional serviu como branco para os cálculos do GS. Segundo a norma *Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate ASTM D 871-96*, o GS foi calculado usando as seguintes equações:

$$\%Acetil = \frac{\{[(V_{NaOH} \times A) - (V_{HCl} \times B)] - [(V'_{NaOH} \times A) - (V'_{HCl} \times B)]\} \times 4,3}{w} \quad (1)$$

$$GS = \frac{3.86 \times (\%Acetil)}{102.4 - (\%Acetil)} \quad (2)$$

Onde *%Acetil* é a porcentagem de grupos acetil na amostra, *A* é a concentração da solução de NaOH em mol/L; *B* é a concentração da solução de HCl em mol/L; *V_{NaOH}* e *V'_{NaOH}* são os volumes (L) da solução de NaOH adicionados nas amostras e no branco, respectivamente, *V_{HCl}* e *V'_{HCl}* são os volumes (L) de HCl adicionados nas amostras e no branco e *w* é a massa da amostra em gramas. Todos os procedimentos foram realizados em duplicata.

4.2.1.4 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier: FTIR

As amostras coletadas durante os ensaios de desacetilação foram analisadas por FTIR, a fim de se verificar o surgimento ou desaparecimento de bandas específicas durante o tempo de reação. As análises foram realizadas através de pastilhas de KBr com 10% em massa de amostra com varredura de 500 a 4000 cm⁻¹.

4.2.1.5 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC

Aproximadamente 10 mg da amostra do AC com GS de 2,5, e AC desacetilado com GS DE 2,2, 2,0, 1,8 e celulose em pó foram aquecidas de 25 a 300°C a 5°C/ min, sob purga de N₂ com fluxo de 50 mL/min. O ensaio foi realizado no Laboratório de Biomateriais, na PUC, campus Sorocaba.

4.2.1.6 Caracterização por Difração de Raio-X: DRX

Foi utilizado o difratômetro a uma velocidade do goniômetro de 2°/min, no intervalo de 7°-70° (2θ) no tubo de ferro. O ensaio foi realizado na Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP. Para determinação do Índice de cristalinidade (*I_c*) foi utilizado o método Ruland-Vonk:

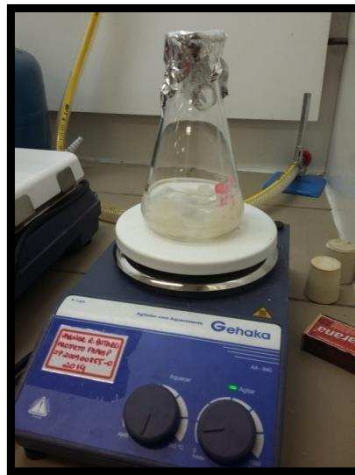
$$I_c = \left(\frac{S_c}{S_t} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde S_c é a área do domínio cristalino e S_t é a área do domínio total.

4.2.1.7 Caracterização por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica: DMA

O AC comercial (GS 2,5) foi solubilizado em THF, representado na FIG. 10, por duas proporções, 10% e 2% (m/v) com intuito de preparar filmes com duas espessuras por *casting*. O filme mais espesso foi usado para análise Térmica Dinâmico-Mecânica e o mais fino em análise de Tensão

FIGURA 9 – Solubilização do AC em THF com agitação.



Foi escolhido o AC desacetilado por 25 min, com GS de 2,3 aproximadamente, para produção das amostras por *casting*, solubilizados em Tetraidrofurano (THF), por ser solúvel em THF e o grau de substituição mais próximo do comercial. Após solubilização, foram adicionados na placa de Petri, tampados e mantidos em temperatura ambiente por aproximadamente quatro dias.

Para caracterizar o comportamento Térmico Dinâmico-Mecânico das amostras de AC comercial e desacetilado foi usado o equipamento DMA (modelo Q 800, TA Instruments), com a garra *Tension film*. Os corpos de prova possuíam dimensões aproximadas (comprimento/largura/espessura) de: 10/7/0,5 mm. Foi aplicada uma frequência 1Hz, pré-carga 0,15N, amplitude de 4000 μ m e uma razão de aquecimento de 3°C.min⁻¹, de 40 a 270°C.

4.2.2 Biodegradação em Solo Simulado

No ensaio de biodegradação, foi utilizado o solo simulado com esterco equino (FECHINE,2013). Foram misturados 23% de esterco, 23% de areia, 23% de terra e 31% de água (BARDI; ROSA, 2007). As amostras dos filmes de AC, com GS 2,5, em triplicata, foram enterradas no solo simulado e armazenadas em local isolado de luz e à temperatura ambiente. Nos tempos de 0 a 6 meses as mostras foram coletadas, lavadas com água desmineralizada, secas e pesadas. Para a caracterização das mesmas foi usado análise de DMA, DSC, DRX e FTIR. Foram dois os tipos de filmes usados, com espessura de 0,1mm para análise de tensão e 0,5mm para análise Térmica Dinâmico-Mecânica. Foi selecionado o AC com GS 2,3 para analisar a influência do GS na biodegradação no tempo de 3 meses de biodegradação.

4.2.2.1 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica: DMA

Para caracterizar o comportamento Térmico Dinâmico-Mecânico das amostras, foi usado o equipamento DMA (modelo Q 800, TA Instruments), com a garra *Tension film*. Os corpos de prova possuíam dimensões aproximadas (comprimento/largura/espessura) de: 10/7/0,5 mm. Foi aplicada uma frequência 1Hz, pré-carga 0,15N, amplitude de 4000 μ m e uma razão de aquecimento de 3°C.min⁻¹, de 40 a 270°C.

4.2.2.2 Análise de Tensão por DMA

Para caracterizar o comportamento mecânico foi utilizado o equipamento DMA (modelo Q 800, TA Instruments), com a garra do tipo *Tension film*. Diferente da análise anterior, essa foi usada para obter o módulo elástico do material. Foi aplicada uma pré-carga de 5,0 N, uma rampa de força de 0,5 N.min⁻¹ até 18N a temperatura ambiente. Os corpos de prova possuíam dimensões aproximadas (comprimento/largura/espessura) de: 10,10/ 7/ 0,1 mm.

4.2.2.3 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC

Aproximadamente 10 mg da amostra do AC com GS de 2,5, e AC desacetilado com GS de 2,2, 2,0, 1,8 e celulose em pó foram aquecidas de 25 a 300°C a 5°C/ min, sob purga de N₂ com fluxo de 50 mL/min. O ensaio foi realizado no Laboratório de Biomateriais, na PUC, campus Sorocaba.

4.2.2.4 Caracterização por Difração de Raio-X: DRX

Foi utilizado o difratômetro a uma velocidade do goniômetro de 2°/min, no intervalo de 7°-70° (2 θ) no tubo de ferro. O ensaio foi realizado na Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP. Para determinação do Índice de cristalinidade (I_c) foi utilizado o método Ruland-Vonk:

$$I_c = \left(\frac{S_c}{S_t} \right) \times 100$$

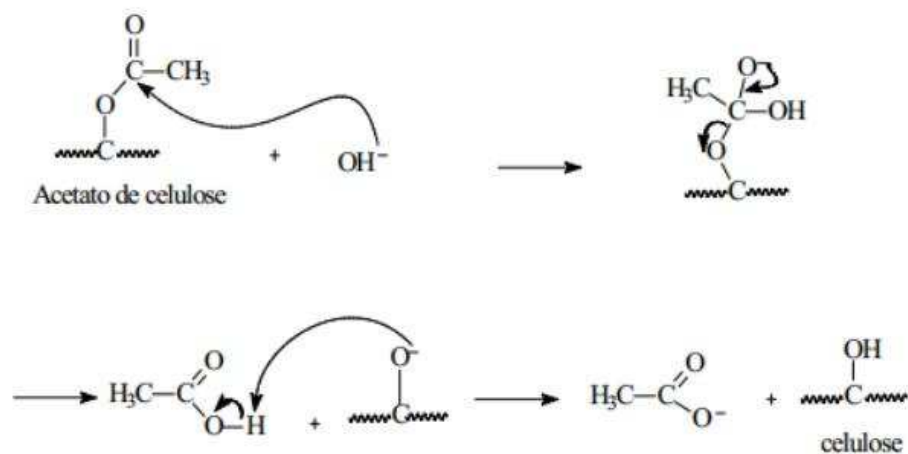
Onde S_c é a área do domínio cristalino e S_t é a área do domínio total.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DESACETILAÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE

A desacetilação do AC foi estudada a fim de avaliar a cinética da reação, a morfologia do polímero e o comportamento térmico em relação aos diferentes GS. Como esperado, foi observado que os grupos carboxilas do acetato de celulose reagiram em meio básico, caracterizando tipicamente uma reação de hidrólise em meio heterogêneo. A temperatura foi controlada para que se mantivesse em aproximadamente 20°C e à medida que a reação de desacetilação foi ocorrendo, o íon hidróxido foi consumido do meio e evidentemente o pH diminuiu, sendo o inicial 13,11 e o final 12,83. A FIG.10 mostra de forma parcial um mecanismo de reação de desacetilação por hidrólise alcalina.

FIGURA 10–Mecanismo parcial de Hidrólise Alcalina de grupos carboxílicos do AC.



FONTE: MEIRELES, 2007.

A reação de um éster, neste caso o acetato de celulose, com uma base forte, NaOH, é chamada de hidrólise alcalina. A reação de desacetilação, ocorre por substituição, primeiramente o íon hidroxila promove um ataque nucleofílico ao átomo de carbono da carbonila do acetato de celulose. Em seguida, um intermediário tetraédrico elimina um íon alcóxido, ocorrendo a transferência de um próton conduzindo ao produto da reação como na FIG. 10. O íon sódio forma um sal orgânico com o íon acetato. Assim, quando o acetato de celulose é hidrolisado com hidróxido de sódio, ocorre a formação de acetato de sódio e celulose.

Para determinação o GS foi usado a Eq.1 e Eq.2. descritas anteriormente. A Tabela 1 seguinte relaciona o GS com o tempo de reação para os experimentos de desacetilação em meio heterogêneo:

TABELA 1 – Tempo de Reação por Grau de Substituição

Tempo/min	0	10	25	60	90	120	180	240	330
GS	2,45	2,42	2,29	1,98	1,48	1,23	0,76	0,65	0,38

No trabalho de Samios e colaboradores (1997), foi realizada a desacetilação do AC com GS 2,5 por hidrólise homogênea com ácido acético como solvente e ácido sulfúrico, como catalisador. Na Tabela 2 estão relacionados os valores de graus de substituição e os tempos de reação encontrados:

TABELA 2 – Tempo de Reação e Grau de Substituição obtidos por hidrólise homogênea obtidos de dados da literatura.

Tempo/min	20	25	30	90	120
GS	2,00	1,7	1,5	1,00	0,7

FONTE: SAMIOS; DART; DAWKINS, 1997 (Adaptado).

Uma observação dos dados da literatura (Tabela 2) mostra que a hidrólise homogênea (Tabela 2) é mais efetiva e que com menores tempos de reação foram obtidos menores valores de GS do que na reação heterogênea realizada nesse trabalho (Tabela 1). Apenas como exemplo, considerando-se o tempo de 25 min, foi obtido AC com GS 1,7 para reações em fase homogênea e 2,29 para os resultados em fase heterogênea obtidos nesse trabalho. Na reação homogênea as cadeias poliméricas estão em solução e possuem maior mobilidade. Dessa forma, maior tendência à ocorrência de choque efetivos e aumento da velocidade da desacetilação.

Para comparar a literatura citada anteriormente e a reação heterogênea, foi realizada uma desacetilação homogênea. A reação teve duração de uma hora e posteriormente foram realizadas análise no FTIR para verificar a banda de carbonila em 1750 cm^{-1} , banda característica dos ésteres de celulose. Usando a Eq.1 e Eq.2, foi determinado o GS de 0,08 para o AC desacetilado em 60 minutos de reação,

ficando, assim, próximo a desacetilação completa, onde, na molécula de AC, os grupos de acetila são substituídos por grupos hidroxilas. Na FIG. 11 é demonstrado o espectro de FTIR da Celulose, AC desacetilado e AC comercial.

FIGURA 11 – Espectro de FTIR da amostra de AC desacetilado por reação homogênea (GS 0,08) comparado com Celulose e AC comercial (GS 2,5).

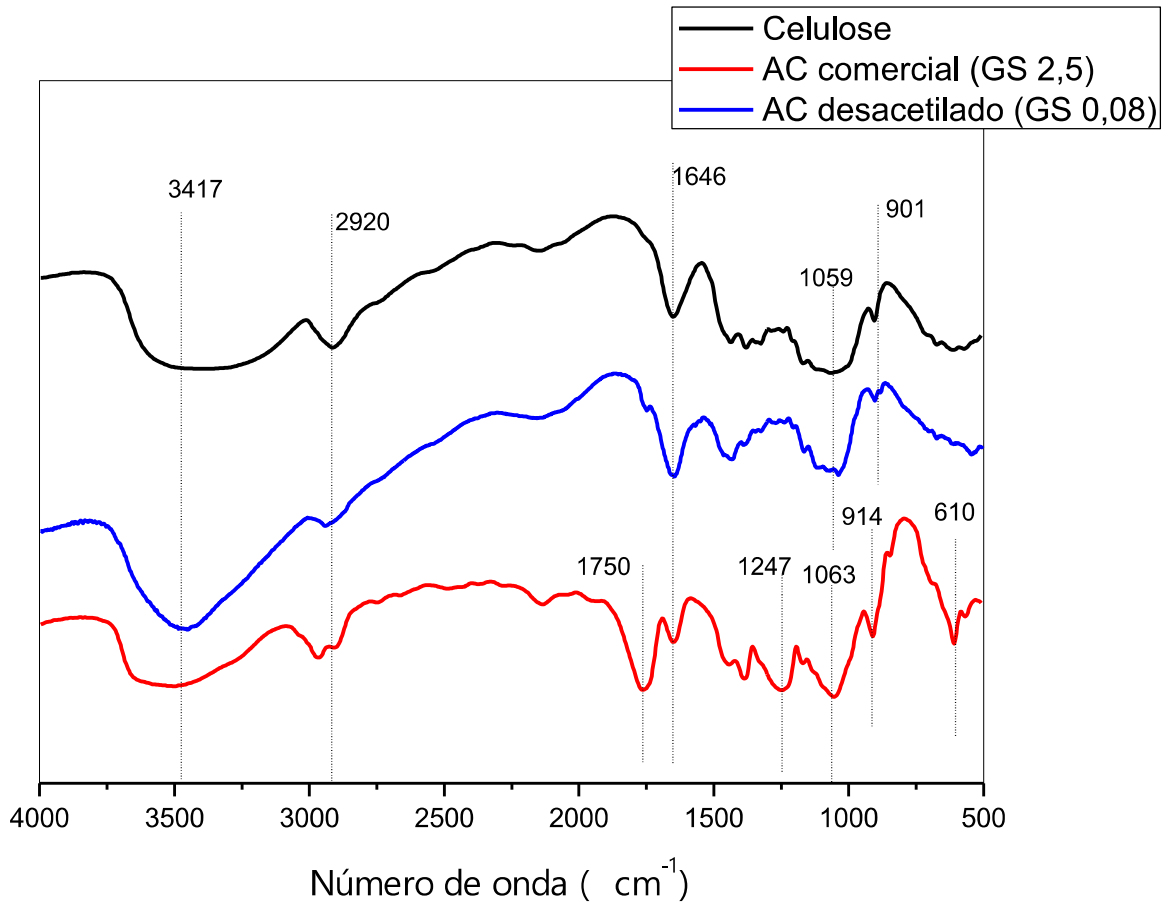


TABELA 3 –Principais bandas características observadas nos espectros de FTIR da FIG. 11 (SILVERSTEIN, 2005).

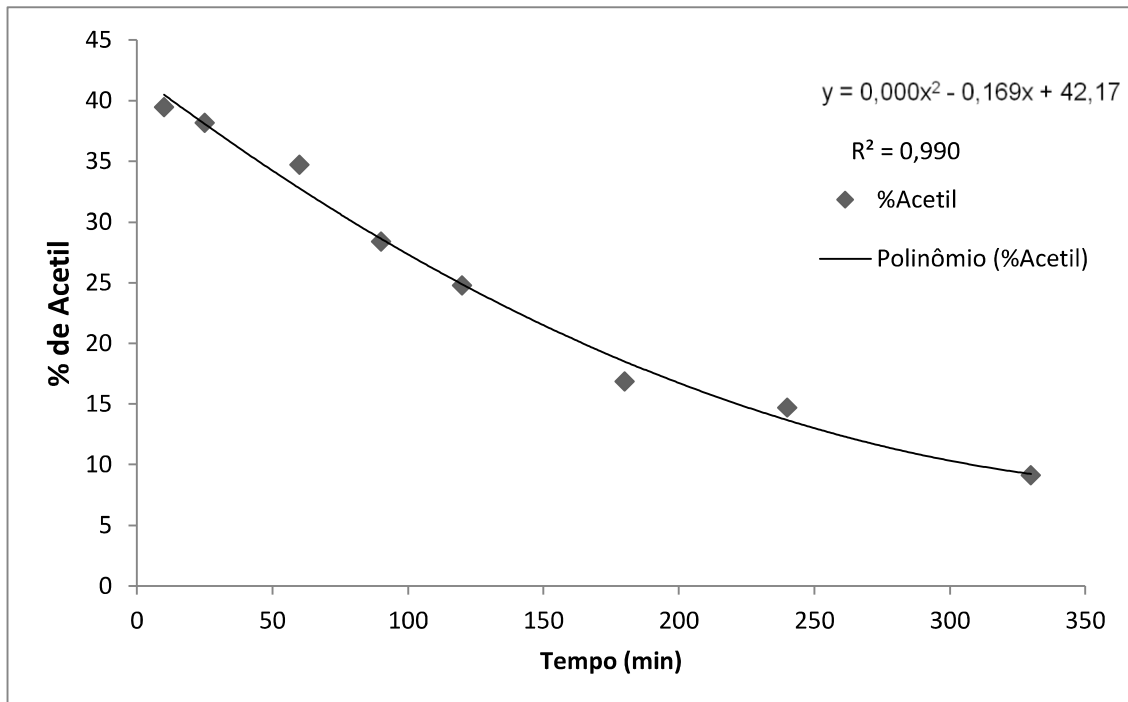
	Atribuições	Número de onda (cm-1)
Acetato de Celulose	Estiramento OH intra e intermolecular	3417
	Estiramento CH3 assimétrico	2920
	Estiramento carbonila de éster	1750
	Deformação - água	1646
	Estiramento C-O - acetato	1247
	Estiramento C-O	1063
	Deformação oscilação CH2	914
	Estiramento da ligação C-O do grupo acetil	610
Acetato de Celulose Desacetilado e Celulose	Estiramento OH intra e intermolecular	3417
	Estiramento CH3 assimétrico	2920
	Deformação - água	1646
	Estiramento de ligação C-O-C de éter	1059
	Estiramento de ligação CCH	901

A Tabela 3 relaciona as principais bandas encontradas nos espectros de FTIR da celulose, AC comercial e AC desacetilado. As bandas encontradas após a desacetilação são praticamente as mesmas da celulose. Pelo espectro de FTIR verifica-se que a banda de estiramento da ligação de carbonila presente no AC desacetilado é praticamente inexistente comparado com o AC comercial. Em uma hora de desacetilação a reação foi mais rápida que a desacetilação heterogênea, isso é explicado pelo fato de que a área de contato é menor nos pellets que no polímero solubilizado. Com a solubilização, as cadeias poliméricas têm maior mobilidade e acessibilidade dos reagentes do que no meio heterogêneo. Quanto menor a superfície de contato, menor o número de moléculas reagindo, com isso, será menor o número de colisões eficazes e, portanto, reduz-se a velocidade da reação. Em uma hora de desacetilação heterogênea o GS foi de 1,98 enquanto na homogênea foi de 0,08 (cerca de 25 vezes menor).

Para verificar a correlação do consumo de grupos acetil em função do tempo, os percentuais desse grupos foram calculados e construiu-se uma curva do percentual de acetil em função do tempo representada na FIG. 12. Observa-se que o fator de correlação $R^2 = 0,99$ para uma equação polinomial de ordem 2 é quase perfeito. Como os grupos acetato vão diminuindo ao longo da reação, à medida que a desacetilação ocorre, fica cada vez mais difícil desacetilar. Por isso temos uma tendência a diminuição da velocidade de desacetilação com o tempo. Isso é explicado pelo próprio princípio da cinética, pois uma diminuição do reagente (no

caso grupos acetilas) durante o tempo leva a uma diminuição da velocidade da reação.

FIGURA 12 – Curva %Acetil por tempo dos acetatos de celulose obtidos pela reação heterogênea.



5.1.1 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier: FTIR

Para caracterizar as amostras com diferentes valores de GS obtidas por desacetilação em função do tempo, as mesmas amostras que foram coletadas para a construção das curvas de hidrólise foram analisadas através da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A FIG. 13 mostra os espectros de FTIR das amostras que foram obtidas após os tempos de 90, 180, 240 e 330 minutos de reação de hidrólise. Em todos os espectros, foram evidenciadas por ampliação as bandas de 1750 cm^{-1} que são referentes às vibrações de estiramento de carbonila (C=O) de éster. Na ampliação dos espectros fica evidente a diminuição das bandas de vibrações de estiramento de carbonila de éster ($\sim 1750\text{ cm}^{-1}$) em função do tempo, mostrando o sucesso das reações de desacetilação. Após 330 minutos de reação, a banda de carbonila teve uma diminuição significativa. Os espectros de AC foram comparados com celulose pura (GS = zero).

FIGURA 13 – Espectros de FTIR das amostras de AC para diferentes tempos de reação de hidrólise com ampliação das bandas de 1750 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento de carbonila (C=O)

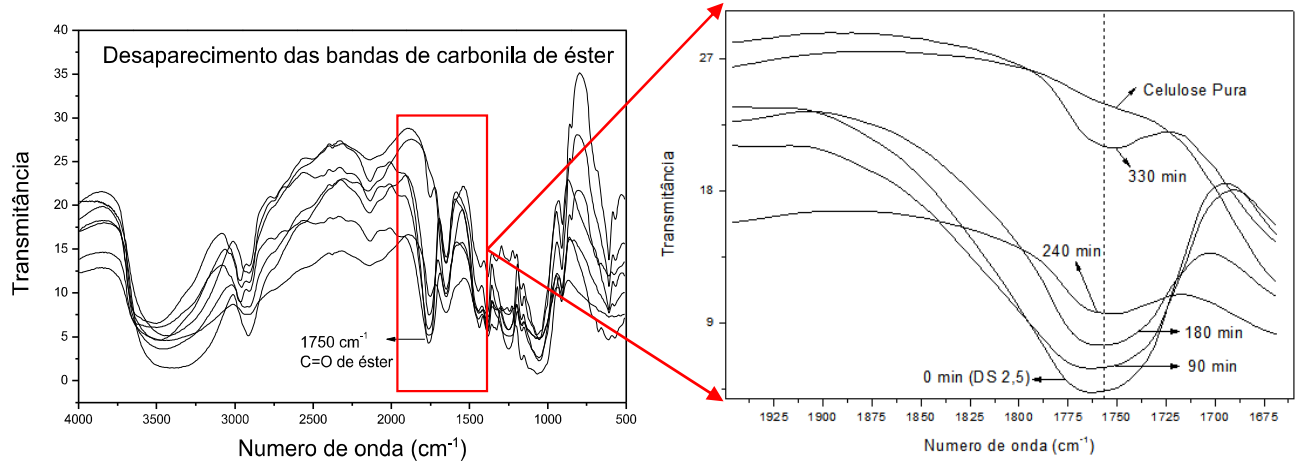
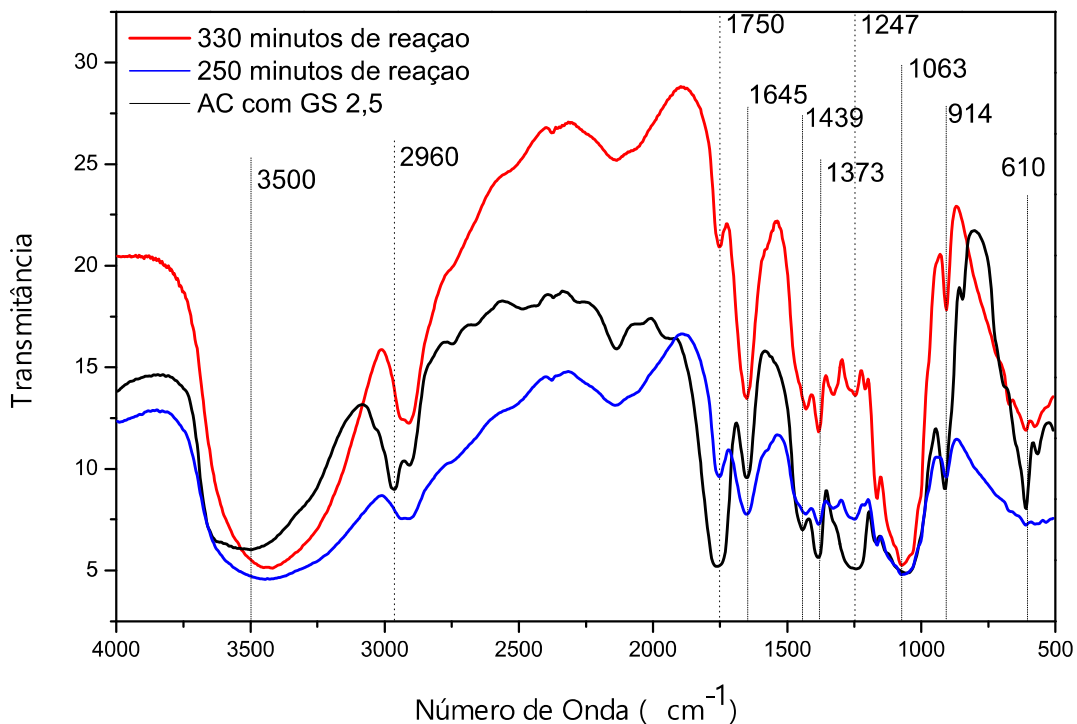


FIGURA 14 – Comparação dos espectros de FTIR do AC com GS 2,5 e após 240 e 330 minutos de reação de hidrólise.



A FIG.14 mostra a comparação dos espectros de FTIR de AC com GS 2,5, celulose pura e com AC após alguns tempos de reação de hidrólise. Através da FIG. 14 é possível chegar à conclusão de que após 330 minutos de hidrólise grande parte dos grupos acetil são hidrolisados, pois a banda localizada em 1750 cm^{-1} , referente

às vibrações de estiramento de carbonila (C=O) e vibrações de estiramentos assimétricos acoplados de ligações C-C(=O)-O e O-C-C em éster, diminuem, como comparado na FIG.14. A Tabela 4 relaciona as bandas observadas nos espectros da FIG. 15:

TABELA 4 –Bandas características observadas nos espectros de FTIR da FIG. 14 (SILVERSTEIN, 2005).

Atribuições	Número de onda (cm-1)
Estiramento OH intra e intermolecular (celulose)	3500
Estiramento CH ₃ assimétrico	2960
Estiramento carbonila de éster	1750
Deformação - água	1645
Deformação CH ₂ assimétrico	1439
Deformação CH ₃ assimétrico	1373
Estiramento C-O - acetato	1247
Estiramento C-O	1063
Deformação oscilação CH ₂	914
Estiramento da ligação C-O do grupo acetil	610

5.1.2 Cinética da Reação

A cinética química é o estudo das velocidades e mecanismos das reações químicas, sendo a velocidade de uma reação a variação de uma substância por unidade de tempo. A partir do estudo da reação de desacetilação do acetato de celulose, foi proposto o estudo cinético pelo método de análise integral. O estudo cinético normalmente é realizado a partir de dados experimentais coletados durante a reação química. O objetivo foi determinar a ordem da reação. Saber a ordem da reação é importante, uma vez que as leis da velocidade nos ajudam a desenvolver mecanismos de reação, formação e quebra de ligações que ocorrem durante a conversão dos reagentes em produtos (KOTZ,2007).

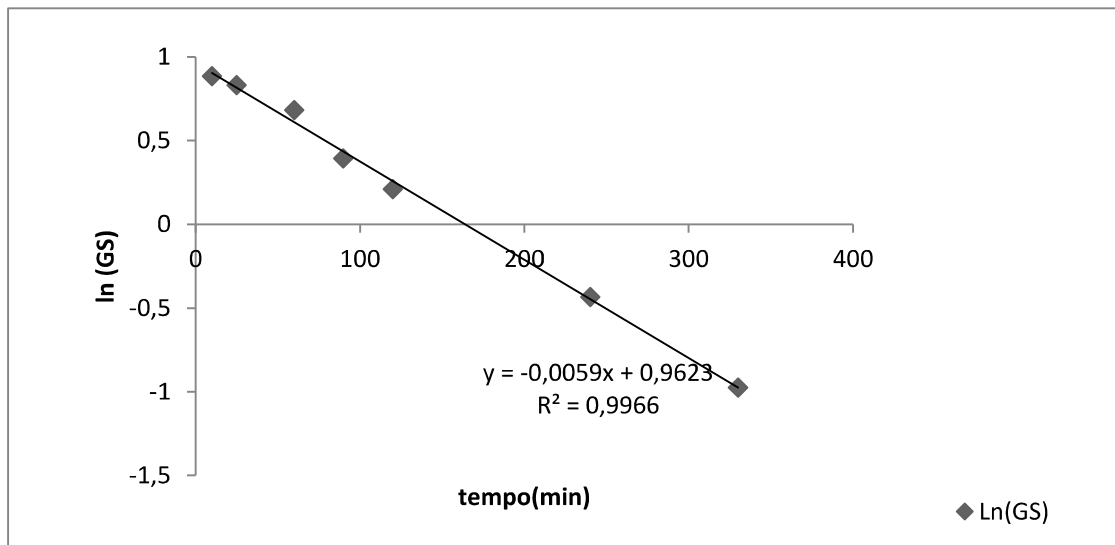
No método de análise integral é selecionado um suposto modelo cinético e sua correspondente equação de velocidade integrada. Esse método foi selecionado por ser mais utilizado e ter uso simples. Para determinar a equação de velocidade da reação seria necessário um método mais complexo, porém aqui será avaliada apenas a ordem da reação.

A FIG. 15 abaixo mostra o tratamento de dados considerando-se a equação cinética de ordem 1 integrada:

$$\ln(C_t) = \ln(C_0) - Kt \quad (4)$$

Pode ser observado que existe uma excelente correlação, com R^2 próximo a 0,99, o que pode ser considerado como uma reta quase perfeita. Esse fato indica fortemente que a desacetilação do AC segue uma reação cinética de ordem 1.

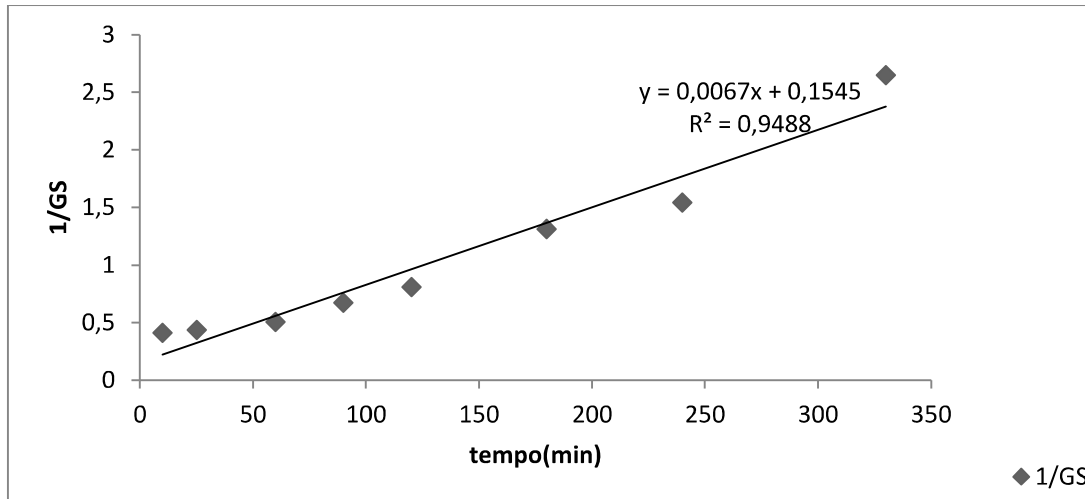
FIGURA 15 – Curva de velocidade de reação de desacetilação heterogênea – Ordem 1.



Já o tratamento dos dados, considerando-se a equação cinética integrada de ordem 2, mostra que não existe correlação em relação ao comportamento linear, indicando que a desacetilação não segue a ordem cinética 2. O fator de correlação R^2 é muito baixo, cerca de 0,95, demonstrado na FIG. 16.

$$1/[A] = 1/[A]_0 + k t \quad (5)$$

FIGURA 16 – Curva de velocidade de reação de desacetilação heterogênea – Ordem 2.

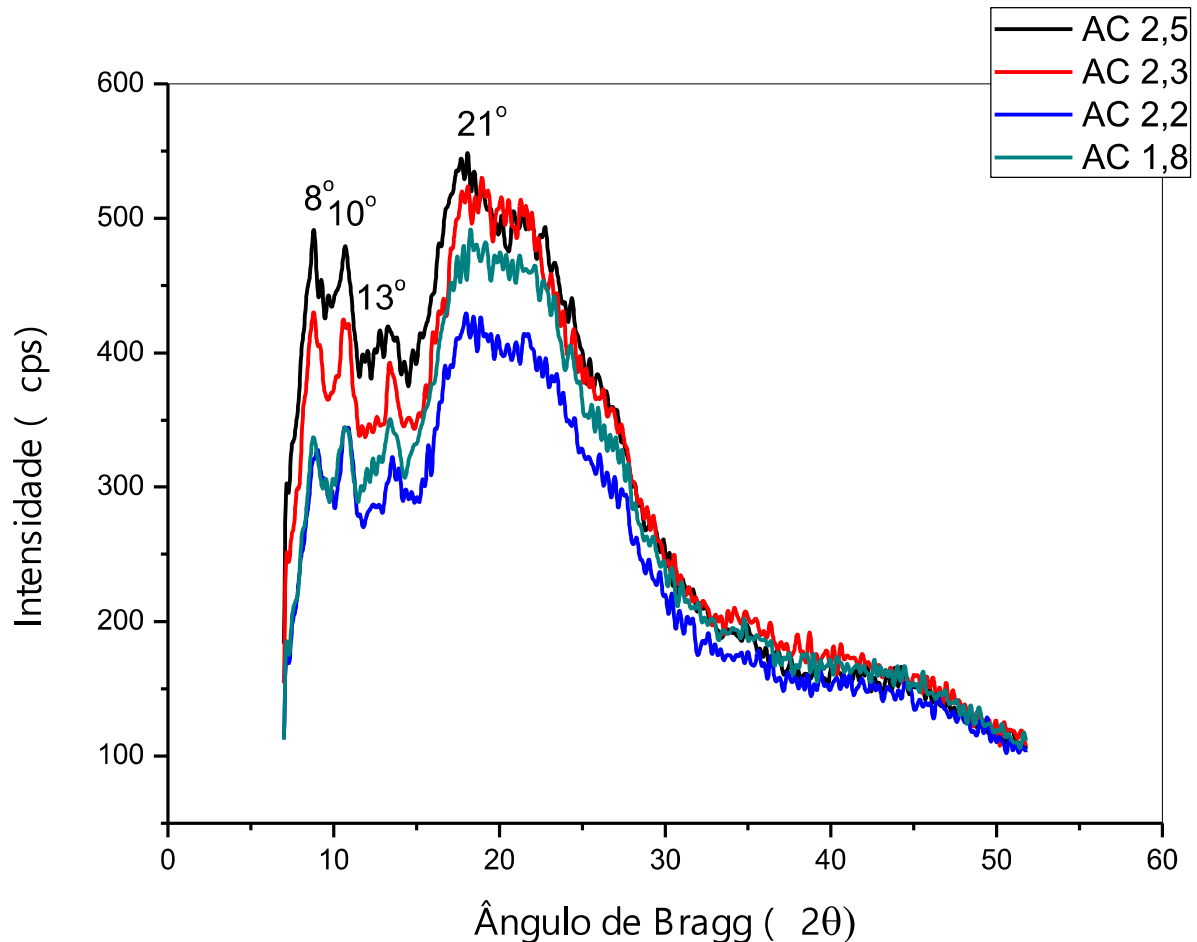


Como apresentado, seguindo o método de análise integral, foi testado a cinética de primeira e segunda ordem, sendo a de primeira a que apresentou melhor correlação com R^2 próximo a 1. Isso era esperado, já que a reação de primeira ordem segue a proporcionalidade da velocidade com a concentração de reagentes. Na curva da velocidade de primeira ordem é possível observar que houve uma redução na velocidade da reação com tempo, ou seja, com a diminuição dos reagentes. Ela é uma reta porque a concentração dos reagentes diminui à medida que a reação se desenvolve.

5.1.3 Caracterização por Difração de Raio-x: DRX

A caracterização por Difração de Raio-X (DRX) foi realizada para avaliar as alterações morfológicas dos acetatos de celulose com diferentes GS, como mudança de cristalinidade. A FIG. 17 apresenta os difratogramas dos acetatos de celulose com GS de 2,5, 2,3, 2,2 e 1,8.

FIGURA 17–Difratograma dos acetatos de celulose com diferentes graus de substituição



Pode-se observar, nos difratogramas das amostras analisadas, que todas as amostras apresentam padrões de difrações semicristalinas com as duas fases, amorfa e cristalina. Para materiais semicristalinos, os difratogramas são apresentados com halo largo próximo a $2\theta = 20^\circ$ conhecido como halo de Van der Waals ou halo amorfo. Esse halo é encontrado em todos os polímeros orgânicos. Também podemos notar um máximo por volta de $2\theta = 10^\circ$, conhecido como halo de baixo (low) Van der Waals. Na literatura esse máximo é correspondente à existência de regiões com agregados de segmentos de cadeias paralelas (CERQUEIRA,2010).

Outro pico importante e característico da semicristalinidade do acetato de celulose é o localizado próximo a $2\theta = 8^\circ$. Esse pico indica a desordem quando a celulose é acetilada. Com a acetilação os grupos acetil adicionados na cadeia de

celulose causam aumento na distância interfibrilar e também a quebra das estruturas microfibrilares. Ele é frequentemente citado como a principal característica de semi-cristalinidade dos derivados de celulose por acetilação. A posição do pico indica a geração de uma desordem em que a celulose foi acetilada. (WAN DAUD; DJUNED, 2015). Os AC com GS mais baixos apresentam uma diminuição de intensidade nesse pico. Observa-se também que, com a diminuição do GS, o halo amorfo próximo a $2\theta = 20^\circ$ tem sua intensidade reduzida.

Segundo CHEN e colaboradores (2016), as difrações cristalinas do acetato de celulose são marcadas pelos picos mais estreitos em aproximadamente $2\theta = 8^\circ$, 10° e 13° , com exceção da amostra de AC com GS 2,5 que em $2\theta = 13^\circ$ apresenta um halo. Podemos observar que com a desacetilação, esse halo foi se estreitando e formando um pico mais expressivo. Com a substituição dos grupos acetil por grupos hidroxila, tem-se o estreitamento dos espaços entre cadeias, aumentando a interação entre as mesmas e conseqüentemente aumentando as fases cristalinas.

A análise de Difração de Raio-x (DRX) tem análise de dados complexa. São três os métodos principais para determinação de índice de cristalinidade (I_c) de um polímero com base nos resultados de DRX (KARIMI; TAHERZADEH, 2016). O principal método é o Segal et al. (1959), que consiste em calcular dividindo a altura de pico (2 0 0) (a interferência máxima; I_{200}) e a altura do mínimo entre os picos (2 0 0) e (1 1 0) (a intensidade a $2\theta = 18^\circ$). Porém esse método é mais usual para determinação do I_c da celulose. Outro método é o de desconvolução, ajuste de curva, do pico para região cristalina e partes amorfas, e usadas as funções Gaussiana, Lorentziana, e Voigt para a desconvoluções. A dificuldade desse método é selecionar os picos adequados, e alguns pesquisades utilizam várias hipóteses para determinação do I_c (CERQUEIRA,2010). O terceiro método é conhecido como Subtração Amorfo ou Ruland-Vonk, esse método é baseado na relação entre a área dos domínios cristalinos com a área total do difratograma, como representado na Eq. 3 (KARIMI; TAHERZADEH, 2016). A Tabela 5 a seguir relaciona a área cristalina, amorfa e total de cada difratogramas dos acetatos de celulose com diferentes GS:

TABELA 5 – Índice de cristalinidade dos acetatos de celulose com diferentes graus de substituição

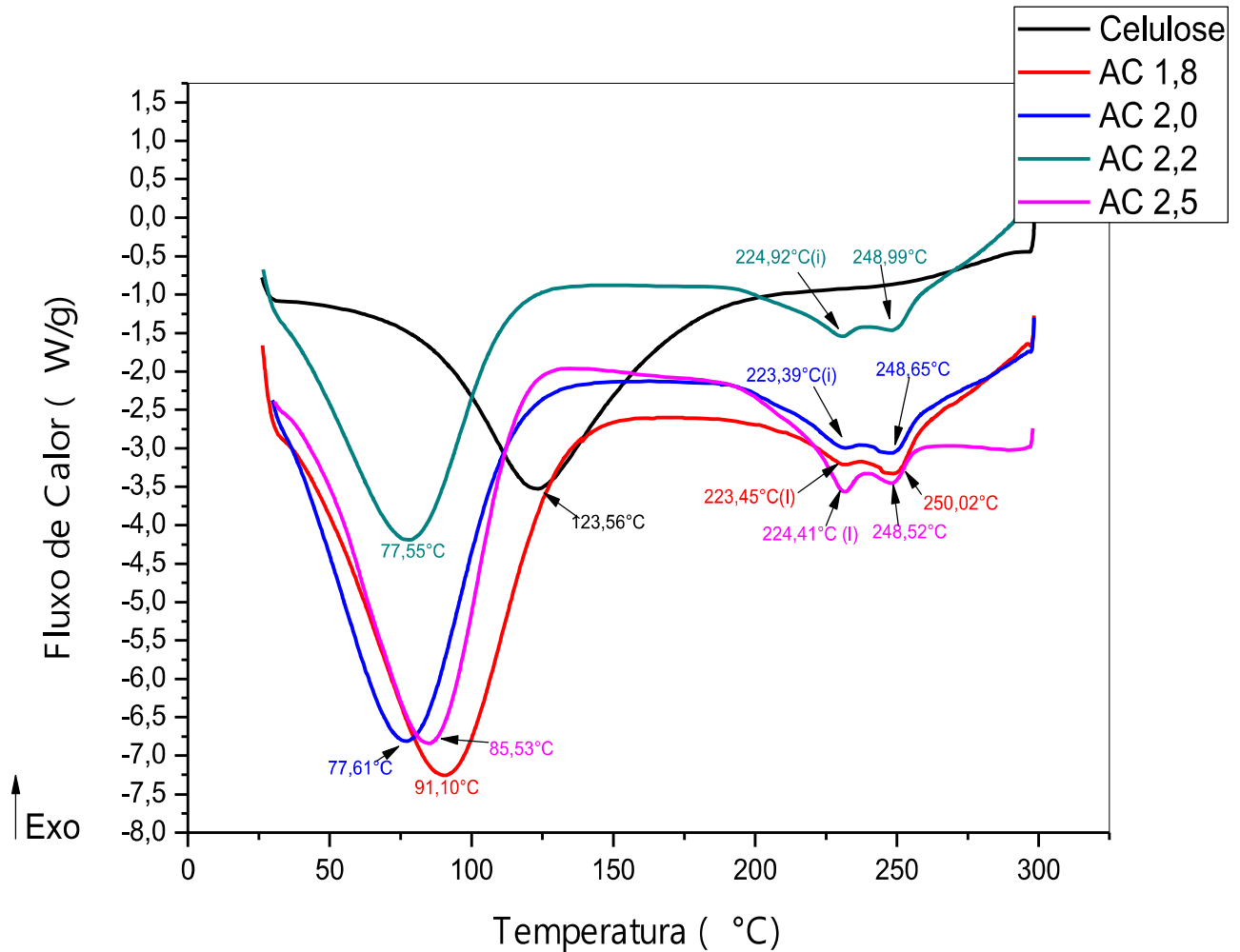
Amostra	Área Cristalina	Área Amorfa	Índice de Cristalinidade
AC GS2,5	446,600	1474,040	23%
AC GS2,3	568,830	1330,580	30%
AC GS2,2	553,470	1228,600	31%
AC GS1,8	629,240	1236,980	34%

Podemos observar que, a medida que o GS é diminuído, o Ic aumenta, sendo 23% no AC mais acetilado e 34% naquele com menos acetilação. Esse aumento na cristalinidade é explicado pela substituição dos grupos acetilas por grupos hidroxilas que possuem volume menor que os grupos acetilas. Isso leva a maior aproximação das cadeias, aumentando as interações intermoleculares e aumentando a cristalinidade. Segundo Canevarolo (2007), para que o polímero se cristalize, é preciso que o mesmo apresente alto nível de organização dos meros em relação a composição e estereoquímica.

5.1.4 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC

Com a curva de % Acetil x tempo dos acetatos de celulose obtidos pela reação heterogênea (FIG. 13) foi determinado o tempo necessário para obtenção de AC com GS de 2,2, 2,0 e 1,8. A desacetilação foi realizada e amostras de AC com diferentes GS foram obtidos. Os mesmos foram ensaiados no DSC para caracterizar o comportamento térmico em relação ao GS. A FIG. 18 mostra o gráfico obtido no ensaio de DSC das amostras Celulose e os AC com GS de 1,8, 2,0, 2,2 e 2,5.

FIGURA 18 – Curva de DSC da celulose e AC com diferentes GS.



As temperaturas no gráfico correspondem ao pico de dessorção, T_g e T_m respectivamente. O primeiro pico endotérmico corresponde a dessorção de água. Isso ocorre devido a umidade residual presente no polímero ou resquícios de solvente de baixo ponto de ebulição. A variação dos valores do pico de dessorção nos polímeros é explicado pelas diferentes capacidades de retenção de água e sua interação polímero-água. Os resultados mostram que a medida que diminui o GS a temperatura de dessorção aumenta, como no AC 1,8 com 91,10°C e a celulose com 123,56°C. As moléculas de água se ligam aos grupos hidroxilas presentes na celulose, no entanto, com a acetilação, eles são substituídos pelos grupos acetato,

deste modo, tornando-os menos eficazes na sua capacidade de retenção de água, resultando num teor de água ligada reduzido (WAN DAUD; DJUNED, 2015).

TABELA 6 – Resultados Obtidos pela Análise de DSC para as amostras de AC e desacetiladas

Resultados do DSC							
Amostra	Tm (°C)	ΔH Fusão (J/g)	Dessorção (°C)	ΔH Dessorção (J/g)	Tg (°C)	Ponto médio Tg (°C)	ΔC_p Tg (J/g °C)
Celulose	–	–	123,560	104,400	–	–	–
AC 1,8	250,020	1,704	91,100	106,000	221,94 - 226,37	223,240	0,065
AC 2,0	248,650	2,428	77,430	108,100	220,10 - 226,74	223,390	0,121
AC 2,2	248,990	1,754	77,610	74,090	219,69 - 228,37	224,910	0,141
AC 2,5	248,520	0,943	85,530	109,000	215,66 - 225,00	224,410	0,315

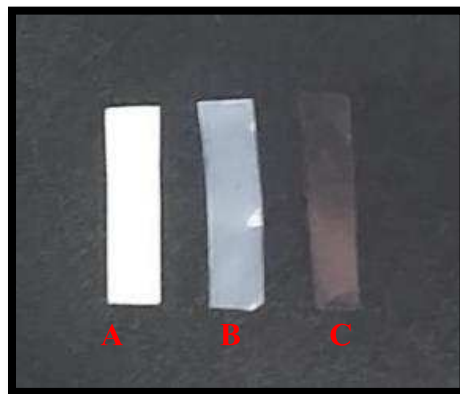
A celulose apresentou apenas um pico endotérmico, por se tratar de um polímero termofixo físico, devido as ligações de hidrogênio, não apresenta Tm – Temperatura de fusão, TABELA 6. A temperatura de fusão dos AC analisados ficaram bem próximos, entre 248° e 250°C. O entalpia de fusão se mostou baixa, entre 0,9 e 2,4 J/g, indicativo da natureza altamente amorfa do acetato de celulose (KENDOULI *et al.*, 2014). Os resultados da análise de DRX corroboram com essa informação, pois foi constatado que os acetatos com maiores GS tem menores índices de cristalinidade.

O segundo pico endotérmico no gráfico corresponde a temperatura de transição vítrea que foi identificada como a temperatura média (I). O método de DSC não é tão eficaz em determinar a Tg quanto o método DMA, onde a Tg é determinada pelo pico máximo de Tan Delta. A transição vítrea é uma faixa de temperatura onde o polímero passa do estado duro para o borrachoso, por isso a dificuldade de se determinar uma temperatura específica. Pelos resultados encontrados observa-se que estão bem próximos em cada amostra de AC com GS diferenciado, entre 223° e 224°C. Pelo método de DMA, que será apresentado posteriormente, foi determinado Tg para o AC 2,5 igual a 200°C enquanto no DSC foi entre 215° e 225°C.

5.1.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica: DMA

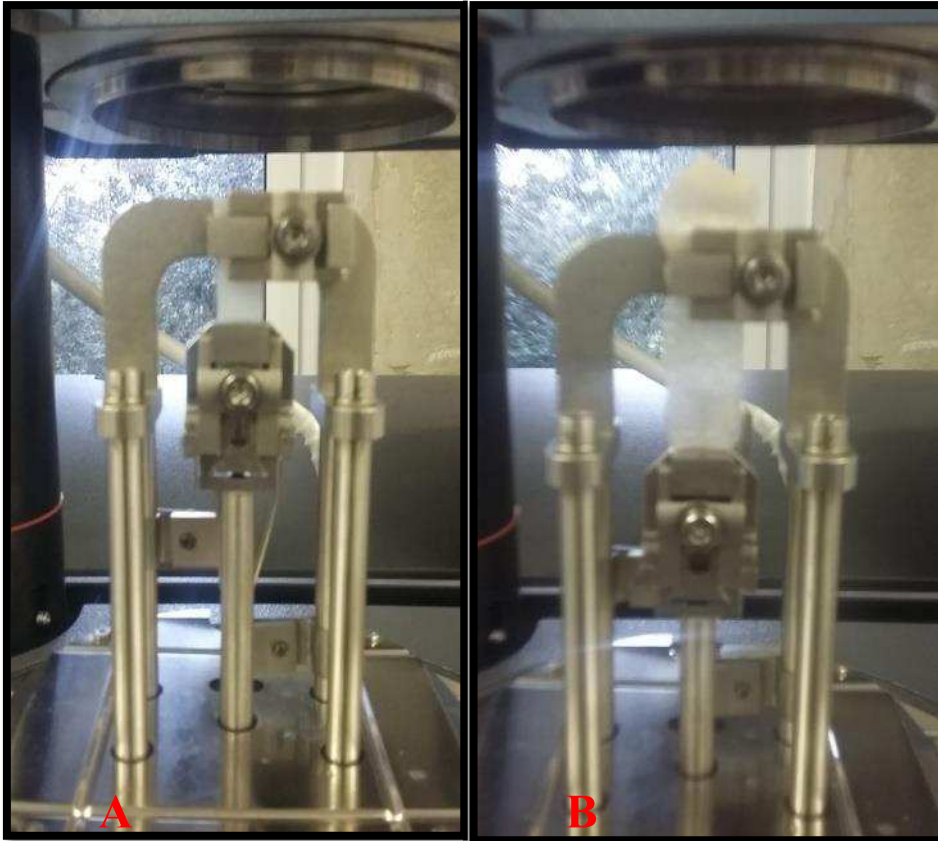
Na FIG. 19 são apresentadas imagens das amostras de Celulose, AC 2,3 e AC 2,5 respectivamente. Conforme é aumentado o GS, o polímero se torna mais amorfo e transparente, uma vez que a acetilação destrói os núcleos cristalinos da celulose, como visto claramente pela imagem do AC 2,5 na FIG.19 B. A celulose é um dos polímeros mais cristalino devido as suas cadeias lineares favorecerem o empacotamento e, assim, a formação de regiões cristalinas. A diminuição dos grupos ésteres favorece o empacotamento das cadeias e a formação de regiões cristalinas, deixando assim o polímero com aspecto opaco como no AC 2,3.

FIGURA 19 – Filme de Celulose (A), AC 2,3 (B) e AC 2,5 (C)



No DMA, as amostras foram simultaneamente submetidas a uma razão de aquecimento, frequência e amplitude idêntica para todas as amostras. A garra utilizada foi a de tensão. Na FIG. 20 é apresentada a amostra na garra antes (A) e depois (B) do ensaio. A amostra de AC, submetida a uma razão de aquecimento com temperatura inicial de 40°C e final de aproximadamente 220°C, amplitude e frequência fixas, levaram ao amolecimento e extensão das cadeias poliméricas aumentando seu volume (FIG. 20 B).

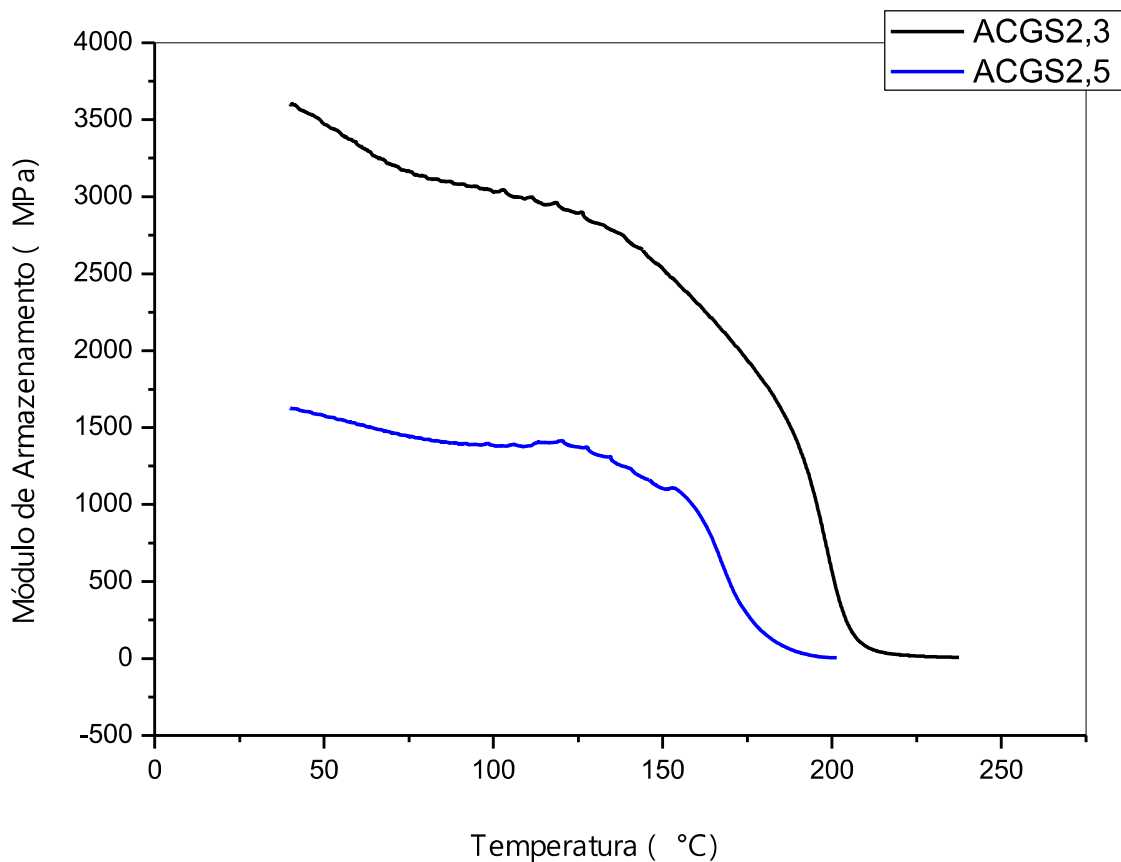
FIGURA 20 –Garra de Tensão Antes do Ensaio (A) e depois do Ensaio (B)



A FIG. 21 apresenta o módulo de armazenamento (E') com a variação da temperatura do AC comercial e do desacetilado (GS 2,3). Com a desacetilação o ACGS2,3 apresentou um E' mais alto. Durante o processo de desacetilação, são substituídos os grupos acetila por hidroxila, sendo que esse fato propicia um melhor empacotamento das cadeias por ligação de hidrogênio, o que é refletido em um material mais rígido, cristalino e opaco. Um fator importante a destacar é que uma pequena variação no GS (de apenas 0,2) pode modificar de forma significativa o comportamento mecânico do material em função da temperatura. Enquanto a amostra comercial já não tem qualquer resistência em temperaturas próximas a 180 °C, apresentado E' por volta de zero, a amostra ligeiramente desacetilada apresenta um módulo bastante significativo nessa temperatura, com valor próximo a 200 MPa. Considerando-se aplicações comerciais dos polímeros de AC, essa informação é extremamente relevante, visto que o Ac com GS de 2,3 ainda apresenta excelentes condições de processamento e resistências superiores ao AC Comercial em todas

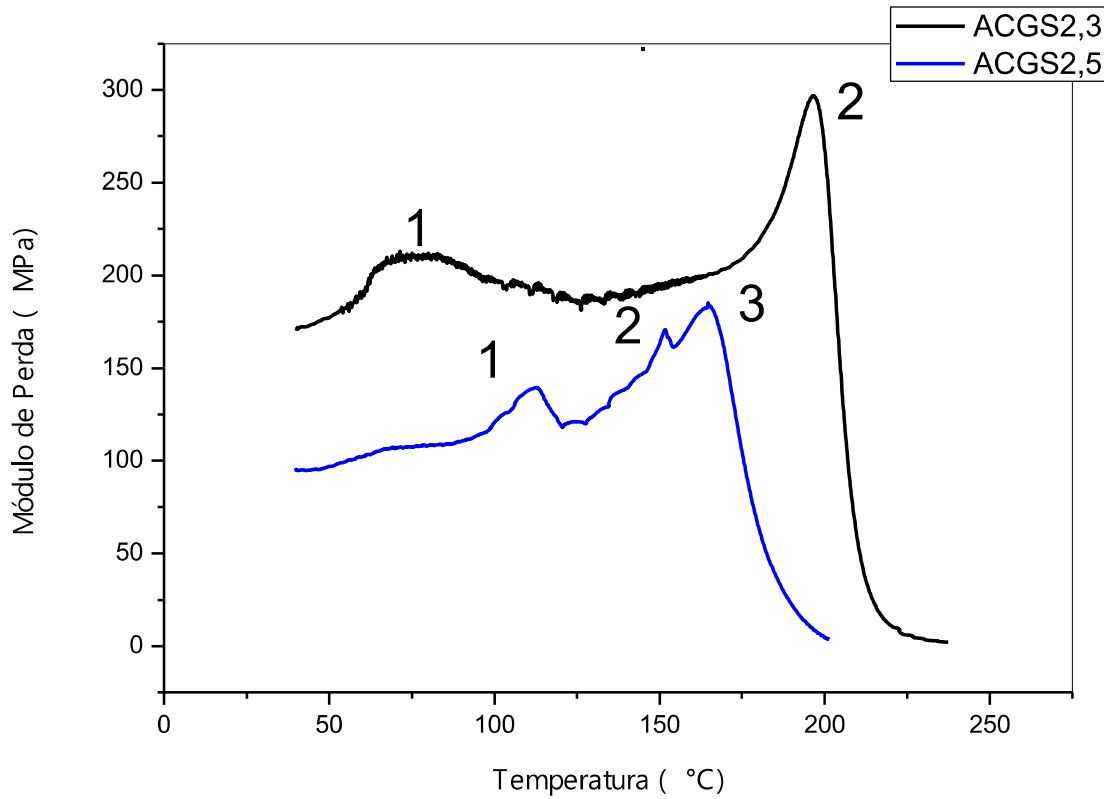
as faixas de temperatura analisadas. Finalmente, esses resultados mostram o grande potencial da técnica de DMA e a sua sensibilidade para análise de polímeros com graus de substituição próximos.

FIGURA 21– Módulo de Armazenamento x Temperatura das amostras de AC com GS 2,3 e GS 2,5.



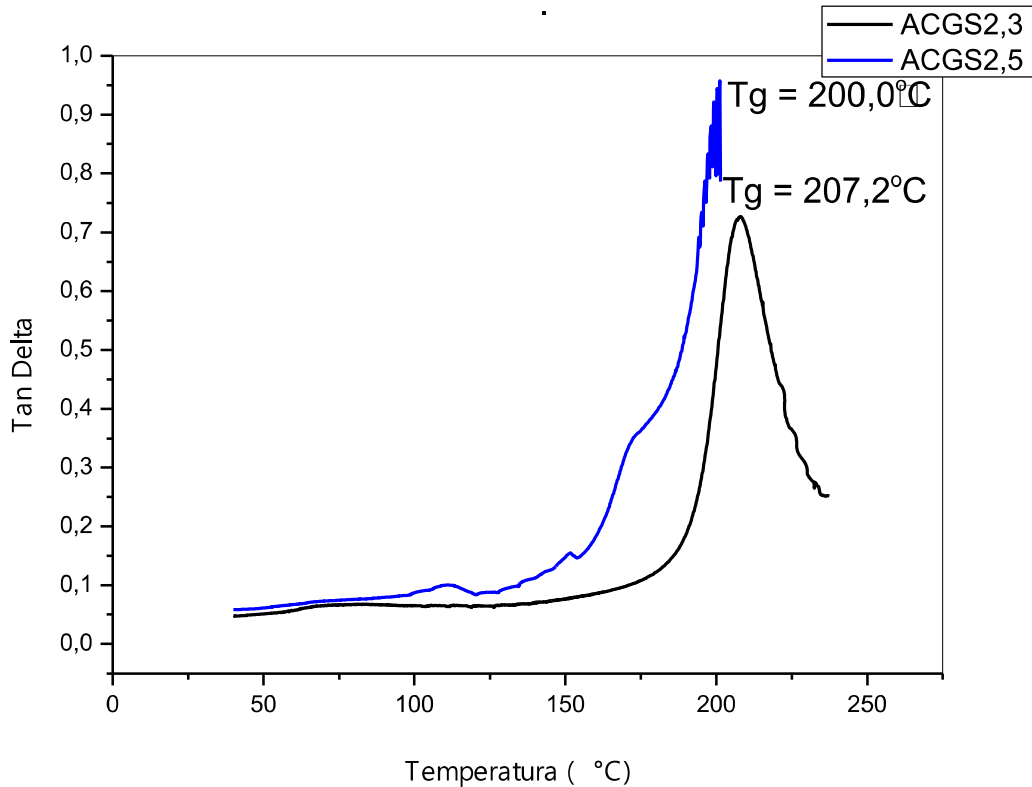
A FIG.22 apresenta o módulo de perda (E'') em função da temperatura. No ACGS2,3 temos menos relaxações secundárias (duas) do que no ACGS2,5 (três aproximadamente). Isso pode ser explicado devido o ACGS2,5 possuir maiores grupos laterais (acetila) que o ACGS2,3 que possui mais OH.

FIGURA 22 – Módulo de Perda x Temperatura das amostras de AC com GS 2,3 e GS 2,5.



A temperatura do pico máximo do tan delta é definida como temperatura de transição vítrea para os ensaios de DMA. Nas amostras de ACGS2,5 o ensaio não chegou até a temperatura programada, porém ainda assim foi possível determinar o pico máximo do tan delta definindo a Tg próxima a 200°C. Como esperado a Tg do ACGS2,3 foi maior (207,2°C), por ser mais cristalino; o que leva a maior rigidez, restringindo a mobilidade das cadeias. Os resultados de Tg obtidos em nossos estudos estão muito próximos aos relatados na literatura. No trabalho de Bao e colaboradores (2015), o pico máximo do tan delta para o AC com GS 2,5 foi de aproximadamente 212°C. Em outros trabalhos encontrados na literatura a Tg do AC com GS 2,5 é encontrado próximo a 200°C (GUTIÉRREZ; DE PAOLI; FELISBERTI, 2014).

FIGURA 23 –Tan Delta x Temperatura das amostras de AC com GS 2,3 e GS 2,5.

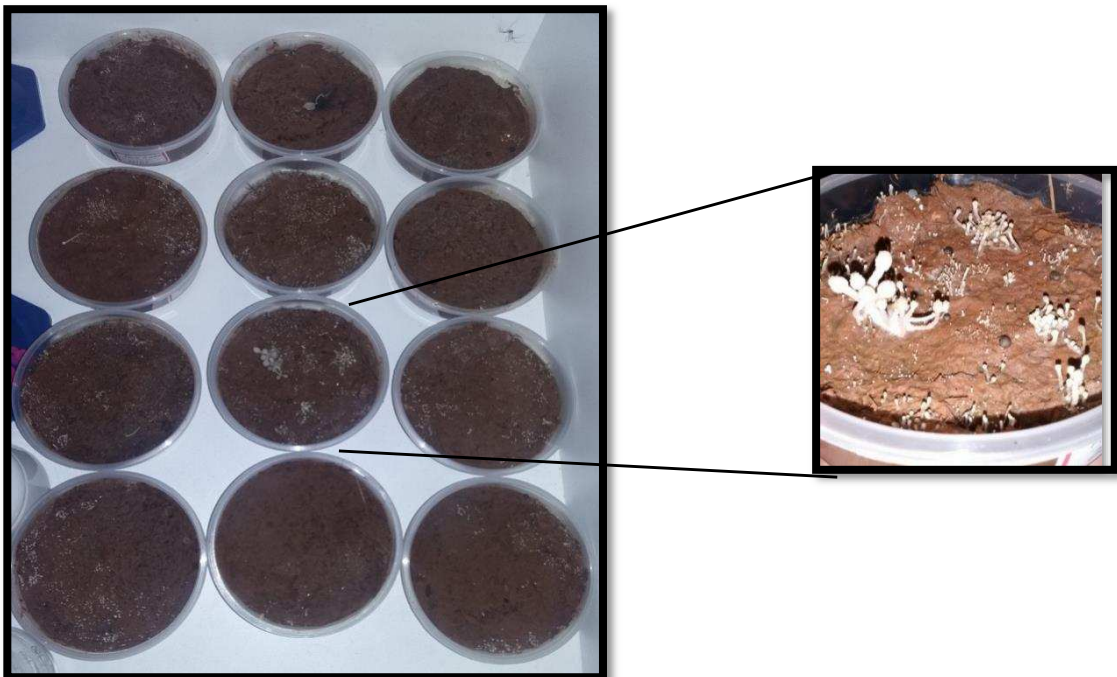


Considerando-se os resultados apresentados nas figuras 21, 22 e 23, pode-se dizer que o AC com grau de substituição 2,3 apresenta vantagens em relação ao AC comercial quando são analisados os módulos elásticos (E') na faixa ampla de temperatura analisada. De forma adicional a sua possível temperatura de processamento ocorreria apenas cerca de 7,0°C acima do AC 2,5 o que não acarretaria mudanças significativas nas energias de processamento em escala comercial.

5.2 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO SIMULADO

O solo simulado foi preparado como descrito no tópico materiais e métodos e mantido em ambiente fechado sem contato com luz natural. As amostras de AC com GS foram enterradas na forma de filmes e a cada mês eram retiradas para avaliar a biodegradabilidade. Toda semana era adicionado um pouco de água desmineralizada com intuito de manter a mesma massa inicial, uma vez que a água vai evaporando gradativamente. A FIG. 24 mostra os recipientes em que as amostras foram enterradas.

FIGURA 24 – Recipientes Utilizados para Compostagem



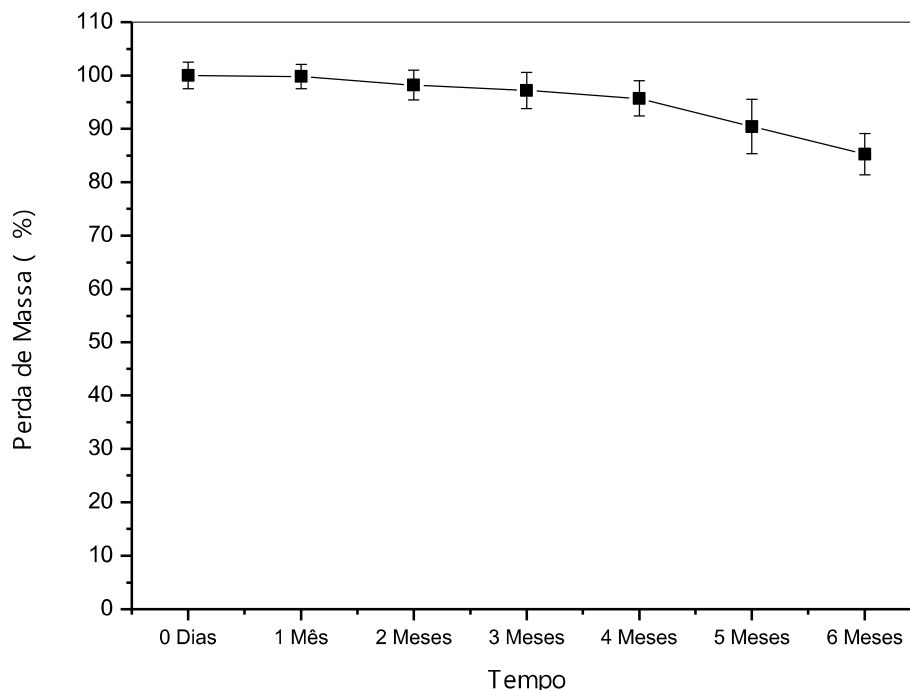
Pode-se observar o crescimento de fungos, o que era esperado por se tratar de matéria orgânica, devido ao esterco adicionado ao meio de compostagem. Esterco de animais herbívoros, como cavalo, apresentam quantidade significativa de microrganismos capazes de produzir celulase, enzima responsável pela hidrólise de materiais celulósicos, uma vez que precisam do mesmo para digestão. A celulase é produzida por uma gama de microrganismos, incluindo bactérias anaeróbicas (*Clostridium*, *Ruminococcus*, etc), aeróbicas (*Cellulomonas*, *Thermobifida*, etc),

actinomicetos (*Streptomyces*), fungos filamentosos (*Trichoderma*, *Bulgaria*, *Helotium*, *Poria*, *Aspergillus*, etc), plantas (*Fragaria*) e animais (moluscos e insetos). A degradação pela enzima celulase é formada por um complexo celulolítico composto por endo- β -1,4-glicanases, celobio-hidrolases e β -glicosidades que atuam em sinergismo (FLORENCIO, 2011).

5.2.1 Perda de massa

Um dos meios para se avaliar a biodegradação é por perda de massa. Esse não é o melhor método, já que pode ocorrer biodegradação sem perda de massa, mas por se tratar de uma metodologia muito aplicada na literatura sobre biodegradação, essa metodologia foi realizada. As cadeias podem ser degradadas sem perda de massa, para isso foi realizada a técnica de DMA, onde se avaliou a biodegradação a partir do comportamento térmico dinâmico-mecânico. Cada amostra foi pesada antes e depois da biodegradação. O gráfico a seguir mostra a média em percentual de massa por tempo de biodegradação para amostra de AC com GS 2,5:

FIGURA 25 – Média da perda de massa do AC com GS 2,5 ao longo do tempo de biodegradação

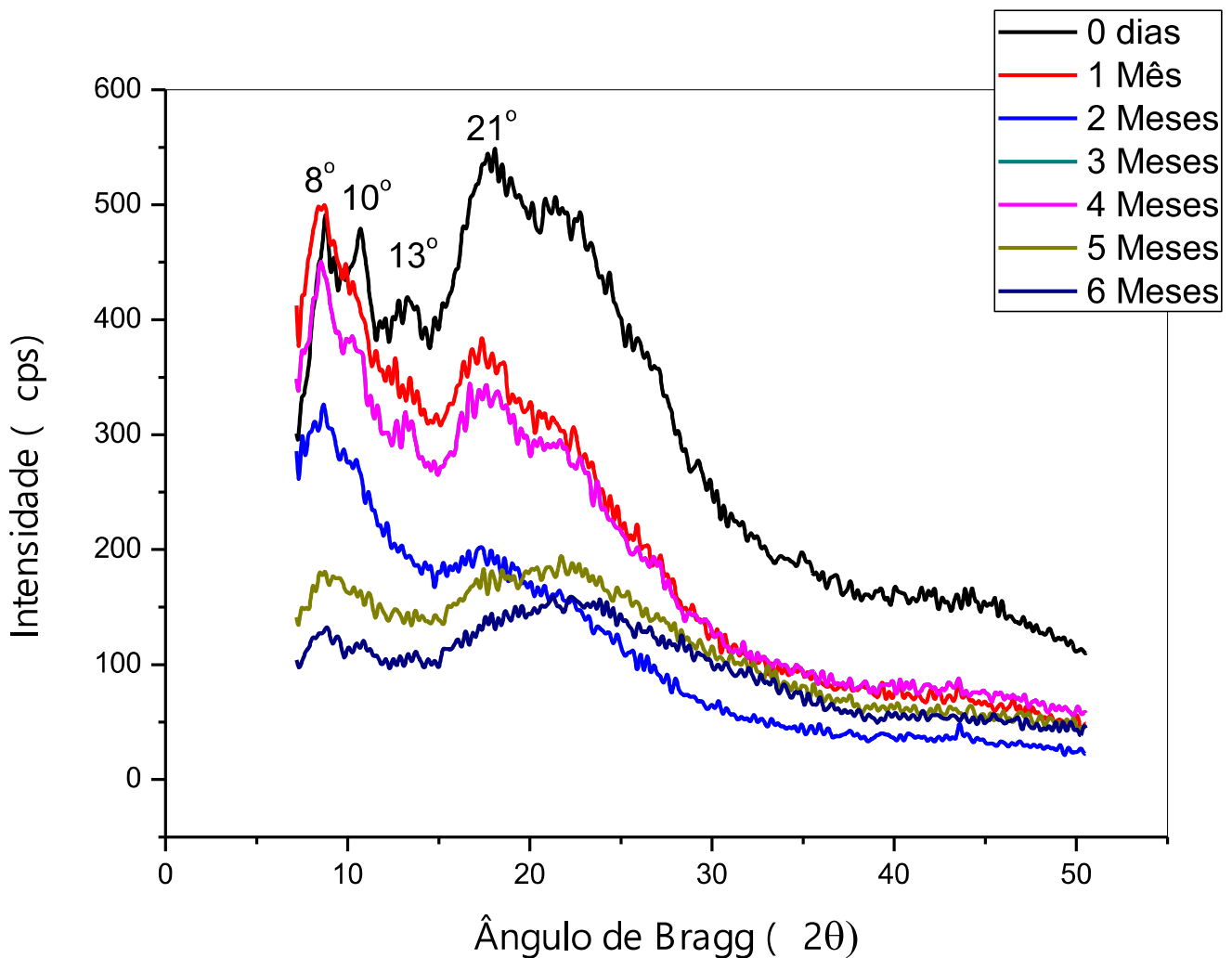


Podemos observar que a perda de massa do AC no período de biodegradação foi pouco significativa. Em um trabalho onde foi avaliada a biodegradação de blendas com AC em solo simulado, chegou-se à conclusão que o AC não tem perda de massa significativa em 8 meses de biodegradação (BARDI; ROSA, 2007).

5.2.2 Caracterização por Difração de Raio-X: DRX

As amostras de AC com GS 2,5, biodegradadas nos tempos de 0 a 6 meses, foram analisadas pela sua morfologia pela técnica de difração de raio-x. Os difratogramas são apresentados na figura a seguir:

FIGURA 26 – Difratograma das amostras de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.



Podemos observar que, à medida que o AC sofreu biodegradação, o seu caráter semicristalino foi reduzido. O halo amorfo e picos cristalinos foram diminuindo. O pico próximo a $2\theta = 13^\circ$ é o primeiro que diminui, comparando o difratograma de todas as amostras, nas amostras de 4, 5 e 6 meses ele já não é mais encontrado. Pode-se observar também que nos primeiros 3 meses o halo amorfo em $2\theta = 20^\circ$, principal nos acetatos, foi diminuído evidenciando o pico cristalino em $2\theta = 8^\circ$.

A Tabela 7 a seguir relaciona o índice de cristalinidade (Ic) das amostras biodegradadas:

TABELA 7 – Índice de cristalinidade das amostras de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.

Amostra	Área Cristalina	Área Amorfa	Índice de Cristalinidade
0 Dias	446,6	1474,0	23%
1 Mês	328,7	515,2	38%
2 Meses	268,8	638,0	34%
3 Meses	281,2	723,1	28%
4 Meses	235,8	758,8	23%
5 Meses	140,0	616,9	19%
6 Meses	1118,0	3809,0	22%

Podemos observar que no primeiro mês de biodegradação, houve um aumento do índice de cristalinidade, passando de 23% para 38%. As regiões amorfas estão mais propensas ao ataque enzimático pela pouca organização que apresentam.

Nos meses seguintes o índice de cristalinidade diminui, chegando em 19% no quinto mês. Como citado anteriormente, no tópico sobre biodegradação polimérica, a celulose é facilmente hidrolisada pela enzima celulase. Essa enzima é produzida por microorganismos presentes nas fezes de animais herbívoros, como cavalo, que foi utilizada para preparação do solo simulado. Espera-se que no substrato tenha enzima celulase, uma vez que foi constatada a presença de fungos (FIG. 24). A diminuição de regiões cristalinas está ligada à presença da enzima celulase que degrada as regiões onde estão presentes as hidroxilas, regiões de maior organização (FECHINE,2013).

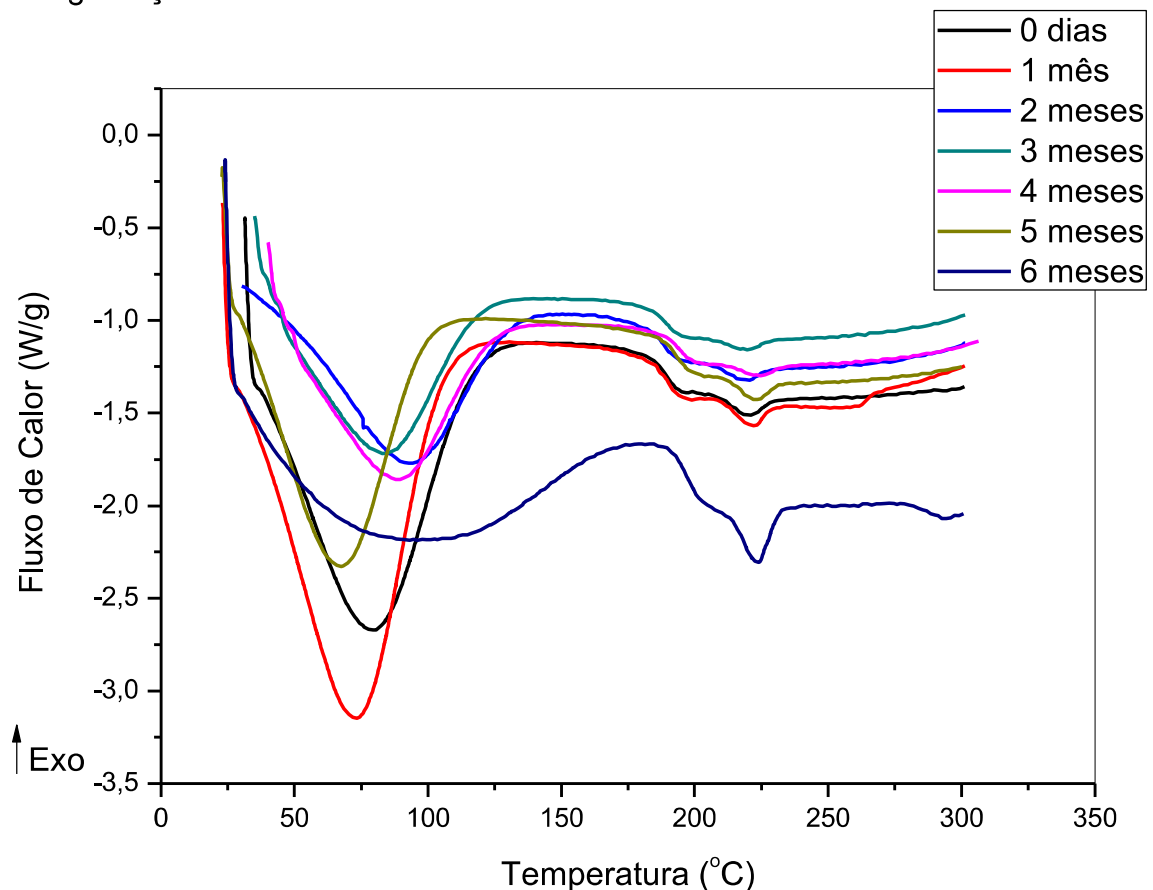
No último mês de biodegradação, o índice de cristalinidade aumentou de 19% para 22%. Conclui-se que, nessa etapa de biodegradação, as regiões amorfas estão mais propensas à biodegradação e, por isso, há aumento da cristalinidade.

Nos cálculos de biodegradação por perda de massa não houve mudanças significativas nas amostras de acetato com GS 2,5, porém, com os resultados de DRX, comprovou-se que houve biodegradação, já que os AC tiveram mudança morfológica. Nos primeiros meses, os difratogramas apresentam características de polímeros semicristalinos e nos últimos dois meses características de polímeros amorfos.

5.2.3 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC

A técnica de DSC foi usada para avaliar o comportamento térmico das amostras de AC, com GS 2,5, que foram degradadas em cada tempo de ensaio. A FIG. 27 mostra as curvas obtidas no ensaio de DSC.

FIGURA 27 – Curva de DSC das amostras de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.



O ensaio foi realizado com aquecimento de 25°C até aproximadamente 300°C. O primeiro evento térmico corresponde ao pico endotérmico de dessorção de água. Como citado no tópico 4.1.4, esse ocorre devido à presença de umidade residual no polímero, ou solventes de baixo ponto de ebulição. Com a biodegradação, esse pico foi ficando cada vez menos expressivo. Os outros picos endotérmicos são de transição vítrea e fusão respectivamente. A Tabela a seguir relaciona todos os resultados obtidos pela curva de DSC:

TABELA 8 – Resultados Obtidos pela Análise de DSC das amostras de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses

Resultados do DSC							
Amostra	Tm (°C)	ΔH Fusão (J/g)	Dessorção (°C)	ΔH Dessorção (J/g)	Tg (°C)	Ponto médio Tg (°C)	ΔC_p Tg (J/g °C)
0 dias	248,5	0,943	85,5	109,0	215,66 - 225,00	224,4	0,315
1 mês	221,1	1,392	79,4	87,6	185,68-192,03	188,7	0,279
2 meses	222,0	1,327	73,4	87,6	186,94-193,38	189,6	0,206
3 meses	220,6	0,848	94,3	59,7	185,02-192,45	187,6	0,261
4 meses	219,6	0,770	82,9	62,1	186,07-193,47	190,7	0,223
5 meses	223,5	1,402	67,6	65,2	190,85-196,36	192,9	0,187
6 meses	223,9	3,084	96,1	47,8	193,97-199,97	196,5	0,238

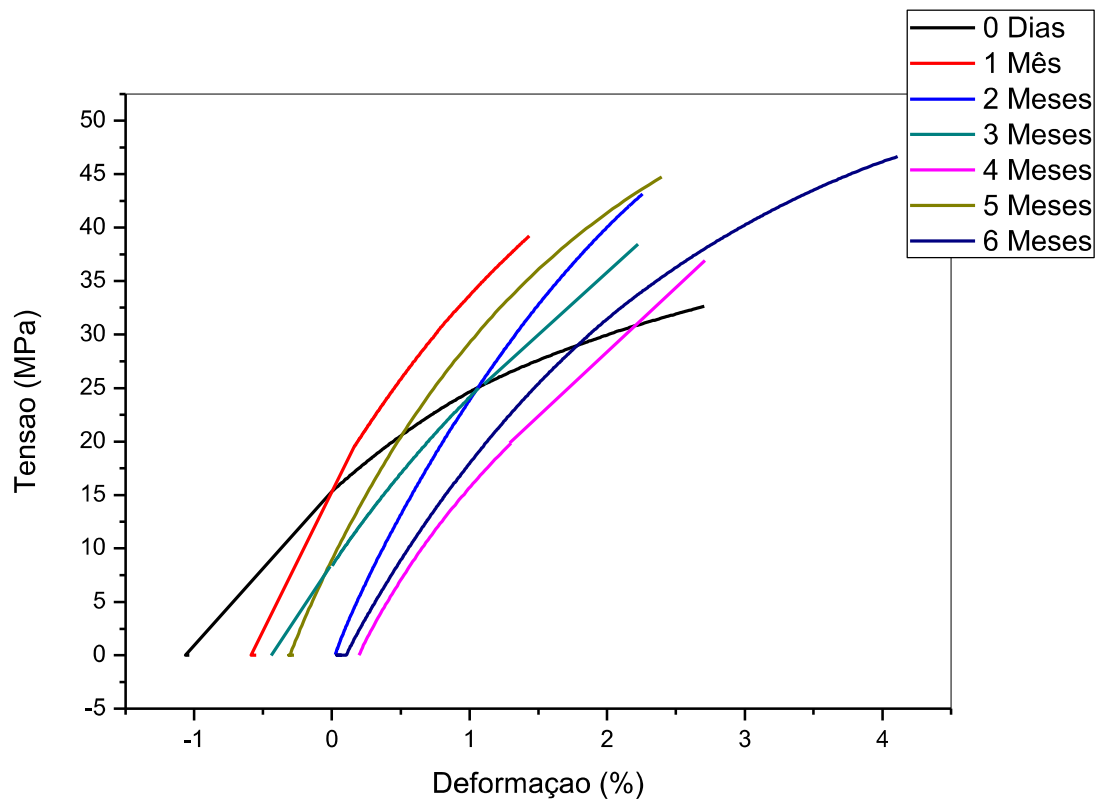
Houve aumento no valor de entalpia após a biodegradação de 6 meses. A entalpia de fusão é um indicativo da morfologia do polímero. O aumento nesse valor caracteriza a maior interação das cadeias, que, em consequência disso, necessitam de maiores energias para mobilidade das cadeias, o que caracteriza a fusão.

5.2.4 DMA

4.2.4.1 Ensaio de Tensão

O ensaio de tensão foi realizado no equipamento de DMA a fim de avaliar o comportamento mecânico do AC com GS 2,45 biodegradados no solo simulado. Como as amostras não romperam no ensaio, uma vez que a força máxima do equipamento é de 18 N e o ensaio terminava antes devido atingir a amplitude máxima da garra de tensão, foi avaliado o módulo elástico das amostras. A FIG 28 mostra as curvas típicas de tensão x deformação dos ensaios realizados em triplicata:

FIGURA 28 – Curvas típicas do ensaio de tensão das amostras biodegradadas de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.



O ensaio foi realizado com as amostras em filmes mais finos biodegradadas em solo simulado. Analisando os resultados, é possível afirmar que, com a biodegradação, o AC teve maior módulo elástico que o AC sem biodegradação

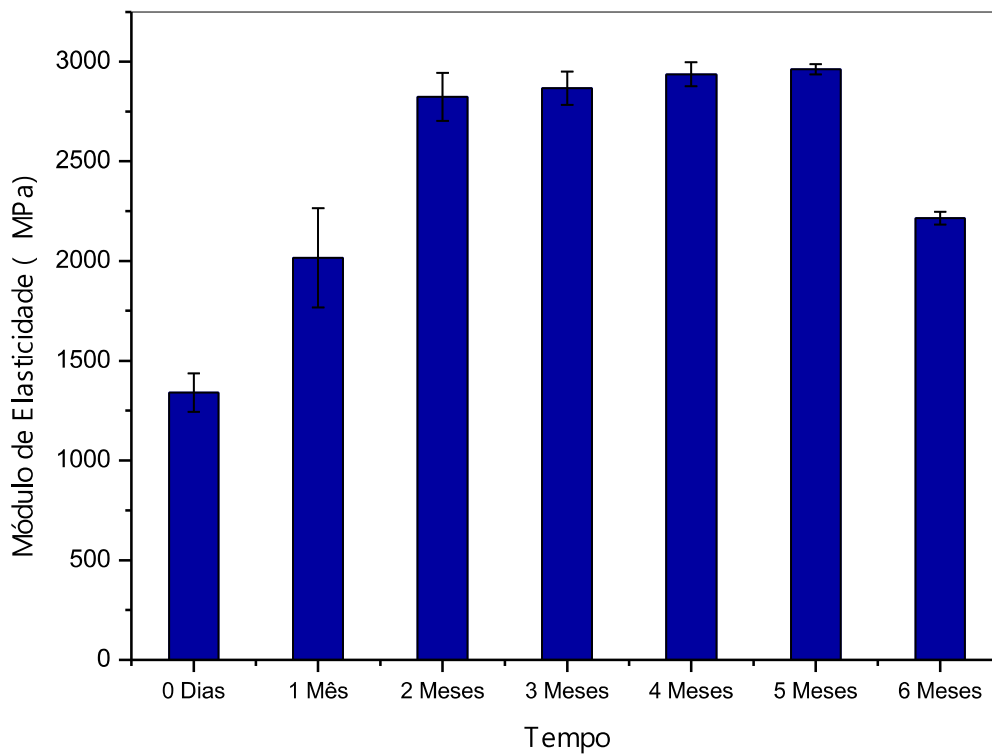
Na Tabela 9 estão relacionados o módulo de elasticidade com o tempo de biodegradação das amostras de AC 2,5:

TABELA 9 – Módulo de elasticidade das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses

Módulo de Elasticidade (MPa)		
Tempo	Média	Desvio Padrão
0 Dias	1340,30	96,84
1 Mês	2016,30	249,65
2 Meses	2823,00	120,75
3 Meses	2866,67	83,63
4 Meses	2936,33	59,77
5 Meses	2961,67	26,12
6 Meses	2216,00	32,56

Os resultados foram plotados em um gráfico para melhor comparação:

FIGURA 29 – Módulo de elasticidade das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses



O módulo de elasticidade é a razão entre a tensão máxima que o material suporta sem sofrer deformação permanente e a deformação total. Os polímeros com maiores módulos de elasticidade são os mais rígidos, ou cristalinos

(CALLISTER,2008). Na literatura encontramos o módulo elástico do AC aproximadamente 1500 MPa (ABDEL-NABY; AL-GHAMDI, 2014b; ABDEL-NABY; AL-GHAMDI, 2014a). As amostras com maior tempo de biodegradação apresentaram maior módulo de elasticidade, isso pode ser explicado pelo fato de que na biodegradação foi atacado primeiramente as regiões amorfas do AC, ficando assim com mais regiões cristalinas que o AC sem biodegradação. As regiões amorfas estão mais propensas ao ataque biológico devido à pouca organização das cadeias poliméricas.

4.2.5.2 Ensaio Térmico Dinâmico-Mecânico

Com o ensaio térmico dinâmico-mecânico é possível avaliar mudanças de relaxações moleculares que ocorrem em materiais poliméricos em uma ampla faixa de temperatura, o que permite estimar parâmetros moleculares e propriedades mecânicas do polímero (HILL, 2000). Nesse ensaio é medida a variação da temperatura com a quantidade de energia armazenada (módulo de armazenamento) e a energia dissipada (módulo de perda) na forma de calor pelo material, a razão entre o módulo de armazenamento e perda é a tangente de delta que permite avaliar as movimentações moleculares do material (CALLISTER,2008; GROENEWOUD, 2001).

As amostras biodegradadas nos tempos de até 6 meses e sem biodegradação foram caracterizados quanto ao seu comportamento viscoelástico através da análise dinâmico-mecânica.

Na Tabela 10 estão sendo apresentados os valores médios correspondentes de E' na temperatura inicial de aproximadamente 40°C e final de aproximadamente 200°C e na FIG.30 podem ser observadas as curvas típicas do módulo de armazenamento (E').

FIGURA 30 – Curva típica do módulo de armazenamento (Mpa) x Temperatura (°C) das amostras biodegradadas de AC, com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses.

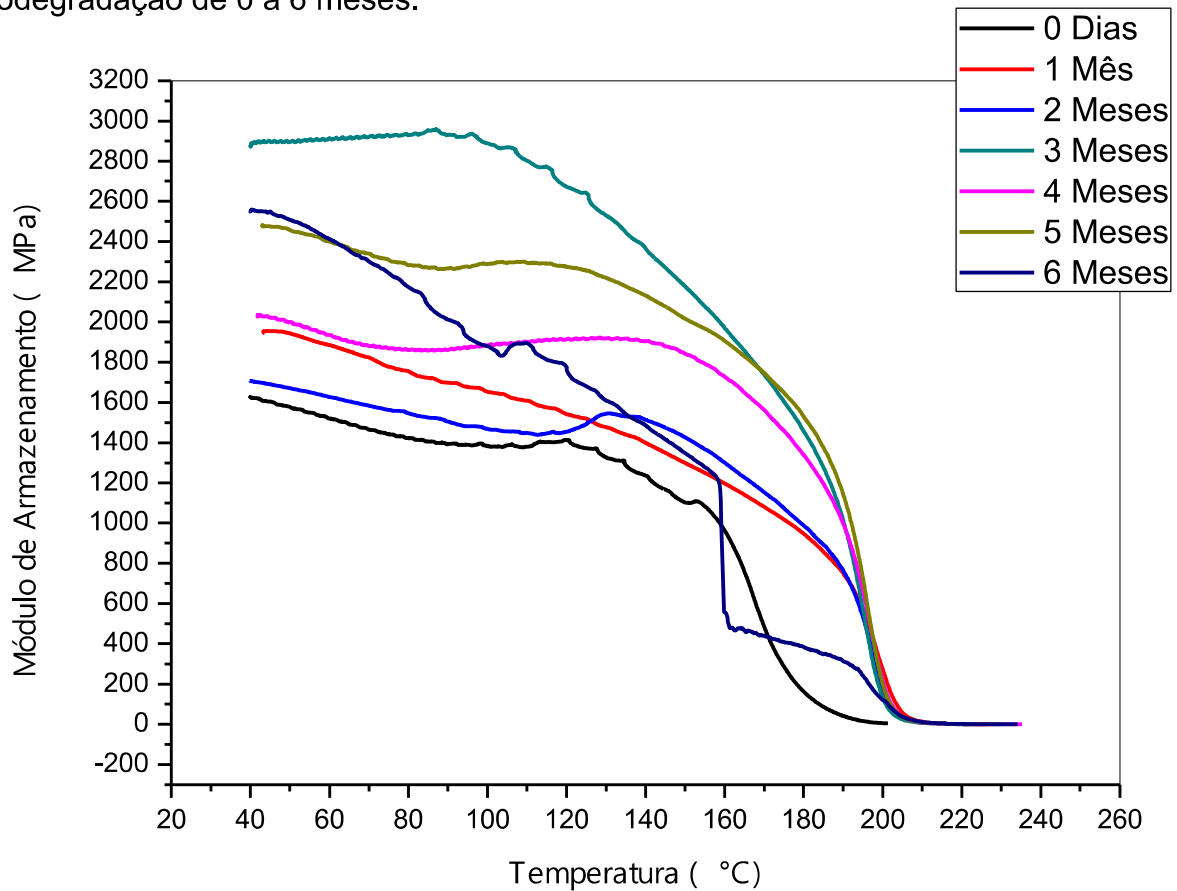
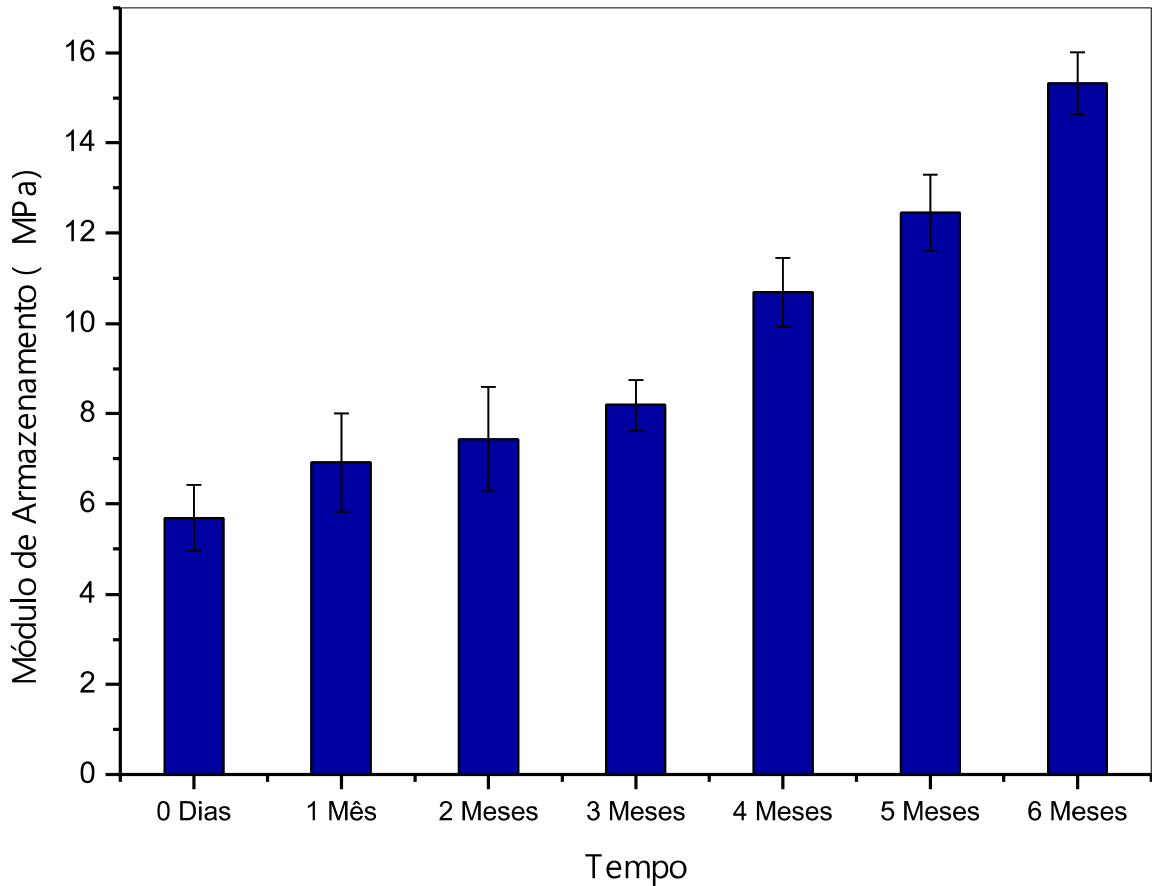


TABELA 10 – Valores do E' em 40°C e 200°C das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses

Módulo de Armazenamento - E' (MPa)				
Tempo	Média em ~ 40°C	Desvio Padrão	Média em ~ 200°C	Desvio Padrão
0 Dias	1790,50	162,50	5,69	0,73
1 Mês	1837,00	317,52	6,92	1,09
2 Meses	1927,00	200,05	7,43	1,16
3 Meses	2889,67	96,51	8,19	0,56
4 Meses	2871,00	102,23	10,69	0,76
5 Meses	2598,33	211,89	12,45	0,85
6 Meses	2529,34	160,92	15,32	0,69

Os resultados foram plotados em um gráfico para melhor comparação, com o módulo de armazenamento referente a aproximadamente 200°C:

FIGURA 31 – Módulo de armazenamento em 200°C das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses



Pela Tabela 10 é possível observar que, com biodegradação, o valor E' aumentou. O módulo de armazenamento corresponde à resposta elástica, sendo que, quanto mais rígido for o material, maior será seu módulo de armazenamento, ou seja, maior o módulo elástico do material, como foi observado no ensaio de tensão (SANDLER et al., 1998). Isso pode ser explicado pelo fato de que, na biodegradação, as regiões amorfas estão sendo primeiro biodegradadas e ficando com mais regiões cristalinas e, assim, aumentando a restrição molecular. Ficando com mais regiões cristalinas, há aumento das interações intermoleculares, fazendo com que seja necessária mais energia para movimentação dessas cadeias.

Na Tabela 11 estão sendo apresentados os valores médios correspondentes de E'' na temperatura inicial de aproximadamente 40°C e final de aproximadamente 200°C e na FIG.32 podem ser observadas as curvas típicas do módulo de perda (E'').

FIGURA 32 – Curva típica do módulo de perda (Mpa) x Temperatura (°C) das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses

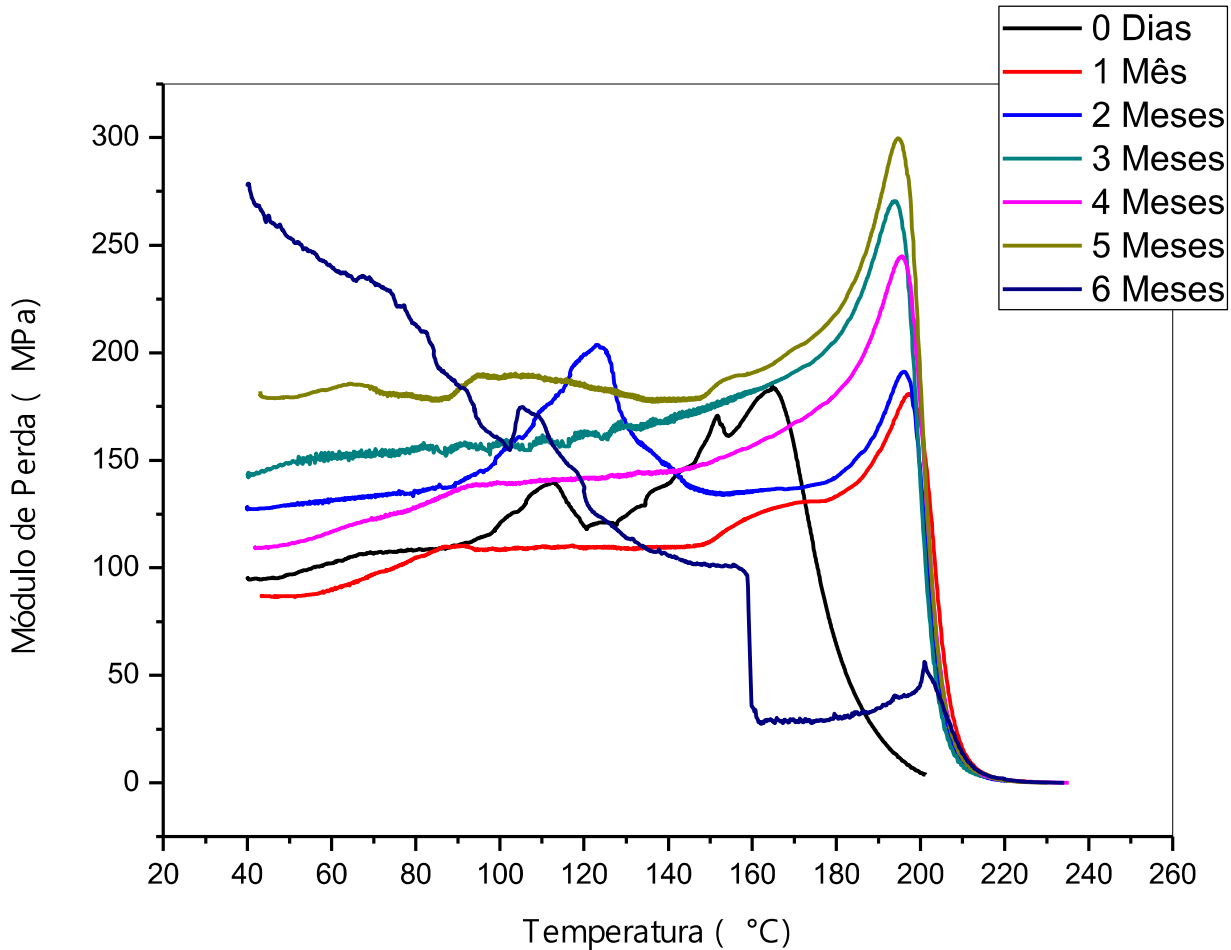
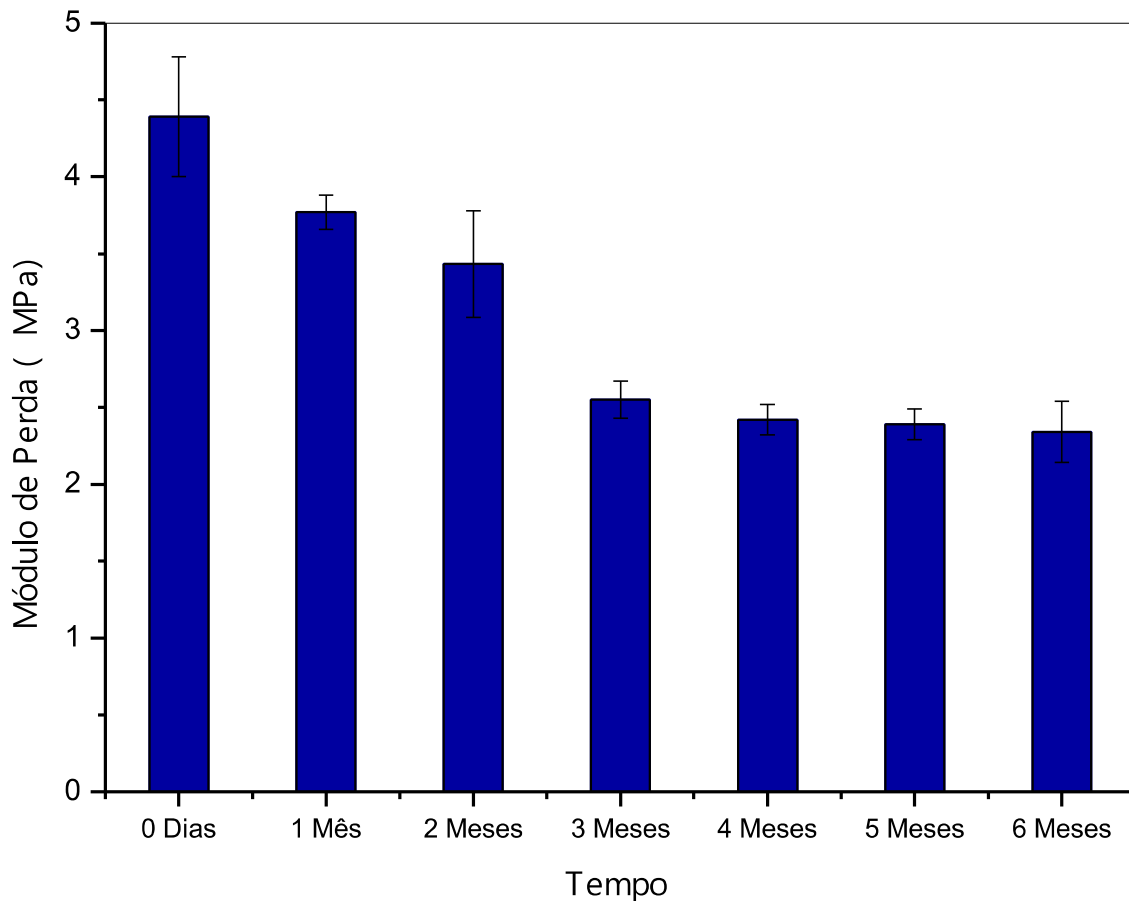


TABELA 11 – Valores do E'' em 40°C e 200°C das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses

Módulo de Perda - E'' (MPa)				
Tempo	Média em ~ 40°C	Desvio Padrão	Média em ~ 200°C	Desvio Padrão
0 Dias	105,11	10,49	4,39	0,39
1 Mês	91,30	9,40	3,77	0,11
2 Meses	111,35	19,42	3,43	0,35
3 Meses	240,90	84,68	2,55	0,12
4 Meses	168,27	12,98	2,42	0,10
5 Meses	158,64	13,98	2,39	0,10
6 Meses	269,08	13,56	2,34	0,20

Os resultados foram plotados em um gráfico para melhor comparação, com o módulo de perda referente a aproximadamente 200°C:

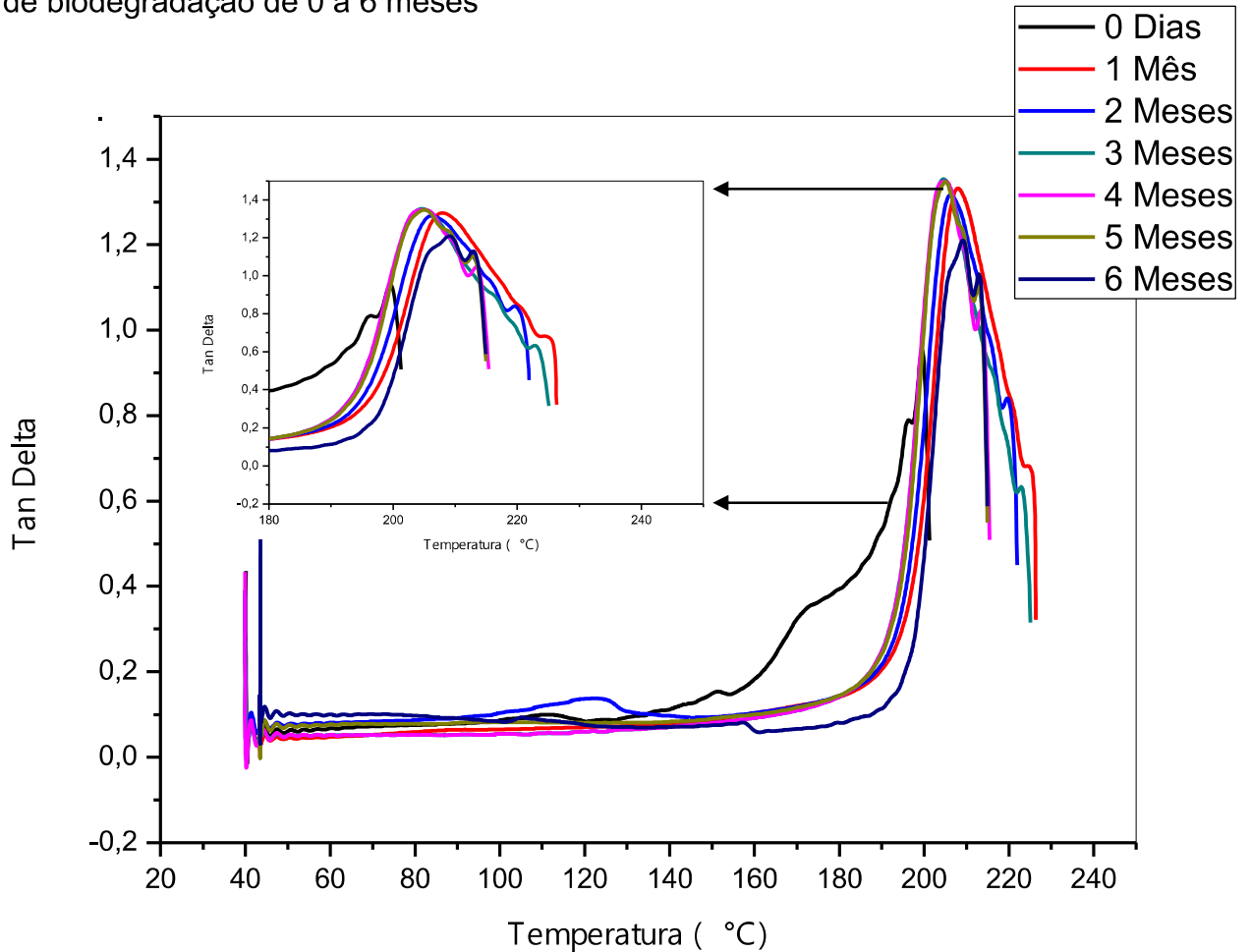
FIGURA 33 – Módulo de perda em 200°C das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses



O módulo de perda corresponde à resposta viscosa, de maneira que, quanto mais flexível, maior o módulo de perda do material e maior sua capacidade de dissipar energia mecânica. O módulo de perda em aproximadamente 40°C não mostrou um comportamento proporcional ao tempo de biodegradação. Era esperado que, com biodegradação, o módulo de perda diminuísse, uma vez que, quanto mais rígido ou cristalino o material, menor será sua resposta viscosa. Como se trata da temperatura inicial do experimento, foi considerada a temperatura próxima a 200°C. Em 200°C o módulo de perda diminuiu com a biodegradação.

Tabela 12 apresenta os valores médios correspondentes ao pico máximo de tan delta, que é a Tg do material, e, na FIG.34, podem ser observadas as curvas típicas do tan delta.

FIGURA 34 – Curva típica Tan Delta x Temperatura das amostras de AC nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses



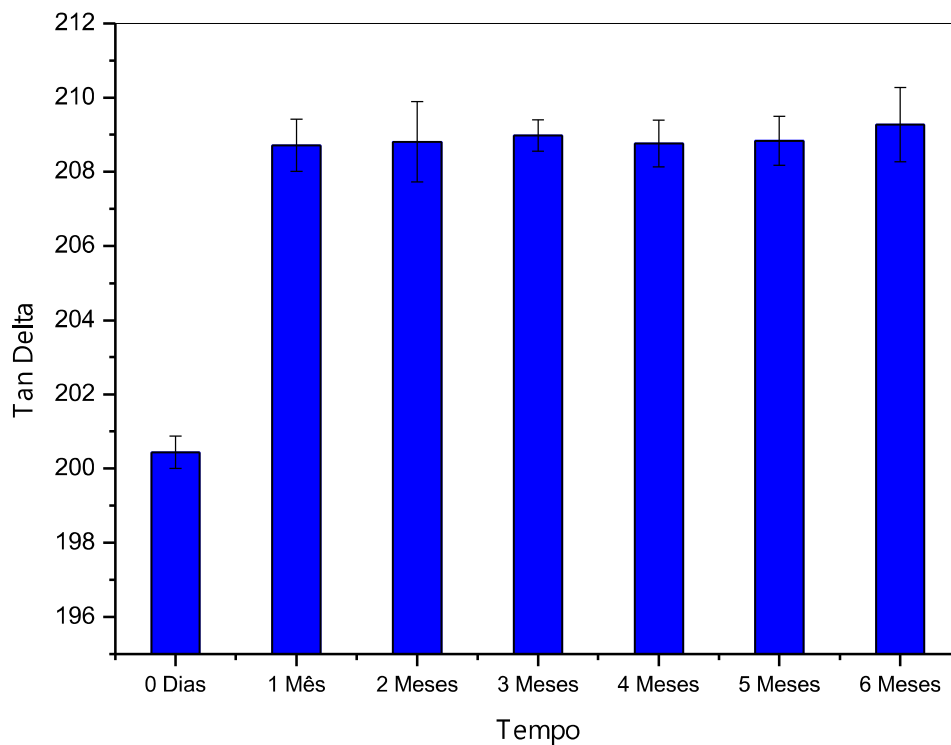
Pela FIG. 34 é possível verificar que apenas houve transição térmica de segunda ordem, transição vítrea, e numa relaxação secundária.

TABELA 12 – Valores de Tg para as amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses

Tempo	Tg (°C)	
	Média	Desvio Padrão
0 Dias	200,44	0,44
1 Mês	208,71	0,70
2 Meses	208,81	1,08
3 Meses	208,98	0,42
4 Meses	208,76	0,63
5 Meses	208,83	0,66
6 Meses	209,27	1,00

CANEVAROLO Jr (2007) afirmou que o valor no máximo do seu pico de tan delta é proporcional à sua fração volumétrica, ou seja, a quantidade de relaxações depende da quantidade relativa de material. O tan delta indica todas as movimentações moleculares do material (capacidade de relaxação), ou seja, da resistência à tração ou capacidade de escoamento (HILL, 2000).

FIGURA 35 – Tan Delta x temperatura das amostras de AC com GS 2,5, nos tempos de biodegradação de 0 a 6 meses



O pico máximo de tan delta é definido como a T_g do material. Os AC biodegradados tiveram T_g maior que o AC sem biodegradação, como discutido no tópico 5.2.4. Vários autores encontraram a T_g do AC 2,5 próximo a 200°C (GUTIÉRREZ; DE PAOLI; FELISBERTI, 2014; BAO; LONG; VERGELATI, 2015). Tem-se transição vítrea quando as cadeias poliméricas adquirem energia suficiente para superar as barreiras de energia necessária para rotação de ligações. Nestas condições o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico (SANDLER *et al.*, 1998). Como discutido anteriormente, os AC biodegradados estão com mais fases

cristalinas que o AC sem biodegradação, a presença da fase cristalina desloca a Tg para valores maiores.

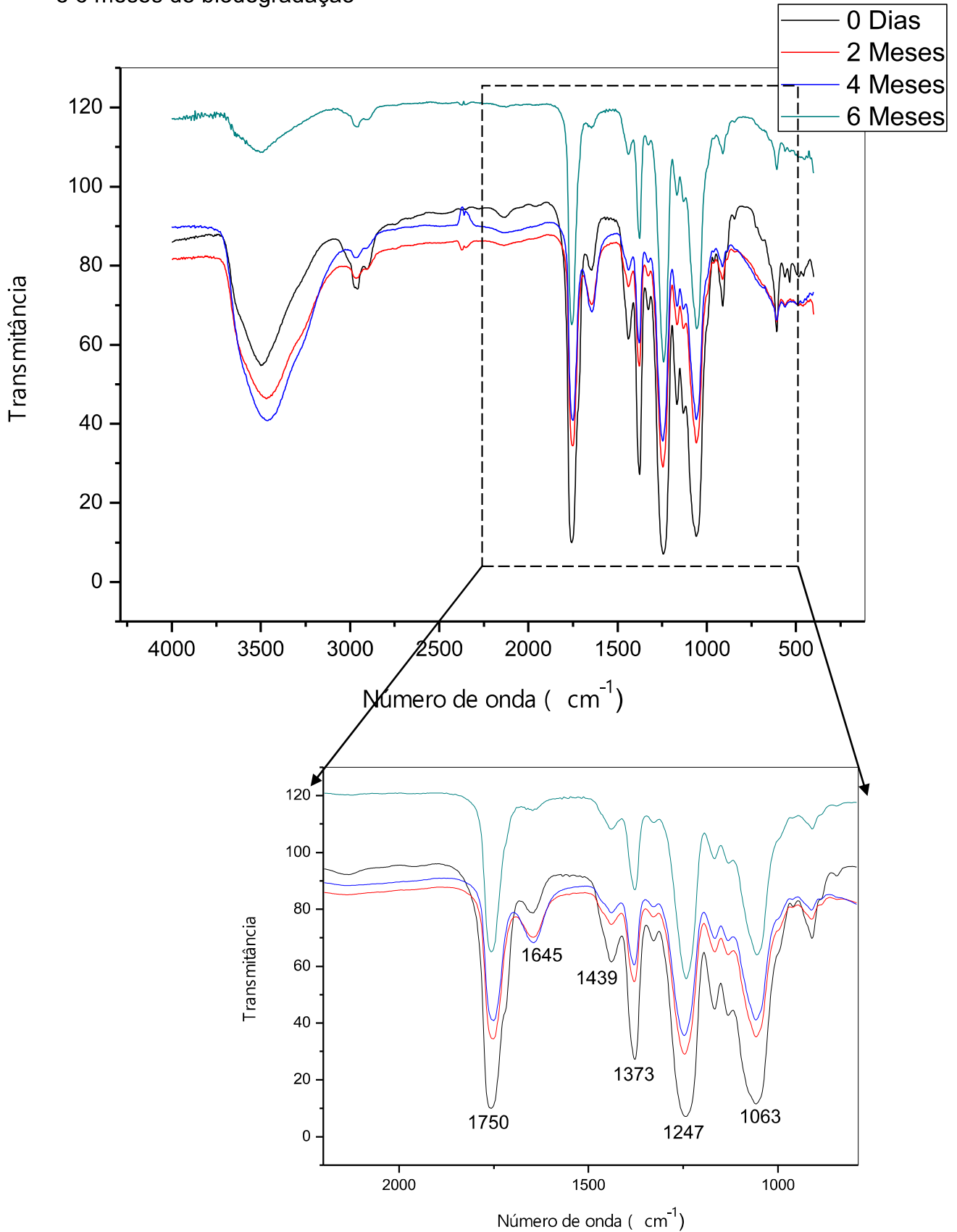
4.2.5 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier: FTIR

A técnica de FTIR foi usada para avaliar as bandas características do acetato de celulose após a biodegradação. Na FIG. 36 é mostrado o espectro das amostras de 0 dias, 2, 4 e 6 meses. Optou-se por essas quatro, pois foram as que mostraram mudanças mais significativas em relação as outras amostras. Foram ampliados os espectros nos comprimentos de onda entre 2000 e 500 cm^{-1} para melhor visualização das bandas características do acetato de celulose.

Podemos observar diminuição na banda em 1750 cm^{-1} , referente ao estiramento carbonila de éster. Essa é a banda que caracteriza os acetatos de celulose. Pôde-se observar a diminuição dessa banda e, comparando aos outros resultados (DMA, DRX e DSC), chegou-se à conclusão que os grupos acetil foram degradados. Pela análise de DSC foi possível observar que a entalpia de dessorção de água foi diminuindo com a biodegradação. Esse resultado foi comprovado pela diminuição da banda em 1645 cm^{-1} , referente à deformação da molécula de água.

Outras bandas que tiveram diminuição significativa são as em 1439 cm^{-1} (deformação assimétrica do CH_2), 1373 cm^{-1} (deformação assimétrica do CH_3), 1247 cm^{-1} (estiramento C-O acetato) e 1063 cm^{-1} (estiramento C-O).

FIGURA 36 – Espectros de FTIR das amostras de AC com 0 dias, 2 meses, 4 meses e 6 meses de biodegradação



4.2.5 Biodegradação do acetato de celulose com GS 2,3

O acetato de celulose com GS 2,3 foi enterrado para avaliar sua biodegradação em relação ao acetato de celulose com GS 2,5. A seguir estão os resultados obtidos pela análise de tensão e térmico dinâmico-mecânica, realizadas no DMA.

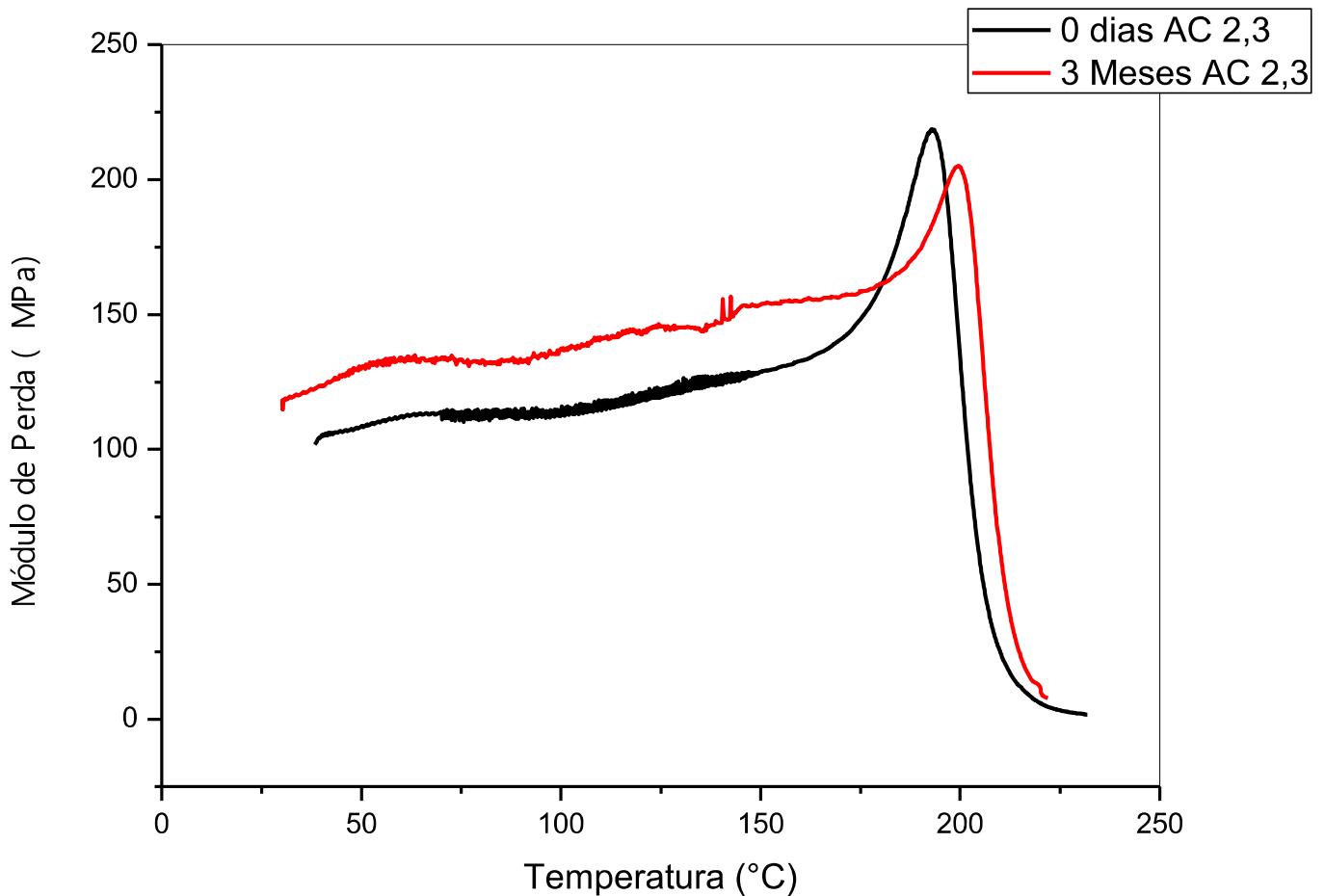
TABELA 13 – Valores obtidos pela análise de tensão e térmico dinâmico-mecânica do acetato de celulose com GS 2,3.

Módulo de Perda - E'' (MPa)				
Tempo	Média em ~ 40°C	Desvio Padrão	Média em ~ 200°C	Desvio Padrão
0 Dias	103,45	29,10	3,95	0,80
3 Meses	130,00	57,40	2,32	0,24
Módulo de Armazenamento - E' (MPa)				
Tempo	Média em ~ 40°C	Desvio Padrão	Média em ~ 200°C	Desvio Padrão
0 Dias	1945,20	173,20	6,83	0,70
3 Meses	2786,66	85,30	9,20	0,45
Tg (°C)				
Tempo	Média	Desvio Padrão		
0 Dias	205	1,30		
3 Meses	209	1,08		
Módulo de Elasticidade (MPa)				
Tempo	Média	Desvio Padrão		
0 Dias	1728	147,07		
3 Meses	2971	34,04		

Observa-se que, como no acetato de celulose com GS 2,5, o acetato de celulose com GS 2,3 também teve alteração em suas propriedades térmicas e mecânicas. A seguir são apresentadas as curvas típicas obtidas na análise de DMA. Comparando os resultados com o do AC com GS 2,5, observa-se que, no tempo de 3 meses, o AC com GS 2,3 teve maior biodegradação do que o com GS 2,5.

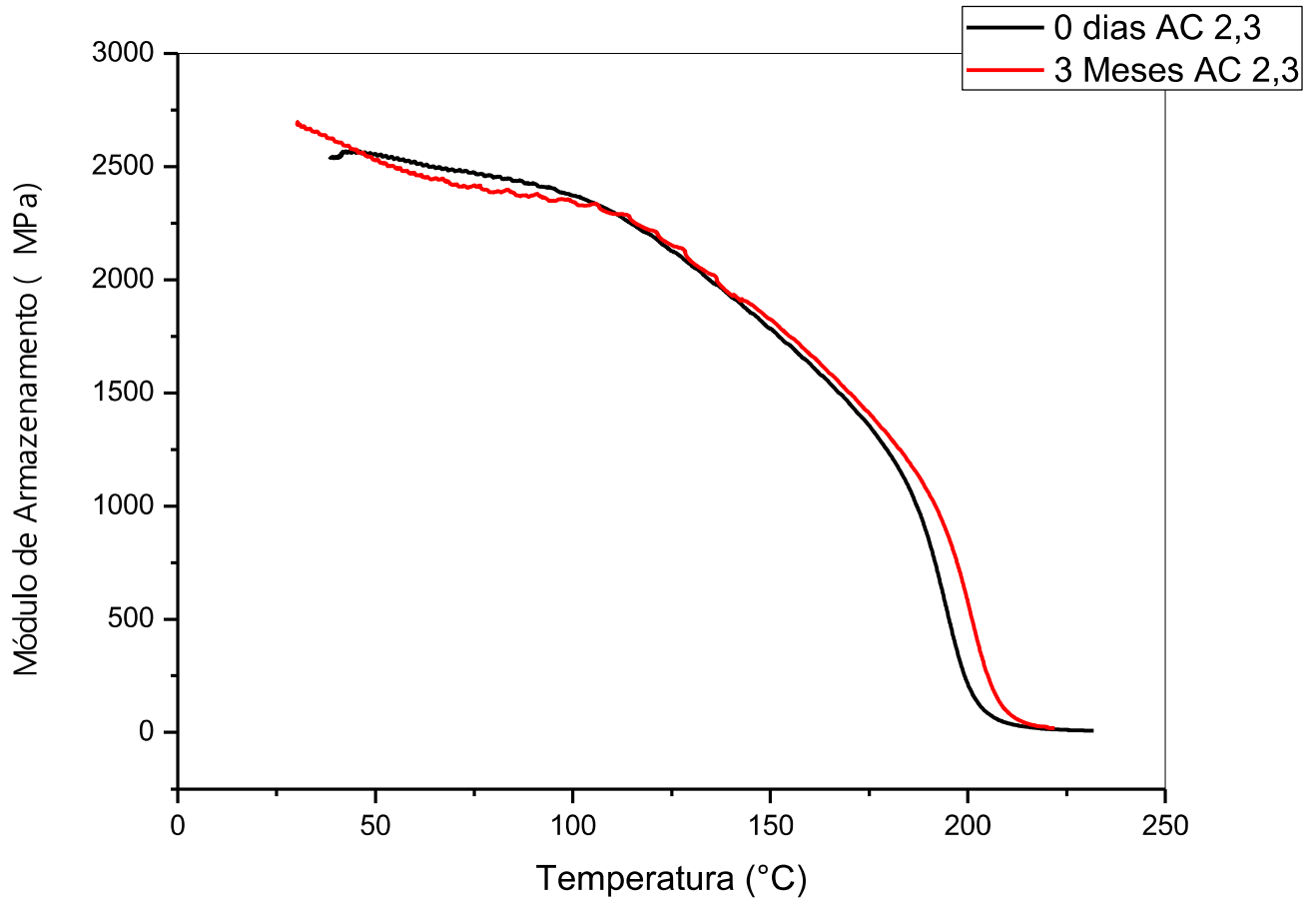
O módulo de perda em aproximadamente 200°C foi de 2,32 MPa para o AC com GS 2,3 enquanto o AC com GS 2,5 teve seu módulo de perda e igual a 2,55 MPa. Como já citado anteriormente, o módulo de perda corresponde a resposta viscosa do material. Quanto mais flexível, maior o módulo de perda. Observa-se pela FIG. 37 que, com a desacetilação, o AC com GS 2,3 teve um aumento no seu módulo de perda. Isso pode ser ocasionado pela diminuição das regiões amorfas, ficando o material com mais regiões cristalinas, o que torna mais rígido.

FIGURA 37 – Curva típica do módulo de perda (Mpa) x Temperatura (°C) das amostras de AC com GS 2,3, antes e depois da biodegradação.



O módulo de armazenamento após 3 meses de biodegradação do AC com GS 2,3 e GS 2,5 foi 9,2 e 8,19 MPa, respectivamente. O modelo de armazenamento é a resposta elástica do material, quanto mais rígido maior será o módulo de armazenamento.

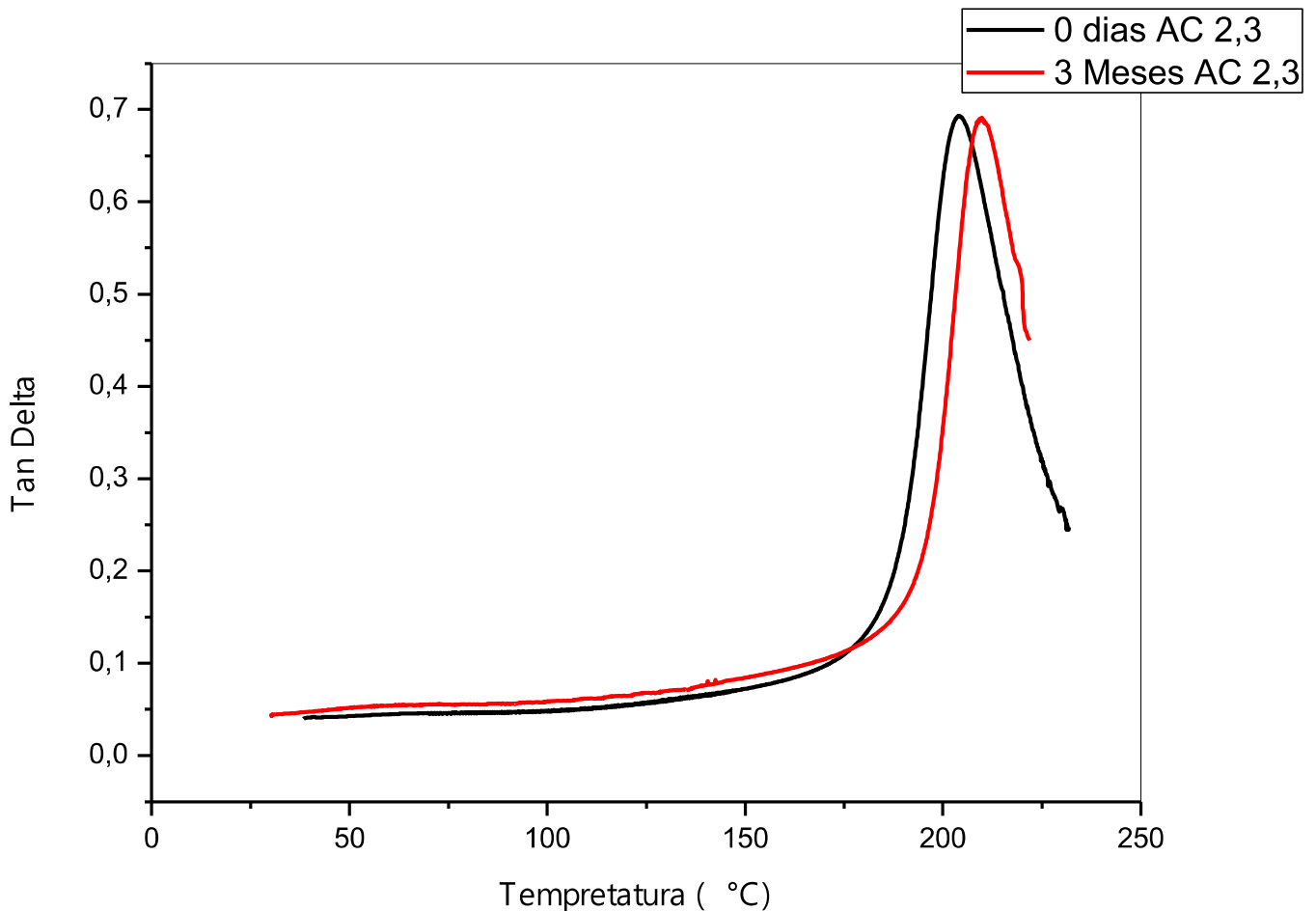
FIGURA 38 – Curva típica do módulo de armazenamento (MPa) x Temperatura (°C) das amostras de AC com GS 2,3, antes e depois da biodegradação.



Pela FIG. 38, pode-se observar o aumento do módulo de armazenamento do AC com GS após 3 meses de biodegradação, assim como nos resultados do AC com GS 2,5. Isso se deve a diminuição das regiões amorfas do material, ficando mais cristalino e conseqüentemente mais rígido.

O pico máximo de tan delta com 3 meses de biodegradação, referente à Tg, foi de 208,9°C para o AC de GS 2,5 e 209°C para o AC de GS 2,3. A diferença na Tg dos dois foi mínima.

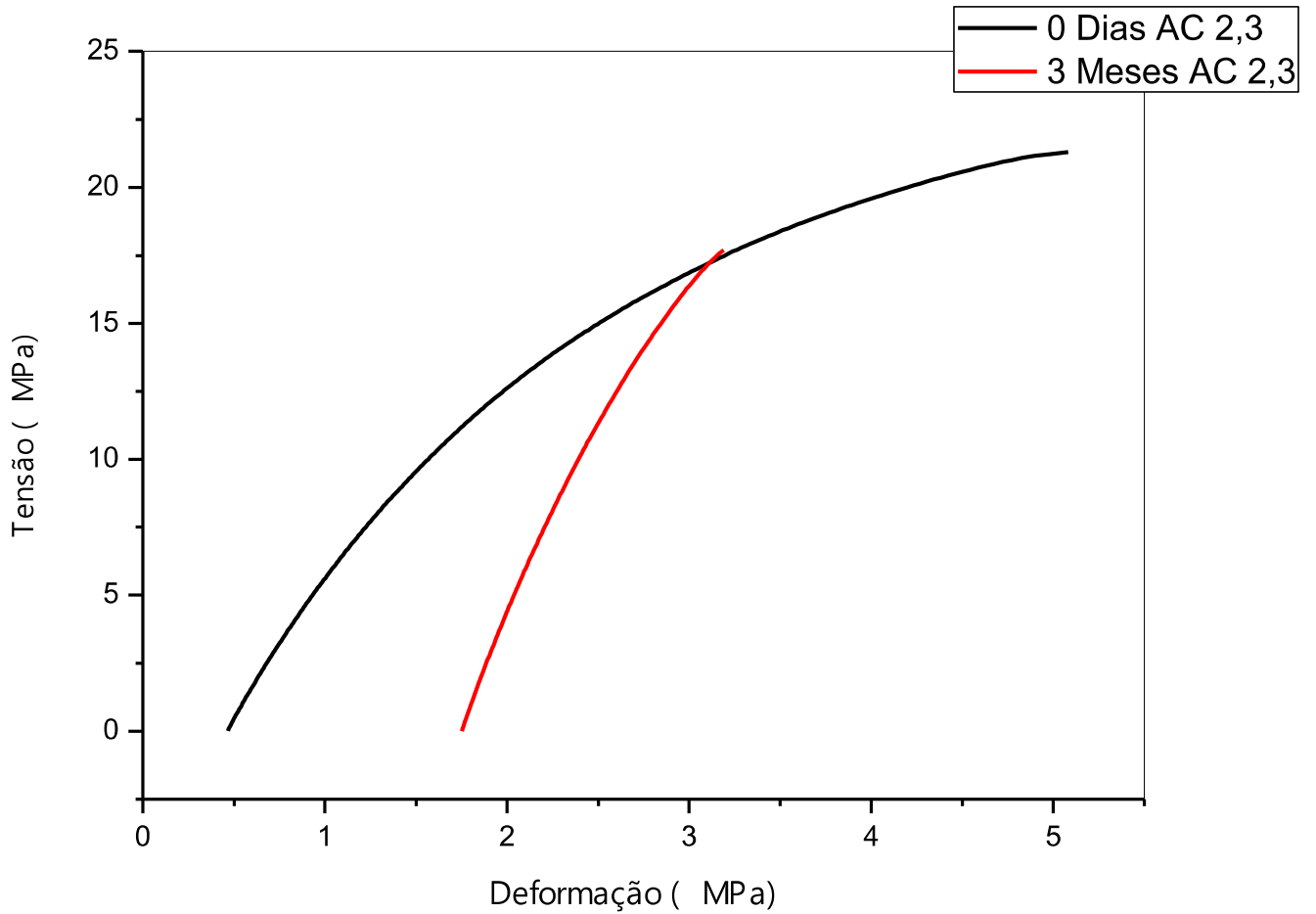
FIGURA 39 – Curva típica de Tan delta (Mpa) x Temperatura (°C) das amostras de AC com GS 2,3, antes e depois da biodegradação



A Tg está relacionada a temperatura que as cadeias poliméricas necessitam para passar do estado vítreo para um estado de mobilidade. Observando a FIG. 38, percebe-se um deslocamento do pico tan delta do tempo de 0 dias para 3 meses. Esse resultado corrobora com os anteriores, onde é indicado que, com a biodegradação, o material ficou mais rígido, necessitando assim de maior energia para a transição vítrea.

Pela análise de tensão (FIG 40), o módulo de elasticidade em 3 meses de biodegradação foi de 2971 MPa, enquanto antes da biodegradação foi de 1728. Como na análise térmico dinâmico-mecânica, pela análise de tensão, tivemos aumento do módulo de elasticidade após a biodegradação.

FIGURA 40 – Curva típica de Tensão (Mpa) x Deformação (%) das amostras de AC com GS 2,3, antes e depois da biodegradação



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível concluir que pode-se obter acetato de celulose com diferentes graus de substituição variando o tempo de reação de hidrólise alcalina homogênea ou heterogênea. Pelos espectros do FTIR comprova-se a diminuição dos grupos acetil pela banda de carbonila.

Na solubilização do AC GS 2,3 demonstra-se que não houve desacetilação uniforme nos pellets do polímero. Na análise por DMA com AC com GS 2,3 e 2,5 foi possível concluir que, com desacetilação, o AC fica mais próximo da estrutura da celulose que é um termofixo físico com muitas ligações H entre cadeias. Isso muda completamente o comportamento mecânico do material desacetilado, tornando-o mais rígido que o AC GS 2,5.

A desacetilação heterogênea teve seu menor GS, 0,38, com 330 minutos de reação. Analisando a cinética da reação de desacetilação foi possível concluir que trata-se de uma reação cinética de primeira ordem, pois possui fator de correlação R^2 próximo a 1.

A desacetilação homogênea é mais eficaz que a heterogênea; em 60 min de reação obteve-se AC desacetilado com GS de 0,08. Observando os espectros de FTIR do AC desacetilado e a celulose, pode-se verificar que apresentam as mesmas bandas características. Na desacetilação homogênea as cadeias poliméricas estão solubilizadas fazendo com que a superfície de contato seja maior, aumentando a velocidade da reação.

Pela técnica de DSC das amostras de AC comercial, celulose e AC desacetilados foi observado variação no pico de dessorção de água, à medida que diminui o GS a temperatura de dessorção aumenta. Com a acetilação diminui-se a quantidade de hidroxilas que tem mais interação com água do que grupos acetatos. A celulose não apresentou pico de T_m por ser um polímero termofixo, não funde. Em todas as amostras de AC o pico de T_m não mostrou variação significativa. A T_g pelo DSC é uma faixa de temperatura, o AC 2,5 teve T_g entre 215°C e 225°C enquanto no DMA foi encontrado T_g de 200°C. Com os resultados de DRX foi possível observar o aumento da cristalinidade do acetato de celulose com a desacetilação.

No solo simulado para compostagem observou-se a presença de fungos, o que comprova matéria orgânica essencial para biodegradação do AC. De forma geral, pela análise do comportamento térmico dinâmico-mecânico das amostras de AC,

conclui-se que a região amorfa do polímero é a primeira a ser biodegradada, ficando com mais regiões cristalinas, o que foi comprovado pelos difratogramas de DRX. Os resultados mostraram um comportamento mais rígido das amostras biodegradadas, com maiores módulos elásticos, T_g e módulo de armazenamento que o AC sem biodegradação. O módulo de perda foi menor nas amostras biodegradadas, uma vez que a capacidade de dissipar energia em materiais mais cristalinos é menor. Os módulos E' e E'' e $\tan \delta$ relacionados diretamente a estrutura, massa molecular e composição. Desta maneira, tudo o que restringe a movimentação das cadeias aumenta E' e diminui E'' .

REFERÊNCIAS

- ABDEL-NABY, A. S.; AL-GHAMDI, A. A. Chemical modification of cellulose acetate by N-(phenyl amino) maleimides: Characterization and properties. International Journal of Biological Macromolecules, v. 68, p. 21–27, jul. 2014a.
- ABDEL-NABY, A. S.; AL-GHAMDI, A. A. Poly(vinyl chloride) blend with biodegradable cellulose acetate in presence of N-(phenyl amino) maleimides. International Journal of Biological Macromolecules, v. 70, p. 124–130, set. 2014b.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mechanisms involved in the biodegradation of lignocellulosic materials and related technological applications. Química Nova, v. 34, n. 10, p. 1729–1738, 2011.
- ALMEIDA, D. M. *et al.* Physical, chemical and barrier properties in films made with bacterial cellulose and potato starch blend. Polímeros, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2013.
- American Society for Testing and Materials – ASTM. - “ASTM D 871-96: Standard Tests for Celulose Acetate”, ASTM (2004).
- AZZAOUI, K. *et al.* Structure and properties of hydroxyapatite/hydroxyethyl cellulose acetate composite films. Carbohydrate Polymers, v. 115, p. 170–176, 22 jan. 2015.
- BAO, C. Y.; LONG, D. R.; VERGELATI, C. Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizer systems. Carbohydrate Polymers, Polysaccharides And Polysaccharide Derived Products From Basic Science To Applications. V. 116, P. 95–102, 13 Fev. 2015.
- BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da Biodegradação em Solo Simulado De Poli (Caprolactona), Acetato De Celulose E Suas Blendas. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 26, n. 1, p. 43–47, 3 dez. 2007.
- BOTARO, V. R.; SANTOS, C. G.; OLIVEIRA, V. A. Synthesis of hydrogels of cellulose acetate (AC) cross-linked with 3,3', 4,4' benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA): characterization and adsorption physicochemical study. Polímeros, v. 19, n. 4, p. 278–284, 2009.
- BRUM, S. S. *et al.* Synthesis of cellulose acetate from the bean straw using N-bromosuccinimide (NBS) as catalyst. Polímeros, v. 22, n. 5, p. 447–452, 2012.
- BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2, 127-139, 2011.
- CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 707 p. Bibliografia: p. 422-441, ISBN 978-85-216-1595-8.
- CAMPOS, A. DE; MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradação de filmes de PP/PCL em solo e solo com chorume. Polímeros, v. 20, n. 4, p. 295–300, 2010.

CANEVAROLO, S.V. Jr. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2007, 448 p. Bibliografia: p. 264-284, ISBN: 8588098199, ISBN13 :9788588098190.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L.; CHAMMA, P. V. C. Evaluation of the properties of panels produced from solid residues for civil construction. Polímeros, v. 19, n. 1, p. 47–53, 2009.

CARDONA, E. M.; RIOS, L. A.; PEÑA, J. D. Disponibilidad de Variedades de Pastos y Forrajes como Potenciales Materiales Lignocelulósicos para la Producción de Bioetanol en Colombia. Información tecnológica, v. 23, n. 6, p. 87–96, 2012.

CASARANO, R. et al. Expedient, accurate methods for the determination of the degree of substitution of cellulose carboxylic esters: Application of UV–vis spectroscopy (dye solvatochromism) and FTIR. Carbohydrate Polymers, v. 83, n. 3, p. 1285–1292, 30 jan. 2011.

CASARIN, S. A. et al. Blendas PHB/copoliésteres biodegradáveis : biodegradação em solo. Polímeros, v. 23, n. 1, p. 115–122, 2013.

CERQUEIRA, D. A. *et al.* 1H-NMR characterization of cellulose acetate obtained from sugarcane bagasse. Polímeros, v. 20, n. 2, p. 85–91, jun. 2010.

CHEN, J. et. Al. Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method. Carbohydrate Polymers, 137, 685–692, 2016.

CRAWFORD, R. L. 6.02 - Biodegradation: Principles, Scope, and Technologies. In: MOO-YOUNG, M. (Org.). Comprehensive Biotechnology (Second Edition). Burlington: Academic Press, 2011. p. 3–13.

DA CRUZ, A. C. *et al.* Utilization of cellulose acetate produced from mango seed cellulose as matrix for production of microparticles systems. Química Nova, v. 34, n. 3, p. 385–389, 2011.

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; FARIA, L. I. L. DE. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. Polímeros, v. 17, n. 1, p. 5–9, mar. 2007.

FECHINE, G. J. M. Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial. Editora Mackenzie, 2013.83p.

FLORENCIO, C. Microrganismos produtores de celulasas : seleção de isolados de *Trichoderma* spp. / Camila Florencio. – São Carlos : UFSCar, 2011. 83 f.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Biodegradable polymers - a partial way for decreasing the amount of plastic waste. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 811–816, jul. 2006.

GHAREEB, H. O. *et al.* Molar mass characterization of cellulose acetates over a wide range of high DS by size exclusion chromatography with multi-angle laser light scattering detection. Carbohydrate Polymers, v. 88, n. 1, p. 96–102, mar. 2012.

GHAREEB, H. O.; RADKE, W. Characterization of cellulose acetates according to DS and molar mass using two-dimensional chromatography. Carbohydrate Polymers, v. 98, n. 2, p. 1430–1437, 6 nov. 2013.

GROENEWOUD, W. M. Chapter 4 - Dynamic mechanical analysis. In: GROENEWOUD, W. M. (Org.). Characterisation of Polymers by Thermal Analysis. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001. p. 94–122.

GUTIÉRREZ, M. C. *et al.* Biocomposites based on cellulose acetate and short Curaua fibers treated with supercritical CO₂. Polímeros, v. 22, n. 3, p. 295–302, 2012.

GUTIÉRREZ, M. C.; DE PAOLI, M.-A.; FELISBERTI, M. I. Cellulose acetate and short curauá fibers biocomposites prepared by large scale processing: Reinforcing and thermal insulating properties. Industrial Crops and Products, v. 52, p. 363–372, jan. 2014.

HILL, L. W. Dynamic mechanical properties of polymers. In: CRAVER, C. D.; CARRAHER, C. E. (Org.). Applied Polymer Science: 21st Century. Oxford: Pergamon, 2000. p. 913–926.

KARIMI, K.; TAHERZADEH, M.J. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. Bioresource Technology, 200, 1008–1018, 2016.

KENDOULI, S. *et al.* Modification of cellulose acetate nanofibers with PVP/Ag addition. Materials Science in Semiconductor Processing, International Semiconductor Science and Technology Conference, ISSTC-2014. v. 28, p. 13–19, dez. 2014.

KONO, H.; HASHIMOTO, H.; SHIMIZU, Y. NMR characterization of cellulose acetate: Chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity. Carbohydrate Polymers, v. 118, p. 91–100, 15 mar. 2015.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. Chemistry & Chemical Reactivity. (6th ed.). Belmont: Thomson Brooks/Cole. 2006

LIN, C.-C.; ANSETH, K. S. Chapter II.4.3 - The Biodegradation of Biodegradable Polymeric Biomaterials. In: LEMONS, B. D. R. S. H. J. S. E. (Org.). Biomaterials Science (Third Edition). [S.l.]: Academic Press, 2013. p. 716–728.

LIU, Z. *et al.* Preparation and characterization of regenerated cellulose from ionic liquid using different methods. Carbohydrate Polymers, v. 117, p. 99–105, 6 mar. 2015.

LOPES, F. F. M. et al. Modification of the properties of curauá fibers by acetylation. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 15, n. 3, p. 316–321, mar. 2011.

MARTÍNEZ, Á. T. et al. Biodegradación de la lignocelulosa: aspectos microbiológicos, químicos y enzimáticos del ataque fúngico a la lignina. International Microbiology, v. 8, n. 3, p. 195–204, set. 2005.

MEIRELES, C. S. Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados. 2007. 65f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MISHRA, A. S. AND P. (Org.). 3 Extraction of pentosans from lignocellulosic materials. Progress in Industrial Microbiology. Microbial Pentose Utilization Current Applications in Biotechnology. [S.l.]: Elsevier, 1995. v. 33. p. 71–98.

MOHAMMADKAZEMI, F.; AZIN, M.; ASHORI, A. Production of bacterial cellulose using different carbon sources and culture media. Carbohydrate Polymers, v. 117, p. 518–523, 6 mar. 2015.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D.C. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I - estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. Revista Árvore, v. 29, n. 3, 2005.

MORGADO, D. L. *et al.* Aggregation of chains of cellulose acetates in LiCl/DMAc: evaluation via viscometry. Polímeros, v. 21, n. 2, p. 143–145, 2011.

PULS, J.; WILSON, S. A.; HÖLTER, D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. Journal of Polymers and the Environment, v. 19, n. 1, p. 152–165, 1 mar. 2011.

RIBEIRO, E. A. M. *et al.* Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from recycling of residue corn stover for use in ultrafiltration. Química Nova, v. 37, n. 3, p. 385–391, jun. 2014.

RODOLFO JR., A.; JOHN, V. M. Development of PVC/wood composites for the replacement of conventional wood products. Polímeros, v. 16, n. 1, p. 1–11, mar. 2006.

RUDNIK, E. Chapter 6 - Biodegradability testing of compostable polymer materials. In: RUDNIK, E. (Org.). Compostable Polymer Materials. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 112–166.

SALAS, C. *et al.* Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. Current Opinion in Colloid & Interface Science, v. 19, n. 5, p. 383–396, out. 2014.

SAMIOS, E.; DART, R. K.; DAWKINS, J. V. Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. Polymer, v. 38, n. 12, p. 3045–3054, jun. 1997.

SANDLER, S. R. *et al.* Experiment 23 - Dynamic mechanical analysis. In: PEARCE, S. R. S. K.-A. B. M. (Org.). . Polymer Synthesis and Characterization. San Diego: Academic Press, 1998. p. 198–206.

SANTOS, F. A. *et al.* Potential of sugarcane straw for ethanol production. Química Nova, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SENNA, A. M.; MENEZES, A. J. DE; BOTARO, V. R. Study of the crosslinking density in superabsorbent gels obtained from cellulose acetate. Polímeros, v. 23, n. 1, p. 59–64, 2013.

SENNA, A. M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R. Synthesis and characterization of hydrogels from cellulose acetate by esterification crosslinking with EDTA dianhydride. Carbohydrate Polymers, v. 114, p. 260–268, 19 dez. 2014.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. Text. Resear. J, v. 29, p. 764-786, 1959

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. Carboxylic acid and amines. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7, 96–102, 2005.

SOARES, N. S. *et al.* Competitiveness of wood pulp production in different Brazilian states. CERNE, v. 19, n. 2, p. 297–305, jun. 2013.

TANG, E. *et al.* Controlled synthesis of cellulose-graft-poly[2-(diethylamino)-ethyl methacrylate] by ATRP in ionic liquid [AMIM]Cl and its pH-responsive property. European Polymer Journal, v. 66, p. 228–235, maio 2015.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. Carbohydrate Polymers, v. 109, p. 102–117, 30 ago. 2014.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F. DE; FROLLINI, E. Impact Strength and Other Properties of Lignocellulosic Composites: Phenolic Thermoset Matrices Reinforced with Sugarcane Bagasse Fibers. Polímeros, v. 12, n. 4, p. 228–239, out. 2002.

WAN DAUD, W. R.; DJUNED, F. M. Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. Carbohydrate Polymers, v. 132, p. 252–260, 5 nov. 2015.

ZHENG, Y.; YANFUL, E. K.; BASSI, A. S. A review of plastic waste biodegradation. Critical Reviews in Biotechnology, v. 25, n. 4, p. 243–250, dez. 2005.