



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQUFU
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

MARIA CAROLINE MARQUES VIEIRA

**Recipientes de acetato de celulose comercial aplicados na produção de
mudas vegetais: estudo de preparação e caracterização.**

Uberlândia – MG

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQUFU

MARIA CAROLINE MARQUES VIEIRA

**Recipientes de acetato de celulose comercial aplicados na produção de mudas
vegetais: estudo de preparação e caracterização.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Monografia apresentada ao curso de
graduação Bacharelado em Química
Industrial da Universidade Federal de
Uberlândia como requisito para obtenção de
créditos para a disciplina Trabalho de
Conclusão de Curso (GQB056).

Orientadora: Prof. Dra. Harumi Otaguro

Uberlândia – MG

2018

MARIA CAROLINE MARQUES VIEIRA

**RECIPIENTES DE ACETATO DE CELULOSE COMERCIAL APLICADOS NA
PRODUÇÃO DE MUDAS VEGETAIS: ESTUDO DE PREPARAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO.**

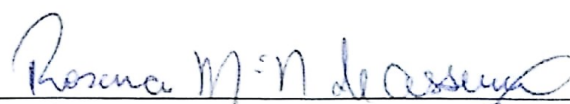
Monografia apresentada ao curso de graduação Bacharelado em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção de créditos para a disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056).

Orientadora: Profa. Dra. Harumi Otaguro

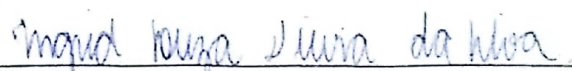
COMISSÃO EXAMINADORA



Profa. Dra. Harumi Otaguro
Orientadora
Instituto de Química – UFU – (IQUFU)



Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal – UFU – (ICENP-UFU)



Doutoranda Ingrid Souza Vieira da Silva
Instituto de Química – UFU – (IQUFU)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as graças e bênçãos derramadas sobre mim todos os dias.

Aos meus pais, Hélio e Maria de Fátima, pelo infinito amor e exemplo que me deram durante toda minha vida.

A minha orientadora, professora Dra. Harumi, pelo apoio e orientação durante todo o tempo de pesquisa.

A empresa Rhodia Solvay por disponibilizar o diacetato de celulose utilizado nos testes.

Ao professor Dr. Hamilton Kikuti, do Instituto de Ciências Agrárias –ICIAG/UFU e ao seu aluno William, pela parceria e ajuda no ensaio de biodegradabilidade.

A professora Dra. Leila Motta, da Faculdade de Engenharia Civil – FECIV/UFU, e ao seu aluno Welles, por disponibilizarem o equipamento e auxiliarem nos ensaios mecânicos.

Aos meus amigos e familiares, que sempre me incentivaram e acreditaram em mim, em especial, aos primos Ludimila e Wesley, pela grande ajuda no começo da minha graduação.

A Ingrid e a Betina, e a todos os companheiros do LAPREBOL que nunca me negaram ajuda quando precisei.

A todos os meus professores, que durante toda minha vida investiram em mim e me proporcionaram o conhecimento para que eu pudesse estar aqui hoje.

A FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

E finalmente, a todos que de alguma forma contribuíram e/ou torceram para a realização desse trabalho, o meu muito obrigada!

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.

Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Tereza de Calcutá

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Acetato de celulose.....	13
1.2. O uso de ácidos como aditivos em filmes poliméricos	14
1.3. Aplicação do acetato de celulose como recipientes de mudas vegetais	16
2. OBJETIVOS.....	17
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
3.1. Obtenção dos filmes e tubetes de acetato de celulose	17
3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	19
3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	19
3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	19
3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	20
3.6. Ensaio mecânico (tração).....	20
3.7. Ensaio de biodegradabilidade	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	23
4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	24
4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	26
4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
4.5. Ensaio mecânico (tração).....	31
4.6. Ensaio de biodegradabilidade	33
5. CONCLUSÃO	38
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

RESUMO

O acetato de celulose (AC) é o éster de celulose com maior importância comercial, sendo bastante empregado como filmes, fibras e plásticos, além de possuir inúmeros trabalhos científicos que abordam desde sua síntese e caracterização até as mais diversas aplicações, como a proposta de manuseio e aplicação deste material em compósitos. Neste trabalho o diacetato de celulose (DAC) comercial foi utilizado para produzir recipientes biodegradáveis para o cultivo de mudas vegetais, utilizando o glicerol (15% m/m em relação ao DAC) como plastificante e H_3PO_4 como aditivo de biodegradação, nas concentrações de 0,5 e 1,0% m/m. O produto final passou por testes de caracterização que indicaram que a presença do plastificante assim como do aditivo, diminuiu a estabilidade térmica do material em relação à amostra pura, no entanto, melhorou as propriedades mecânicas dos filmes tornando-os mais flexíveis (maior deformação). No ensaio de biodegradabilidade, os recipientes foram utilizados no plantio de cana-de-açúcar, sendo desenterrados e monitorados a cada mês em relação a perda de massa em função do tempo e sua morfologia. Os resultados obtidos comprovaram a eficiência do ácido fosfórico como facilitador do processo de biodegradação do DAC, levando o material a apresentar uma grande perda de massa, e em alguns casos, chegando até a total degradação em solo, a apenas 2 meses de ensaio. Apesar de serem necessários outros estudos para firmar os resultados desse trabalho tais como, quantidade de microrganismos presentes, propriedades do solo, água e condições de temperatura, a presença do ácido, de fato, aumentou a taxa de biodegradação do DAC, indicando que na proporção certa pode acelerar significativamente a degradação desse material no solo, tornando seu uso promissor como aditivo nesse tipo de matriz polimérica.

PALAVRAS-CHAVE: Acetato de celulose, ácido fosfórico, recipientes, biodegradação.

ABSTRACT

The cellulose acetate (CA) is the most important commercial cellulose ester, being widely used as films, fibers and plastics, besides having numerous scientific works that approach from its synthesis and characterization to the most diverse applications, as the proposal of handling and application of this material in composites. In this work, the commercial cellulose diacetate (CDA) was used to produce biodegradable containers for the cultivation of vegetable seedlings, using glycerol (15% w/w in relation to CDA) as plasticizer and H_3PO_4 as biodegradation additive at concentrations of 0.5 and 1.0% w/w. The final product was submitted characterization tests which indicated that the presence of the plasticizer as well as the additive decreased the thermal stability of the material compared to the pure sample, however, it improved the mechanical properties of the films making them more flexible (greater deformation). In the biodegradability test, the containers were used in the planting of sugarcane being unearthed and monitored each month in relation to the loss of mass as a function of time and its morphology. The results obtained proved the efficiency of the phosphoric acid as a facilitator of the biodegradation process of the CDA, causing the material to present a great loss of mass, and in some cases, until total degradation in soil, in only 2 months of the test. Although other studies are needed to testify the results of this work, such as amount of microorganisms present, soil properties, water and temperature conditions, the presence of the acid, in fact, increased the rate of biodegradation of the CDA, indicating that in the right proportion it can significantly accelerate the degradation of this material in the soil, making its use promising as an additive in this type of polymer matrix.

KEYWORDS: Cellulose acetate, phosphoric acid, containers, biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da unidade repetitiva da celulose e do éster de celulose, comercialmente um polímero biodegradável.	13
Figura 2: Representação esquemática da interação entre o ácido e o grupo carbonila do AC.....	15
Figura 3: Esquema proposto para a biodegradação do acetato de celulose catalisada por ácidos.	16
Figura 4: Imagens dos filmes contendo 10% m/m de AC e 15% m/m de glicerol em relação a massa do diacetato (a) sem a adição de H_3PO_4 , (b) com 0,5% m/m de H_3PO_4 e (c) com 1,0% m/m de H_3PO_4	18
Figura 5: Imagens dos recipientes contendo 10% m/m de AC e 15% m/m de glicerol em relação a massa do DAC, (a) sem adição de ácido fosfórico, (b) com 0,5% m/m de H_3PO_4 e (c) com 1,0% m/m de H_3PO_4	19
Figura 6: Imagem do equipamento utilizado para o ensaio de tração dos filmes de DAC.	21
Figura 7: Esquema ilustrativo demonstrando as etapas realizadas no ensaio de biodegradabilidade.....	22
Figura 8: Espectros de infravermelho dos filmes contendo 10% m/m de DAC: (a) puro, representado na curva em preto e (b) com 15% m/m de glicerol em relação à massa do acetato, representado na curva em vermelho.	23
Figura 9: Espectros de infravermelho dos filmes de DAC (a) sem a adição de H_3PO_4 , (b) com 0,5% m/m de H_3PO_4 e (c) com 1,0% m/m de H_3PO_4	24
Figura 10: Curvas de TGA dos filmes de DAC sem e com a adição de ácido fosfórico nas concentrações de 0,5% e 1,0% m/m.....	25
Figura 11: Curvas de DSC obtidas na primeira varredura, em preto representando o DAC em pó e em vermelho representando o filme com 15% m/m de glicerol, em relação à massa do diacetato.	26
Figura 12: Curvas de DSC obtidas na segunda varredura, em preto representando o DAC em pó e em vermelho representando o filme com 15% m/m de glicerol, em relação à massa do diacetato.	28
Figura 13: Curvas de DSC dos filmes de DAC obtidas na primeira varredura, em azul, representando a amostra com 0,5% m/m de H_3PO_4 e em rosa representando a amostra com 1,0% m/m de H_3PO_4	29

Figura 14: Curvas de DSC dos filmes de DAC, em azul, representando a amostra com 0,5% m/m de H_3PO_4 e em rosa representando a amostra com 1,0% m/m de H_3PO_4	30
Figura 15: Imagens de MEV da superfície das amostras a) sem a adição de H_3PO_4 , b) com 0,5% m/m de H_3PO_4 . e c) com a adição de 1,0% m/m de H_3PO_4 , com uma ampliação de 10000 vezes.	30
Figura 16: Curvas do ensaio de tração dos filmes de DAC sem a adição e com a adição de H_3PO_4 nas percentagens de 0,5 e 1,0% m/m.....	32
Figura 17: Imagem do tubetes desenterrados após 1 mês, 1) sem a adição de H_3PO_4 , 2) com a adição de 0,5% de H_3PO_4 e 3) com a adição de 1,0% de H_3PO_4	34
Figura 18: Imagens de MEV, ampliadas em 10000 vezes, para as amostras (a) sem a adição de H_3PO_4 , (b) com a adição de 0,5% m/m de H_3PO_4 e (c) com a adição 1,0% m/m, desenterradas após 1 mês.....	34
Figura 19: Tubetes desenterrados após 2 meses, 1) sem a adição de H_3PO_4 , 2) com a adição de 0,5% de H_3PO_4	35
Figura 20: Imagens de MEV, ampliadas em 10000 vezes, para as amostras (a) sem a adição de H_3PO_4 e (b) com a adição de 0,5% m/m de H_3PO_4 , desenterradas após 2 meses.	36
Figura 21: Imagem dos vasos onde foram enterrados os tubetes de DAC e das respectivas mudas de cana-de-açúcar em dois meses de ensaio.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de tensão máxima na ruptura, alongamento na ruptura e Módulo de Young dos filmes de DAC.	32
Tabela 2: Perda de massa dos tubetes de DAC contendo glicerol, sem a adição e com a adição de H_3PO_4 nas percentagens de 0,5% e 1,0% m/m, após 1 mês.	33
Tabela 3: Perda de massa dos tubetes de DAC, sem a adição e com a adição de H_3PO_4 nas percentagens de 0,5% e 1,0% m/m, ao longo de 2 meses.	35

LISTA DE ABREVIATURAS

σ : Tensão máxima suportada

ϵ : Deformação na ruptura

AC: Acetato de celulose

ATR: Refletância Total Atenuada

DAC: Diacetato de celulose

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

E: Módulo de Young

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GS: Grau de substituição

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

T_g: Temperatura de transição vítrea

TGA: Análise Termogravimétrica

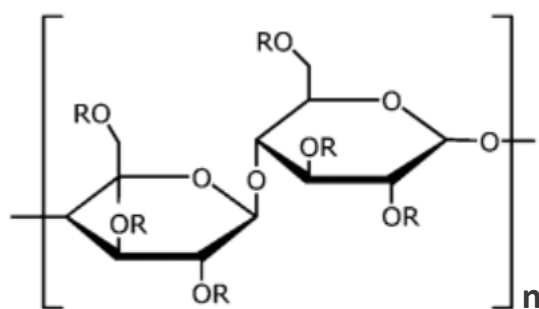
1. INTRODUÇÃO

1.1. Acetato de celulose

O acetato de celulose (AC), Figura 1, é um dos derivados da celulose com maior importância comercial, principalmente devido às seguintes propriedades: é um polímero neutro, tem a capacidade de formação de filmes transparentes e tem um baixo custo (CERQUEIRA, et al., 2010). O AC tem aplicações em diversas áreas sendo largamente utilizado como filmes, fibras e plásticos, podendo ser usado, por exemplo, em processos de separação por membranas, tais como hemodiálise, nanofiltração e osmose inversa (STRATHMANN, 1976; LIAO, et al., 2005), matrizes para liberação controlada de fármacos (EDGAR, 2007), sensores e proteção de filmes ópticos (EDGAR, et al., 2001), separação de gases (SRIDHAR, et al., 2007), e preparação de filmes de alumina (KOBAYASHI, et al., 2005).

Outro campo interessante de aplicação para o AC é na utilização como matriz na incorporação de polímeros condutores (CERQUEIRA, et al., 2009) e macrociclos (DOUGLAS; EATON, 2002). Além disso, blendas de AC e polianilina têm sido usadas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e eletrocromáticos (PLANES, et al., 1998) e eletrodos seletivos (LINDFORS, et al., 1999).

Figura 1: Estrutura da unidade repetitiva da celulose e do éster de celulose, comercialmente um polímero biodegradável.



Celulose: R= H

Acetato de celulose: R = H ou CH₃CO

Fonte: (QUINTANA, et al., 2012).

Os derivados acetilados da celulose são produzidos por reações de acetilação que ocorrem geralmente através do uso de ácido acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante, e ácidos sulfúrico e perclórico como catalisadores. O AC é, assim,

produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila. Como consequência pode-se obter materiais com diferentes graus de substituição (GS) (sendo o grau de substituição o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica), o qual pode variar de zero (para a celulose) a 3 (para um material tri-substituído) (CERQUEIRA, et al., 2010). O GS é um parâmetro de extrema importância, pois afeta a cristalinidade do polímero (HEINZE; LIEBERT, 2004), o potencial de biodegradabilidade e a solubilidade em diferentes solventes, entre outras propriedades.

O AC é um material não tóxico e a presença de um grande número de hidroxilas em sua cadeia macromolecular, conforme Figura 1, faz com que seu potencial biodegradativo seja aumentado, reflexo de um menor grau de substituição. O processo de biodegradação em solos de filmes de acetato de celulose é acelerado pela presença de alguns ácidos, já que, foi observado que esses ácidos interagem com a cadeia polimérica do AC facilitando a hidrólise do polímero provocada por microrganismos presentes no solo. Dentre esses ácidos, o ácido fosfórico vem sendo utilizado pois além de acelerar a biodegradação do polímero, ainda libera o fósforo no solo, que é um importante macronutriente para as plantas. (QUINTANA, et al., 2012).

De fato, é um polímero amplamente conhecido e estudado, vide a produção de inúmeros trabalhos científicos que abordam desde a síntese, caracterização até as mais diversas aplicações, como a proposta de manuseio e aplicação deste material em compósitos (QUINTANA, et al., 2012; WIBOWO, et al., 2006).

1.2. O uso de ácidos como aditivos em filmes poliméricos

O acetato de celulose é um material biodegradável, embora sua taxa de degradação não seja tão boa quanto de materiais naturais como a celulose, portanto deve ser melhorada. Estudos sobre a biodegradabilidade do AC mostram que sua taxa de biodegradação depende do seu GS, em outras palavras, à medida que o GS diminui, a taxa de biodegradação aumenta, sendo que a etapa determinante de sua biodegradação é denominada desacetilação (MORIYOSHI, et al., 2002).

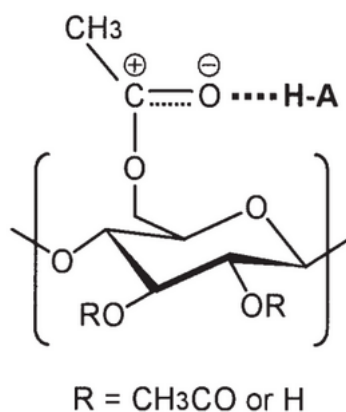
No mecanismo de biodegradação, a desacetilação é acelerada pela enzima hidrolase, produzida por microrganismos (SAKAI, et al., 1996). Todavia, é possível que o grupo acetil do AC possa ser "quimicamente" eliminado como ácido acético por meio de hidrólise ácida ou básica, sem a participação de microrganismos, ou ainda, a hidrólise

ácida ou básica pode tornar o GS do AC menor, facilitando a degradação por ação de microrganismos (YAMASHITA, et al., 2004).

Estudos feitos adicionando ácido fosfórico e/ou outros ácidos (maléico, adípico, mandélico e *p*-toluenossulfônico) em filmes de AC favoreceram o processo de degradação, quando os mesmos foram enterrados no solo. Os filmes que continham ácidos apresentaram uma perda de massa maior que os filmes sem o ácido. É possível que a perda de massa dos filmes contendo ácido no estágio inicial (20 dias após o enterramento) pode ser atribuída a certos fatores como eluição do ácido, desacetilação química e biodegradação do AC. Os ácidos utilizados são muito solúveis em água, portanto sua eluição pelas bordas do filme é um fator que não deve ser ignorado. Assim, uma perda de massa maior que a quantidade de ácido adicionada pode ser considerada degradação do AC (YAMASHITA, et al., 2005).

Foram observadas fortes interações dos grupos acetil do AC com alguns ácidos, devido à formação de ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila do ácido e o grupo carbonila do AC, onde o grupo acetil fica mais ativado para a hidrólise, conforme visualizado pelo esquema na Figura 2. Assim, pode-se dizer que a intensidade dessa interação é um fator que influencia na biodegradabilidade dos filmes contendo ácido (YAMASHITA, et al., 2005).

Figura 2: Representação esquemática da interação entre o ácido e o grupo carbonila do AC.

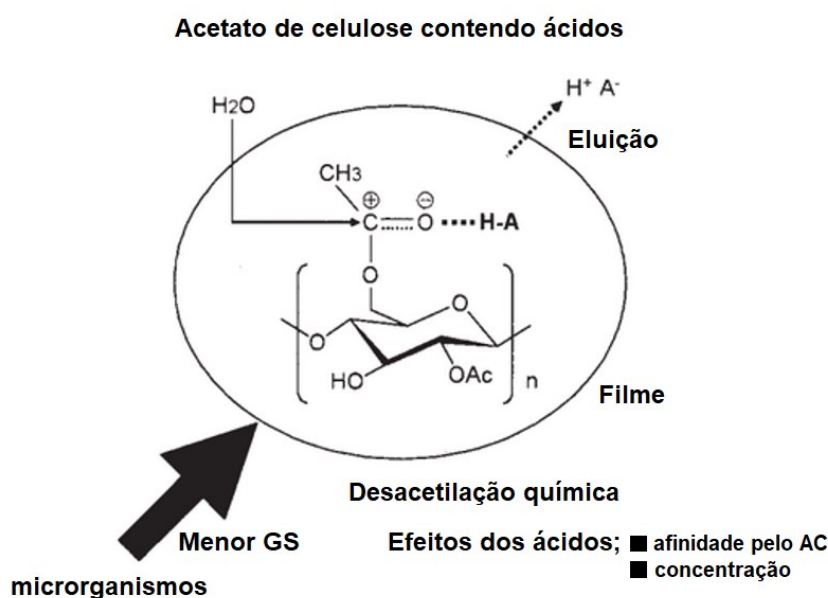


Fonte: (YAMASHITA, et al., 2005).

A Figura 3 mostra o esquema proposto para a biodegradação do acetato de celulose catalisada por ácidos, onde o AC é mais ativado para a hidrólise devido à interação com o ácido, já que o hidrogênio ácido interage com o oxigênio da carbonila do

grupo acetil, doando densidade de carga para que esse oxigênio, que fica com densidade de carga mais negativa e assim “puxa” os elétrons da ligação dupla deixando o carbono com densidade de carga mais positiva, facilitando o ataque da molécula de água presente no meio a esse carbono. Consequentemente, a molécula de AC sofre desacetilação por contato com a água no ambiente tornando-se menos substituída, portanto mais suscetível a ação dos microrganismos presentes no solo.

Figura 3: Esquema proposto para a biodegradação do acetato de celulose catalisada por ácidos.



Fonte: (YAMASHITA, et al., 2005).

Apesar de considerar outros fatores, os estudos mostraram que a adição de ácido de fato melhora a biodegradabilidade dos filmes de AC, no entanto, a universalidade desses resultados precisa ser firmada por pesquisas adicionais sobre fatores ambientais como microrganismos, propriedades do solo, água e condições de temperatura.

1.3. Aplicação do acetato de celulose como recipientes de mudas vegetais

Na região do Triângulo Mineiro, na qual, a Universidade Federal de Uberlândia (UFU) encontra-se inserida, o agronegócio tem um papel primordial na economia do Estado de Minas Gerais. Neste sentido, os recipientes (tubetes, embalagens, potes, etc.) para acomodação de mudas vegetais para reflorestamento ou plantio de distintas culturas têm aceitação e amplo mercado de consumo.

Atualmente, os recipientes (mais conhecidos como tubetes) utilizados para essa finalidade são produzidos a partir de poliolefinas como, por exemplo, o polipropileno e o poliestireno, ditos “commodities”. Sendo assim, o baixo custo de produção destas resinas é a principal vantagem no mercado de tubetes, aliado a característica mecânica necessária a moldagem e ao manuseio do produto. Por outro lado, esse material apresenta como desvantagens o uso retornável em cada plantio, ou seja, a muda deve ser retirada manualmente e o recipiente reutilizado em um novo plantio. Esse manuseio pode acarretar perdas devido ao ressecamento e quebra dos tubetes. Outro aspecto importante que deve ser mencionado é que neste processo de retirada da muda do tubo para replantio pode trazer perdas no índice de aproveitamento das mudas. Neste sentido, a substituição do plástico por recipientes biodegradáveis irá facilitar o processo de replantio e favorecer o desenvolvimento das mudas. Sendo assim, a produção de recipientes biodegradáveis de AC é um caminho importante e interessante para ampliar o leque de aplicação deste material.

2. OBJETIVOS

- Produzir embalagens de DAC comercial pelo método de “casting” e utilizar glicerol como plastificante e ácido fosfórico como aditivo acelerador de biodegradação.
- Caracterizar o material produzido visando determinar suas características estruturais, propriedades e estabilidade através das técnicas de FTIR, TGA, DSC, MEV e ensaio mecânico (tração).
- Testar a eficiência do ácido fosfórico como agente acelerador de biodegradação através de um ensaio de biodegradabilidade, utilizando as embalagens na formação de mudas de cana-de-açúcar.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Obtenção dos filmes e tubetes de acetato de celulose

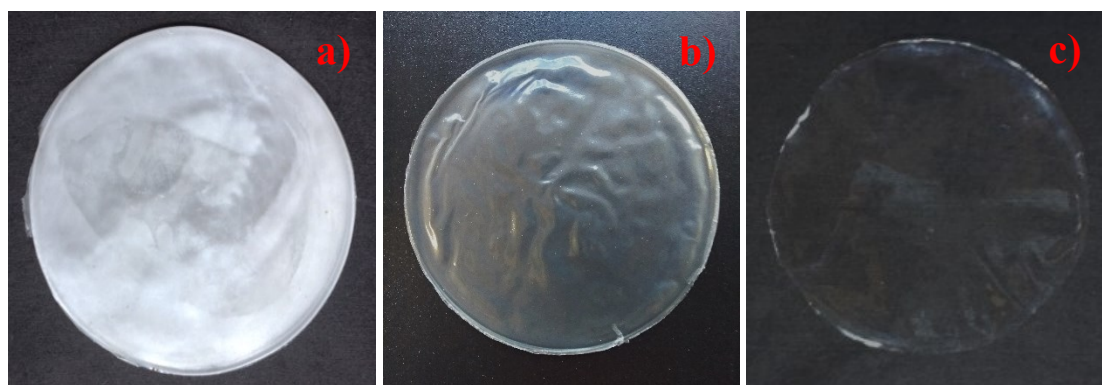
Foi utilizado o diacetato de celulose em forma de flocos, fornecido pela empresa Rhodia Solvay (Santo André – SP). Os filmes assim como os tubetes foram obtidos pelo método de “casting”, onde os flocos de DAC e o plastificante (Glicerol P.A.) foram dissolvidos em Acetona P.A. sob agitação de 500 rpm durante 2 horas. Os filmes foram

formados a partir de soluções transferidas para placas de Petri, sob atmosfera controlada de acetona, a fim de manter uma evaporação lenta e evitar a formação de rugosidades no filme. Já os tubetes foram produzidos utilizando copos descartáveis como moldes. Os moldes eram mergulhados separadamente 3 vezes na solução, a fim de cobrir uma maior extensão do molde e alcançar uma espessura satisfatória, em seguida eram colocados para secar a temperatura ambiente e por fim, os recipientes de diacetato de celulose foram desmoldados após toda a evaporação do solvente.

A concentração de DAC utilizada foi de 10% m/m, enquanto que a concentração de glicerol foi de 15% m/m em relação à massa do DAC. Essas concentrações, foram obtidas por meio de estudos anteriores que permitiram otimizar a quantidade de reagentes utilizados assim como alcançar filmes/tubetes de melhor aparência e mais fáceis de moldar e desmoldar. A adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) foi feita ainda na etapa de solução, nas concentrações de 0,5 e 1,0% m/m.

Os filmes obtidos são apresentados na Figura 4 enquanto que os tubetes obtidos encontram-se na Figura 5.

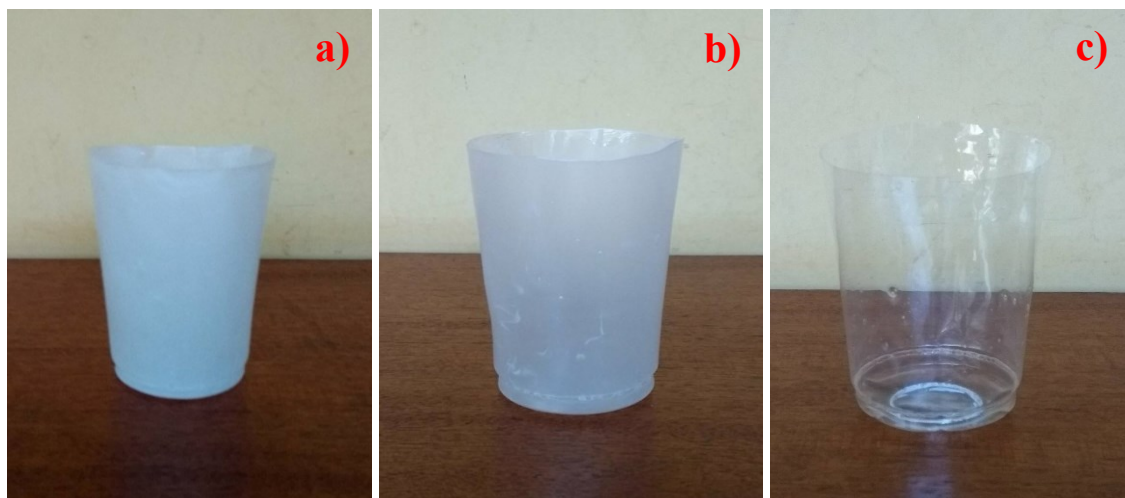
Figura 4: Imagens dos filmes contendo 10% m/m de AC e 15% m/m de glicerol em relação a massa do diacetato (a) sem a adição de H_3PO_4 , (b) com 0,5% m/m de H_3PO_4 e (c) com 1,0% m/m de H_3PO_4 .



Fonte: A autora.

Assim como o DAC e o glicerol, as concentrações de ácido utilizadas foram determinadas através de estudos prévios onde testou-se quantidades maiores e menores que as citadas, no entanto observou-se que quantidades maiores que 1,0% m/m dificultavam a etapa de desmoldar os tubetes, portanto foram descartadas. E ainda, foram testadas as concentrações de 0,2 e 0,6% m/m, que apresentaram aparência e propriedades (térmica, mecânica e biodegradabilidade) semelhantes, portanto utilizou-se um valor entre ambos, de 0,5% m/m.

Figura 5: Imagens dos recipientes contendo 10% m/m de AC e 15% m/m de glicerol em relação a massa do DAC, (a) sem adição de ácido fosfórico, (b) com 0,5% m/m de H_3PO_4 e (c) com 1,0% m/m de H_3PO_4 .



Fonte: A autora.

3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} e 32 varreduras. As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos tubetes de DAC com e sem a presença dos aditivos. Para esta análise foi utilizado um equipamento Shimadzu DTG-60/60H. As amostras com massa entre 5 e 7 mg foram colocadas em um porta amostra de alumínio e aquecidas de 25 até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} .

3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises térmicas de DSC foram realizadas em um equipamento da marca TA-Instruments, modelo DSC Q20. As amostras com massa entre 3 e 5 mg foram aquecidas em cadinhos herméticos de alumínio de 25 até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de 10

°C min⁻¹ sob fluxo contínuo de nitrogênio a 50 mL min⁻¹. Foram realizadas primeira e segunda varreduras, e o software TA Analysis foi utilizado para o cálculo das entalpias.

3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Essa técnica foi utilizada para avaliar a morfologia de superfície dos filmes de DAC puro, com adição de plastificante, e ainda dos filmes que foram submetidos ao ensaio de biodegradabilidade, a fim de estabelecer uma comparação entre eles. Para esta análise as amostras foram fixadas no suporte de porta- amostra e revestidas com uma camada de ouro de (1-10 nm de espessura), e em seguida observadas com uma tensão de aceleração de 5 kV. As amostras foram analisadas em um equipamento VEGA3 TESCAN e suas dimensões foram determinadas pela análise das micrografias utilizando o software VEGA3. O microscópio utilizado pertence ao Laboratório Multiusuário da UFU (LMIQ-UFU) alocado no Instituto de Química da UFU.

3.6. Ensaio mecânico (tração)

A partir dessa técnica foi possível determinar os parâmetros de Tensão na ruptura (σ) e elongação na ruptura (ϵ) dos filmes de DAC, assim como extrair o módulo de Young (E). As medidas de espessura dos filmes submetidos ao ensaio mecânico foram realizadas com um micrômetro digital ZAAS com precisão de 0,001 mm. Sendo medida em 5 pontos e seu valor médio utilizado no ensaio. As amostras foram cortadas em tiras retangulares de dimensões (2 x 7 cm) com o auxílio de um cortador de lâmina de marca Vonter e acondicionadas a temperatura ambiente (25 °C) por 24 horas. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente (25 °C) utilizando um equipamento Instron modelo 5982 a uma velocidade de estiramento de 25 mm/min e distância entre as garras de 5 cm de acordo com a norma ASTM D 882-02, e, célula de carga de 5,0 kN (vide Figura 6). Foram ensaiadas 10 amostras para cada formulação e os resultados médios foram apresentados.

Figura 6: Imagem do equipamento utilizado para o ensaio de tração dos filmes de DAC.



Fonte: A autora.

3.7. Ensaio de biodegradabilidade

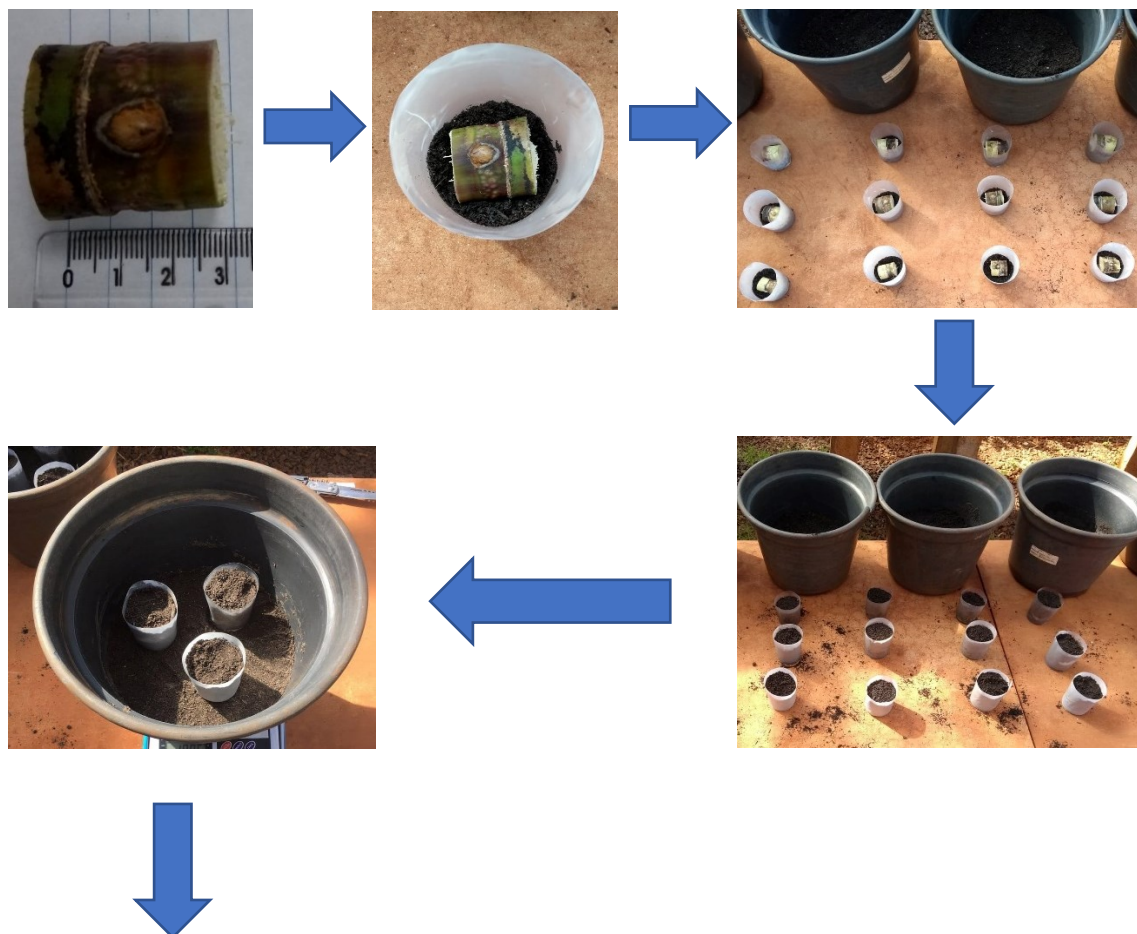
Para analisar a influência do ácido fosfórico na biodegradabilidade dos tubetes de DAC foi realizado ensaio em um sistema simulando as condições em solo, no qual, os tubetes foram enterrados contendo colmos (toletes) de cana-de-açúcar mais o substrato. A cana-de-açúcar foi escolhida devido ao tamanho dos toletes serem adequados ao tamanho dos recipientes. Os tubetes foram enterrados em vasos de acrílico até que a cana brotasse e pudesse ser transferida para o solo. Em cada vaso foram colocados três toletes, cada um com seu respectivo tubete, sendo que as formulações dos tubetes utilizados foram de 0%, 0,5% e 1,0% m/m de H_3PO_4 . O processo de biodegradação do polímero foi acompanhado ao longo do tempo, assim como foi observado como o uso desse material pode interferir no desenvolvimento da planta. O ensaio foi realizado utilizando o substrato Bioplant e a espécie de cana-de-açúcar utilizada foi *Saccharum officinarum*.

A Figura 7 apresenta as etapas do experimento, sendo que primeiro tem-se os toletes de cana-de-açúcar medindo aproximadamente 3 cm, em seguida, sendo colocados no interior dos tubetes já com um pouco de substrato, e por fim foram cobertos com o restante do substrato. Na sequência os três tipos distintos de tubetes foram enterrados em vasos para acompanhar o processo de crescimento do broto. No total foram utilizados 6

vasos, portanto 18 amostras, cada vaso foi preenchido com cerca de 4,2 Kg de substrato, até que os tubetes ficassem completamente cobertos.

O ensaio foi realizado em uma casa de vegetação localizada no bloco 4N no Campus Umuarama da UFU, onde foram controladas a temperatura e umidade do ambiente. Os vasos eram regados de acordo com a necessidade de água do substrato, lembrando que os tubetes foram perfurados no fundo para permitir a saída do excesso de água de seu interior. O processo de degradação foi monitorado a cada mês, durante dois meses. Após desenterrados, os tubetes foram lavados, secos e pesados, em seguida o processo de biodegradação foi feito avaliando a aparência dos tubetes e sua perda de massa, além de utilizar a técnica de MEV para avaliar sua morfologia e comparar com os resultados antes do ensaio.

Figura 7: Esquema ilustrativo demonstrando as etapas realizadas no ensaio de biodegradabilidade.





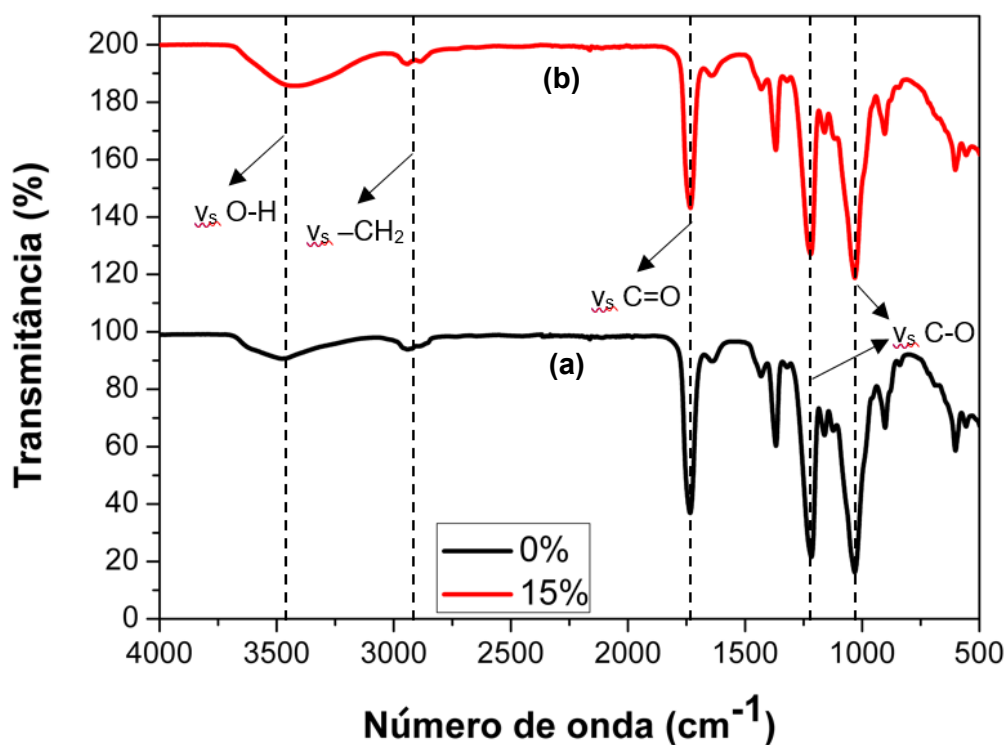
Fonte: A autora.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 8 e 9 exibem os espectros de infravermelho obtidos para os filmes com 10% m/m de DAC, sem a adição de plastificante e com a adição de plastificante e de H_3PO_4 .

Figura 8: Espectros de infravermelho dos filmes contendo 10% m/m de DAC: (a) puro, representado na curva em preto e (b) com 15% m/m de glicerol em relação à massa do acetato, representado na curva em vermelho.

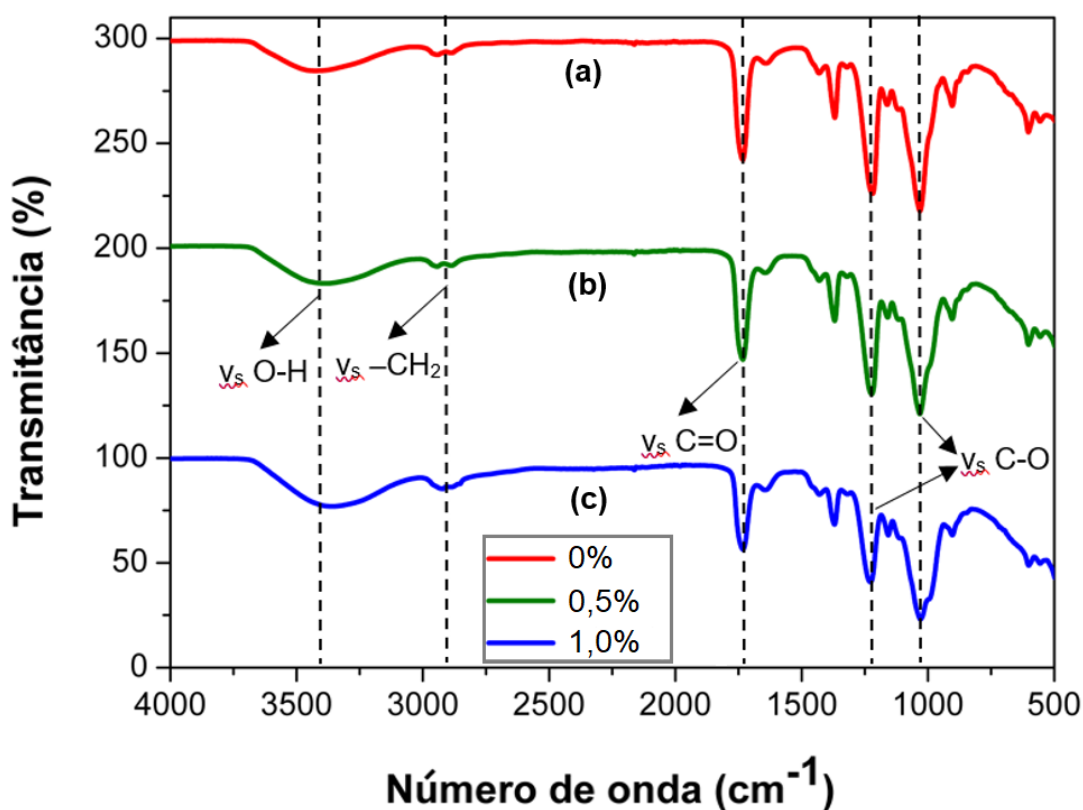


Fonte: A autora.

Com base na Figura 8, é possível verificar que os espectros da amostra pura e da amostra contendo o plastificante mostraram-se semelhantes apresentando bandas nas

mesmas regiões. A incorporação do glicerol foi acompanhada através do aumento nas intensidades das bandas em torno de 3500 cm^{-1} (referente a deformação axial da ligação -OH), 2900 cm^{-1} (referente a deformação axial da ligação -CH_2), e das duas bandas entre $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ (referentes a deformação axial da ligação C-O).

Figura 9: Espectros de infravermelho dos filmes de DAC (a) sem a adição de H_3PO_4 , (b) com 0,5% m/m de H_3PO_4 e (c) com 1,0% m/m de H_3PO_4 .



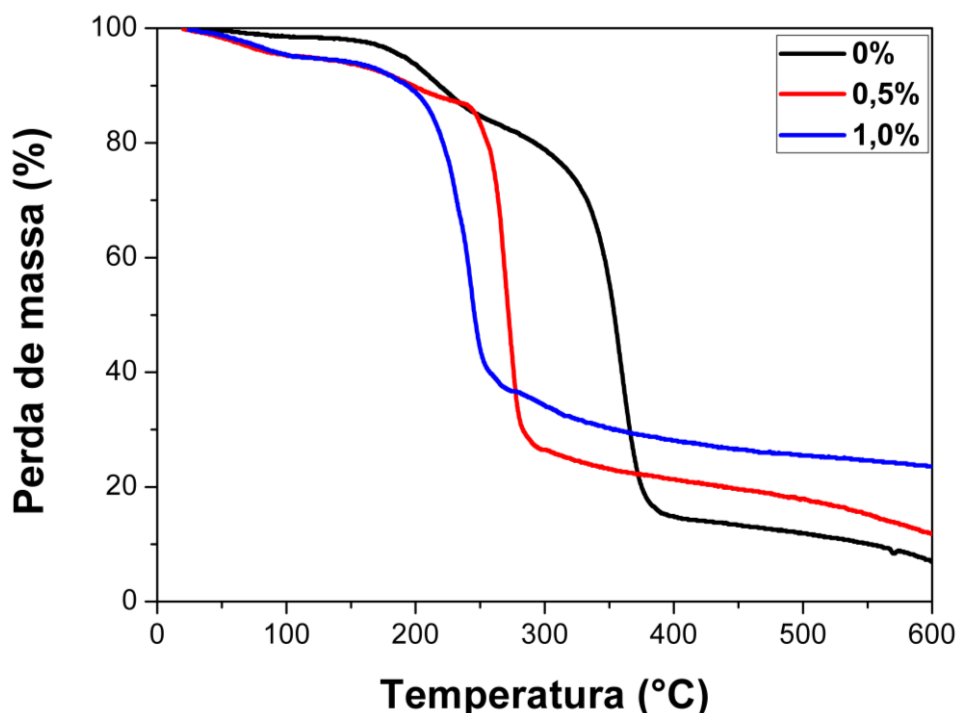
Fonte: A autora.

A adição de H_3PO_4 não parece ter deslocado nenhuma banda de absorção, conforme Figura 9, entretanto observa-se também um aumento na banda em torno de 3500 cm^{-1} , referente ao grupo -OH , se comparado ao filme que só contém glicerol. Esse aumento pode ser atribuído a presença dos grupos -OH presentes na molécula de ácido fosfórico, já que dois dos três hidrogênios da molécula estão ligados a átomos de oxigênio.

4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 10 exibe as curvas de TGA obtidos para os filmes com 10% m/m de DAC, 15% m/m de glicerol, em relação a massa do DAC, e diferentes concentrações de ácido fosfórico.

Figura 10: Curvas de TGA dos filmes de DAC sem e com a adição de ácido fosfórico nas concentrações de 0,5% e 1,0% m/m.



Fonte: A autora.

Como pode ser visualizada na Figura 10, a curva em preto, correspondente ao filme em que não foi adicionado ácido fosfórico, apresenta três eventos, sendo que o primeiro em aproximadamente 100 °C pode ser atribuído a perda de água; o segundo em aproximadamente 150 °C pode ser atribuído à perda de uma molécula menor como o próprio glicerol, e o terceiro evento em aproximadamente 320 °C, é o evento principal, ou seja, a perda de massa do polímero de DAC.

Já as curvas em vermelho e azul, correspondem à adição de 0,5 e 1,0% de H_3PO_4 , respectivamente. De acordo com as curvas ocorre um primeiro evento em aproximadamente 100 °C que pode ser atribuído à perda de água, e um segundo evento, atribuído à degradação do acetato de celulose, que se inicia em aproximadamente 240 °C para o filme contendo 0,5% de H_3PO_4 , e em 180 °C para o filme contendo 1,0% de H_3PO_4 .

É possível observar que as amostras não se degradam totalmente, isso pode estar associado a uma grande polidispersidade do polímero, ou seja, a presença de moléculas

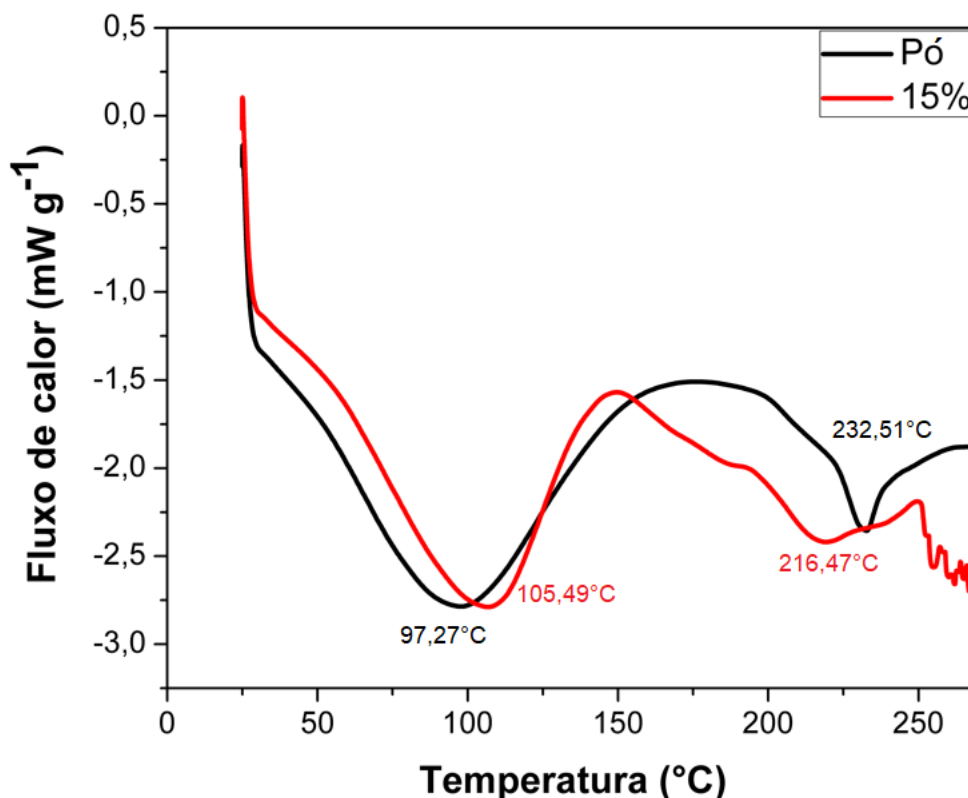
de DAC com massas molares distintas que se degradam separadamente, nesse caso, moléculas com massas molares maiores só se degradam totalmente em temperaturas superiores a 600 °C.

Assim, é possível verificar que a adição de ácido fosfórico diminui a estabilidade térmica do material, acelerando sua degradação por temperatura.

4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 11 mostra as curvas de DSC para uma amostra de DAC em pó e para o filme com a adição de plastificante. Os valores de entalpia foram estimados utilizando o software TA Analysis.

Figura 11: Curvas de DSC obtidas na primeira varredura, em preto representando o DAC em pó e em vermelho representando o filme com 15% m/m de glicerol, em relação à massa do diacetato.



Fonte: A autora.

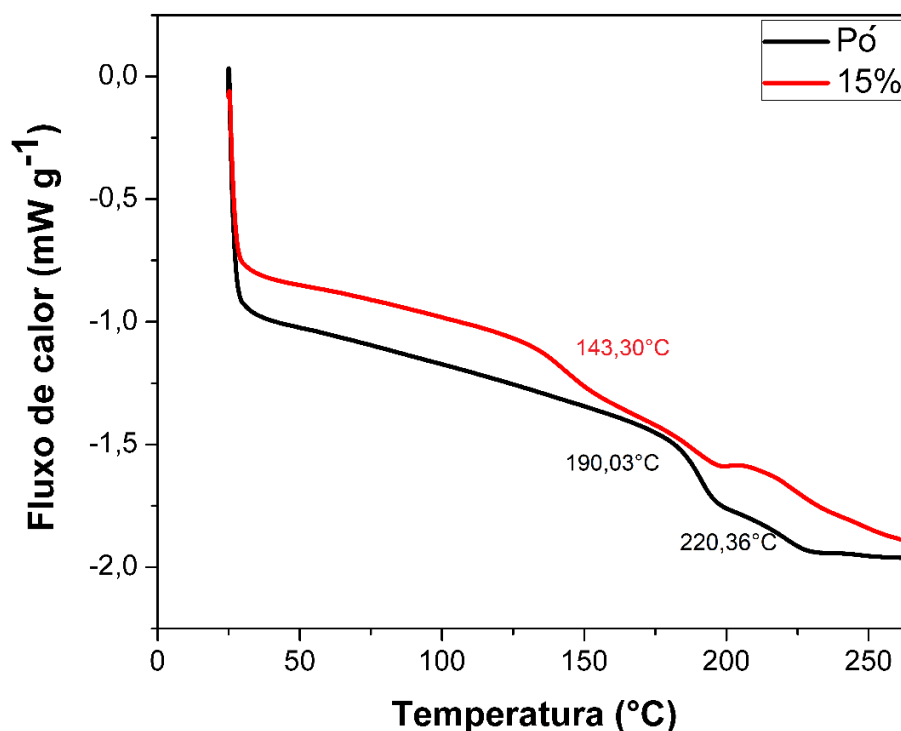
Como ilustrado na Figura 11, ambas as curvas apresentam dois eventos endotérmicos. O primeiro evento está associado à saída de água, sendo que na amostra de DAC em pó isso ocorre em 97,3 °C com uma entalpia de 103,7 J g⁻¹, enquanto que para o filme com adição de glicerol ocorre em 105,5 °C com uma entalpia de 87,2 J g⁻¹.

A amostra de DAC em pó utilizada foi retirada do material comercial em forma de flocos, assim, como esse polímero não é hidrofílico, a água presente na amostra estaria na forma livre, portanto sua saída ocorreu na temperatura normal de evaporação da água, pouco abaixo de 100 °C. Já no filme de DAC a saída de água se deu em uma temperatura um pouco maior indicando que a água presente poderia estar interagindo com o material por meio de interações fracas.

É possível observar ainda a presença de um segundo evento, que está associado à fusão da molécula de DAC. A curva em preto apresenta um pico endotérmico com uma temperatura de fusão de 232,51 °C para a amostra de DAC em pó, semelhante ao descrito na literatura (SUN; CABASSO, 1991), enquanto que na curva em vermelho esse pico desloca-se para uma temperatura de 216,5 °C para o filme com a presença de glicerol. Isso pode ser explicado pelo fato de que o plastificante permite uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, diminuindo as interações intermoleculares entre essas cadeias, fazendo com que a fusão do polímero ocorra em uma temperatura menor, seguido da própria degradação. As entalpias de fusão para as amostras em pó e para o filme com glicerol foram de 17,1 J g⁻¹ e 11,7 J g⁻¹, respectivamente.

A Figura 12 apresenta as curvas de DSC obtidas na segunda varredura para uma amostra de DAC em pó e para o filme com a adição de 15% de plastificante.

Figura 12: Curvas de DSC obtidas na segunda varredura, em preto representando o DAC em pó e em vermelho representando o filme com 15% m/m de glicerol, em relação à massa do diacetato.



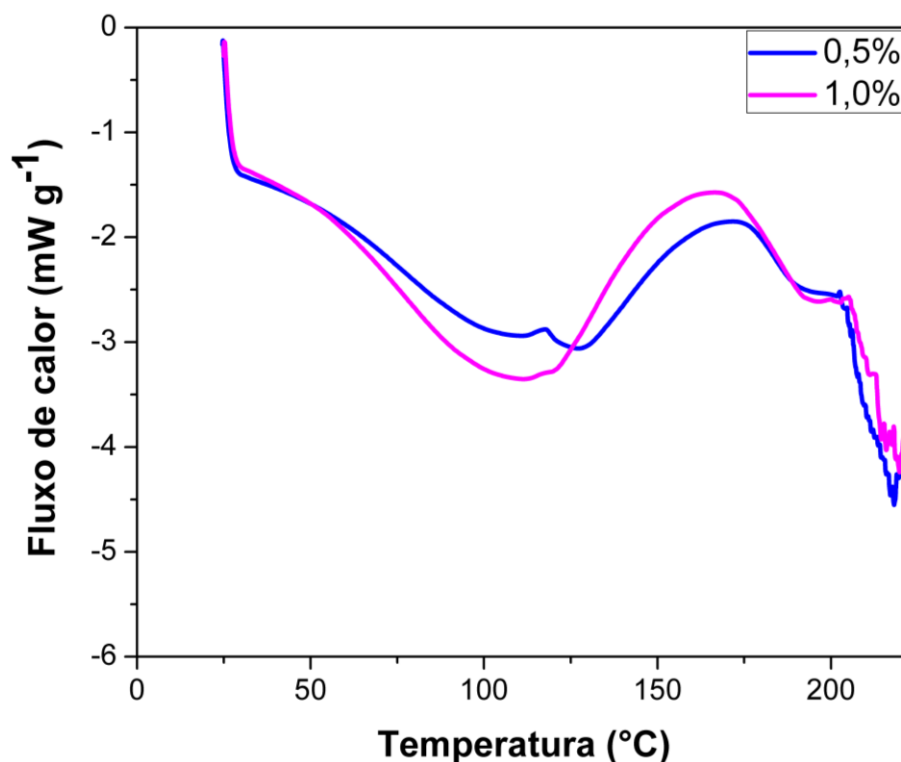
Fonte: A autora.

Como pode ser observado na Figura 12, a curva referente ao DAC em pó apresenta dois eventos, um em 190,0 °C e outro em 220,4 °C, correspondentes a duas temperaturas de transição vítrea (T_g) do material. O sinal duplo sugere a presença de duas regiões vítreas podendo ser atribuídas a DAC com massas molares distintas. O valor de 190,03 °C se assemelha ao valor descrito na literatura (SUN; CABASSO, 1991).

A curva em vermelho mostra que a adição de glicerol contribuiu para deslocar a T_g para uma temperatura menor que o DAC puro, estimada em 143,3 °C, devido à presença do plastificante que altera a mobilidade das cadeias do polímero e influencia a T_g da mesma forma que o ponto de fusão, deslocando para valores inferiores, como está ilustrado na Figura 11.

A Figura 13 mostra as curvas de DSC para as amostras de DAC com a adição de ácido fosfórico.

Figura 13: Curvas de DSC dos filmes de DAC obtidas na primeira varredura, em azul, representando a amostra com 0,5% m/m de H_3PO_4 e em rosa representando a amostra com 1,0% m/m de H_3PO_4 .

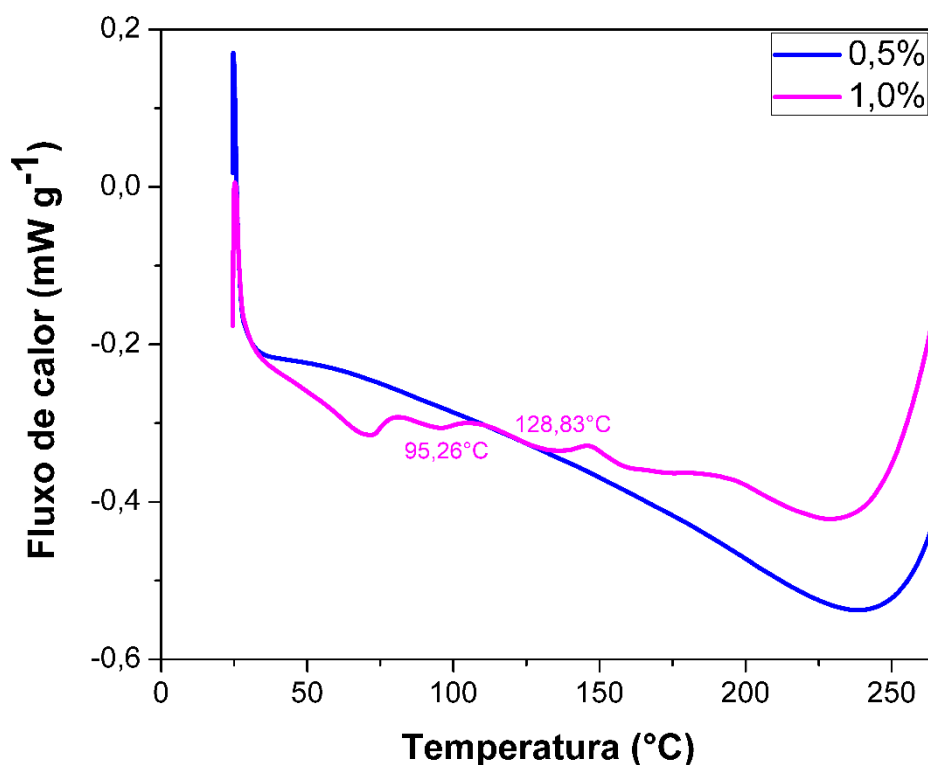


Fonte: A autora.

O DAC é um polímero semicristalino, portanto possui regiões amorfas e cristalinas. Com a adição do ácido fosfórico observa-se que a fusão referente a região cristalina do material desloca-se para temperaturas inferiores em comparação ao filme sem o aditivo (vide Figura 11), e assim a fusão vem acompanhada da degradação do material, em aproximadamente 220 °C, o que está representado no segundo evento das curvas da Figura 13.

A Figura 14 mostra as curvas de DSC obtidas na segunda varredura para as amostras de DAC com a adição de ácido fosfórico.

Figura 14: Curvas de DSC dos filmes de DAC, em azul, representando a amostra com 0,5% m/m de H_3PO_4 e em rosa representando a amostra com 1,0% m/m de H_3PO_4 .



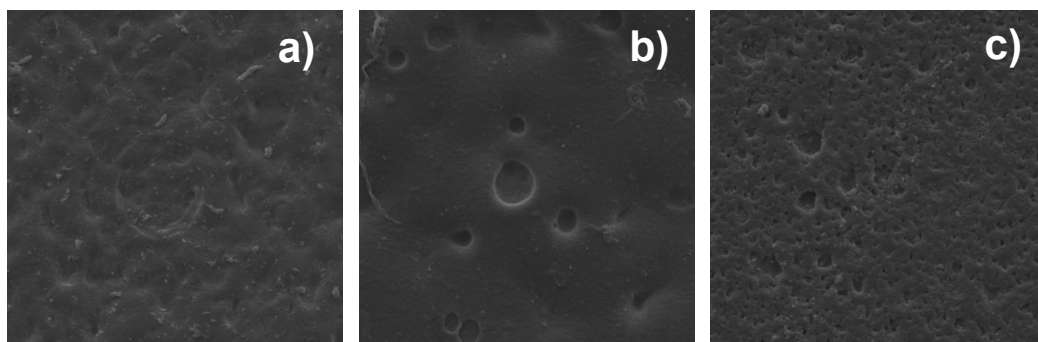
Fonte: A autora.

Como ilustrado na Figura 14, na curva que representa o filme contendo 0,5% de H_3PO_4 não possível visualizar nenhum evento. Já com 1,0% de H_3PO_4 a curva apresentou eventos que se comparados às curvas do DAC em pó e do filme com 15% de glicerol (vide Figura 12), podem corresponder a combinação das duas curvas. Se considerarmos como valores de T_g , esses valores foram deslocados para temperaturas inferiores de 95,3 °C e 128,8 °C, mostrando que a presença do aditivo pode diminuir a T_g do material assim como fez com o ponto de fusão, conforme Figura 13. Outro aspecto que pode ser considerado é a saída do ácido.

4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da superfície das amostras de DAC são apresentadas na Figura 15.

Figura 15: Imagens de MEV da superfície das amostras a) sem a adição de H_3PO_4 , b) com 0,5% m/m de H_3PO_4 . e c) com a adição de 1,0% m/m de H_3PO_4 , com uma ampliação de 10000 vezes.



Fonte: A autora.

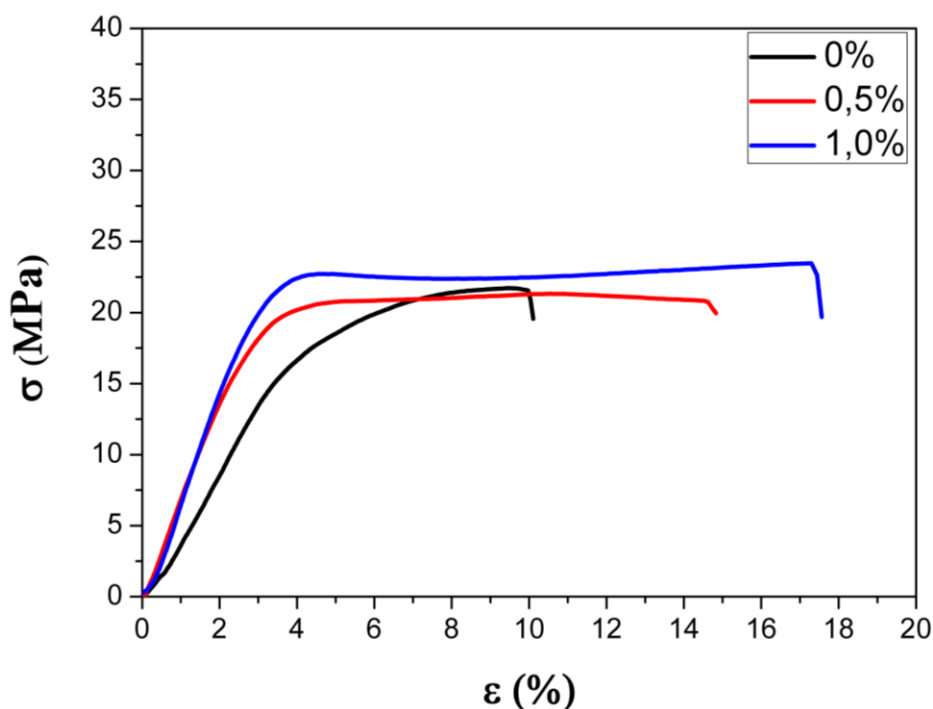
A micrografia de superfície para o filme sem adição de ácido fosfórico, ilustrada na Figura 15(a), mostra a presença do glicerol disperso no filme, sem a formação de poros, o que indica que há uma boa interação entre a matriz polimérica e o plastificante, embora a superfície apresente algumas irregularidades, que podem estar associadas a uma rápida evaporação do solvente.

A Figura 15(b), apresenta o aparecimento de poros na superfície do material, que podem ser provocados pela forte interação entre o ácido fosfórico e os grupos acetil do AC, que de alguma maneira podem ter modificado a estrutura das cadeias poliméricas. Esse efeito fica mais evidente na Figura 15(c), pois com o aumento da quantidade do aditivo, o filme se mostra com mais poros e com a superfície ainda mais heterogênea.

4.5. Ensaio mecânico (tração)

A Figura 16 mostra as curvas obtidas para os filmes contendo 15% m/m de glicerol em relação a massa do DAC, com e sem a adição de H_3PO_4 .

Figura 16: Curvas do ensaio de tração dos filmes de DAC sem a adição e com a adição de H_3PO_4 nas percentagens de 0,5 e 1,0% m/m.



Fonte: A autora.

A Tabela 1 apresenta os valores de tensão máxima na ruptura (σ), alongação na ruptura (ϵ) e Módulo de elasticidade ou de Young (E).

Tabela 1: Valores de tensão máxima na ruptura, alongamento na ruptura e Módulo de Young dos filmes de DAC.

Amostras	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
0% H_3PO_4	21,72 ± 0,36	10,11 ± 0,28	1248,20 ± 1,01
0,5% H_3PO_4	21,30 ± 1,18	14,83 ± 0,54	1395,39 ± 0,98
1,0% H_3PO_4	23,47 ± 1,40	18,15 ± 0,48	1591,62 ± 1,87

Fonte: A autora.

A tensão máxima na ruptura (σ) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura. A alongação na ruptura (ϵ) trata-se da forma como o material pode deformar-se até a ruptura. O módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young (E) é um indicador da rigidez do filme. Quanto maior for o módulo, menor será deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão (CALLISTER, 2007).

Como é possível observar na Figura 16, todas as curvas apresentam um perfil semelhante, no entanto a amostra contendo 1,0% de ácido fosfórico apresentou uma maior

deformação, e considerando que todas possuem a mesma quantidade de plastificante, pode-se notar que a quantidade de H_3PO_4 também pode influenciar no aumento da capacidade de deformação.

Conforme pode ser visualizado na Tabela 1, a amostra com 1,0% de H_3PO_4 além de apresentar maior valor de alongação na ruptura também apresenta o maior valor de tensão máxima suportada, o que implica em um maior valor de E, mostrando que esta amostra suporta uma tensão maior que as demais, antes de sofrer uma deformação plástica ou permanente.

Esses parâmetros são importantes na hora de definir a escolha de um material para determinada aplicação, nesse caso, os resultados mostram que a adição do ácido fosfórico além de auxiliar na biodegradação dos tubetes, pode interferir de forma positiva nas propriedades mecânicas se comparado ao material que contém somente plastificante, o que é um fator importante tanto na hora de moldar os tubetes quanto em relação à sua flexibilidade depois de prontos.

4.6. Ensaio de biodegradabilidade

A Tabela 2 mostra a perda de massa (%) das amostras desenterradas após 1 mês de experimento.

Tabela 2: Perda de massa dos tubetes de DAC contendo glicerol, sem a adição e com a adição de H_3PO_4 nas percentagens de 0,5% e 1,0% m/m, após 1 mês.

Amostras	Massa inicial (g)	Massa após 1 mês (g)	Perda de massa (%)
0% H_3PO_4	1,9019	1,8450	3,00
0,5% H_3PO_4	1,9133	1,4798	22,66
1,0% H_3PO_4	1,3885	0,6507	53,14

Fonte: A autora.

Como pode ser visualizado na Tabela 2 e como era esperado, a perda de massa aumentou com o conteúdo de ácido fosfórico, e no decorrer de 1 mês, a amostra que perdeu maior massa em termos de porcentagem foi a amostra contendo 1,0% de ácido fosfórico, perdendo cerca de 53% de sua massa inicial, enquanto que a amostra que não continha ácido fosfórico perdeu apenas 3% de sua massa inicial.

A Figura 17 exhibe os tubetes após serem desenterrados e lavados para retirada do excesso de substrato e antes da análise de perda de massa.

Figura 17: Imagem do tubetes desenterrados após 1 mês, 1) sem a adição de H_3PO_4 , 2) com a adição de 0,5% de H_3PO_4 e 3) com a adição de 1,0% de H_3PO_4 .

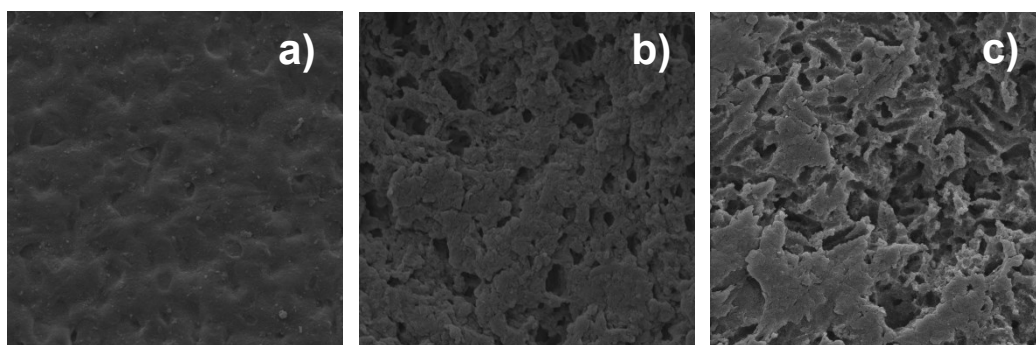


Fonte: A autora.

A degradação dos tubetes pode ser visualizada na Figura 17, onde foi possível notar claramente que os tubetes contendo ácido fosfórico apresentaram-se muito mais deteriorados se comparados ao tubete que não contém o aditivo, já que este praticamente não alterou sua aparência após 1 mês enterrado no solo.

A Figura 18 exibe as imagens de MEV para as amostras desenterradas após 1 mês de experimento.

Figura 18: Imagens de MEV, ampliadas em 10000 vezes, para as amostras (a) sem a adição de H_3PO_4 , (b) com a adição de 0,5% m/m de H_3PO_4 e (c) com a adição 1,0% m/m, desenterradas após 1 mês.



Fonte: A autora.

As imagens de MEV corroboram os dados da Tabela 2 e da Figura 17, pois mostram como a superfície das amostras que contém ácido fosfórico se modificaram depois de enterradas em relação às imagens das amostras antes do ensaio, mostradas na Figura 15. Como é possível visualizar, a superfície da amostra sem o aditivo não apresentou nenhuma modificação significativa em relação a amostra não enterrada, enquanto que a amostra contendo 0,5% de ácido fosfórico apresentou irregularidades (formação de aglomerados ou densificação) em sua superfície, sendo esse efeito mais

pronunciado na amostra com 1% do aditivo. Isso pode ser explicado, pela degradação do material que foi acelerada pela presença do ácido que se liga fortemente aos grupos acetil do DAC, por meio de ligações de hidrogênio, e deixa esse grupo mais suscetível à hidrólise pela água presente no meio, tornando o material menos acetilado, facilitando a ação dos microrganismos presentes no solo.

A Tabela 3 mostra a perda de massa em porcentagem das amostras desenterradas após 2 meses de experimento.

Tabela 3: Perda de massa dos tubetes de DAC, sem a adição e com a adição de H_3PO_4 nas percentagens de 0,5% e 1,0% m/m, ao longo de 2 meses.

Amostras	Massa inicial (g)	Massa após 2 meses (g)	Perda de massa (%)
0% H_3PO_4	2,3743	2,1426	9,80
0,5% H_3PO_4	1,8563	0,7324	60,54
1,0% H_3PO_4	1,5683	-	100

Fonte: A autora.

A Figura 19 exibe as imagens dos tubetes após serem desenterrados e lavados para retirada do excesso de substrato.

Figura 19: Tubetes desenterrados após 2 meses, 1) sem a adição de H_3PO_4 , 2) com a adição de 0,5% de H_3PO_4 .



Fonte: A autora.

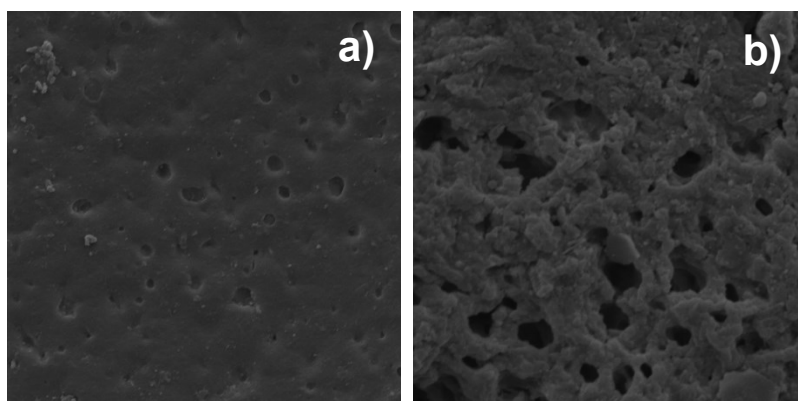
Após dois meses enterrada no solo a amostra que não continha ácido fosfórico apresentou uma perda de massa de aproximadamente 10% de sua massa inicial, conforme Tabela 3. Já a amostra com 0,5% do aditivo perdeu 60% de sua massa inicial evidenciando o forte efeito do aditivo na degradação dos tubetes de DAC. Isso pode ser visualizado na Figura 19, onde a amostra 1, sem ácido, manteve seu formato de tubete e visualmente não

apresentou sinais de biodegradação, enquanto que a amostra 2, mostrou seu formato original totalmente desfeito e com marcas da ação do solo.

A amostra contendo 1% de ácido, degradou-se totalmente ou pelo menos, se desfez de tal forma, que não foi possível separá-la do substrato. Esse resultado foi bastante positivo, ainda melhor do que o esperado, já que com uma quantidade relativamente pequena, em massa, de ácido fosfórico, a degradação do material foi, teoricamente, de 100% em apenas 2 meses.

A Figura 20 exibe as imagens de MEV para as amostras desenterradas após 2 meses de experimento.

Figura 20: Imagens de MEV, ampliadas em 10000 vezes, para as amostras (a) sem a adição de H_3PO_4 e (b) com a adição de 0,5% m/m de H_3PO_4 , desenterradas após 2 meses.



Fonte: A autora.

As micrografias da superfície mostram sinais do início da degradação da amostra sem ácido, conforme Figura 20(a), onde é possível visualizar a formação de alguns poros, não observados na amostra original não enterrada. Já a Figura 20(b) mostra a superfície da amostra contendo 0,5% do ácido, já bastante deteriorada pela ação do solo.

Os resultados do teste de biodegradabilidade foram bastante satisfatórios e foi possível comprovar a eficácia do ácido fosfórico como agente acelerador de biodegradação, no entanto, como já dito anteriormente, a universalidade desses resultados precisa ser firmada por pesquisas adicionais sobre fatores ambientais como microrganismos, propriedades do solo, água e condições de temperatura.

Isso é necessário pois, considerando que esse teste foi realizado utilizando um substrato comercial, ou seja, um solo rico em nutrientes, e os vasos foram acondicionados em uma estufa e regados diariamente a fim de suprir as necessidades de água da planta, as condições foram favoráveis tanto para o desenvolvimento da planta quanto para a biodegradação do material. Sendo necessário avaliar se os mesmos resultados podem ser

obtidos em um solo, por exemplo, pobre em nutrientes ou que não receba a quantidade de água suficiente.

A Figura 21 apresenta os vasos utilizados no ensaio e o desenvolvimento das mudas de cana-de-açúcar após dois meses de ensaio.

Figura 21: Imagem dos vasos onde foram enterrados os tubetes de DAC e das respectivas mudas de cana-de-açúcar em dois meses de ensaio.



Fonte: A autora.

A partir da Figura 21 observa-se que alguns dos toletes de cana-de-açúcar plantados brotaram, enquanto outros não. Foi possível observar que nenhum dos toletes enterrados nos recipientes sem ácido fosfórico germinou, sendo que os 5 que germinaram foram enterrados em recipientes que continham ácido.

De fato, a adição de H_3PO_4 tornou os recipientes menos rígidos e mais maleáveis, sendo mais fáceis de serem perfurados pelas raízes da planta, para que estas possam crescer e se desenvolver. Assim, pode-se supor que os tubetes sem ácido sendo um pouco mais rígidos, não permitiram que as raízes perfurassem as laterais da embalagem e crescessem, impedindo que a planta se desenvolvesse, embora todos os tubetes tenham sido furados no fundo a fim de permitir tanto a saída de água quanto das raízes.

Apesar desse fator ser considerado, não é possível afirmar que os recipientes tiveram alguma influência no desenvolvimento das mudas, já que um experimento de avaliação de cultivares requer um número adequado de repetições para reduzir o erro

experimental e garantir estimativas mais precisas dos parâmetros que se quer avaliar (CATAPATTI, et al., 2008).

Portanto, o experimento realizado foi de grande valor para avaliar a biodegradabilidade dos tubetes e comprovar a eficácia do ácido fosfórico em acelerar a degradação do DAC em solo, embora não tenha dado muitas informações sobre como esse material pode influenciar no desenvolvimento da cultura.

5. CONCLUSÃO

A partir do diacetato comercial juntamente com a presença de um plastificante, e em alguns casos, de um aditivo de biodegradação, foi possível produzir embalagens para o cultivo de mudas vegetais.

Os testes de caracterização mostraram de forma satisfatória como a presença do plastificante assim como do aditivo influenciaram na aparência e propriedades térmicas, mecânicas e biodegradativas do material.

A adição de ácido fosfórico não melhorou a estabilidade térmica dos filmes, diminuindo a temperatura na qual esse material pode ser processado sem que ocorra uma degradação térmica. No entanto, melhorou as propriedades mecânicas dando mais flexibilidade e capacidade de deformação aos filmes, além disso mostrou bons resultados em relação ao processo de biodegradação, indicando que na proporção certa pode acelerar significativamente a degradação desse material em solo, sendo assim, seu uso torna-se promissor como aditivo nesse tipo de matriz polimérica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM – Standard test methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken, 1991. NORMA ASTM D 882 – 02.

CALLISTER, W.D. Materials Science and Engineering- An Introduction. 7ª ed, New York, John Wiley and Sons, p. 721, 2007.

CATAPATTI, T. R.; GONÇALVES, M. C.; NETO, M. R. S.; SOBROZA, R. Tamanho de amostra e número de repetições para avaliação de caracteres agronômicos em milho-pipoca. Ciência e Agrotecnologia, v. 32, nº 3, p. 855-862, 2008.

CERQUEIRA, D. A. et al. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ¹H-RMN. Polímeros, v. 20, nº 2, p. 85-91, 2010.

CERQUEIRA, D. A.; VALENTE, A. J. M.; FILHO, G. R.; BURROWS, H. D. Synthesis and properties of polyaniline–cellulose acetate blends: The use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree. *Carbohydrate Polymers*, v. 78, p. 402-408, 2009.

DOUGLAS, P.; EATON, K. Response characteristics of thin film oxygen sensors, Pt and Pd octaethylporphyrins in polymer films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 82, p. 200-208, 2002.

EDGAR, K. J. Cellulose esters in drug delivery. *Cellulose*, v. 14, p. 49-64, 2007.

EDGAR, K. J.; BUCHANAM, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. *Progress in Polymer Science*, v. 26, p. 1605-1688, 2001.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Chemical characteristics of cellulose acetate. *Macromolecular Symposia*, v. 208, p. 167-238, 2004.

KOBAYASHI, Y.; ISHIZAKA, T.; KUROKAWA, Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method. *Journal of Materials Science*, v. 40, p. 263-283, 2005.

LIAO, Z.; KLEIN, E.; POH, C. K.; HUANG, Z.; LU, J.; HARDY, P. A., GAO, D. Measurement of hollow fiber membrane transport properties in hemodialyzers. *Journal of Membrane Science*, v. 256, p. 176-183, 2005.

LINDFORS, T.; SJOBERG, P.; BOBACKA, J.; LEWENSTAM, A.; IVASKA, A. Characterization of a single-piece all-solid-state lithium-selective electrode based on soluble conducting polyaniline. *Analytica Chimica Acta*, v. 385, p. 163-173, 1999.

MEIER, M. M.; KANIS, L. A.; LIMA, J. C.; PIRES, A. T. N., SOLDI, V. Poly (caprolactone triol) as Plasticizer Agent for Cellulose Acetate Films: Influence of the Preparation Procedure and Plasticizer Content on the physico-chemical Properties. *Polymer Advance and Technology*, v. 15, p. 593-600, 2004.

MORIYOSHI, K.; OHMOTO, T.; OHE, T.; SAKAI, K. Purification and characterization of an endo-1,4-beta-glucanase from *Neisseria sicca* SB that hydrolyzes beta-1,4 linkages in cellulose acetate. *Biosci Biotechnol Biochem*, v. 66, p. 508, 2002.

PLANES, J.; WOLTER, A.; CHEGUETTINE, Y.; PRON, A.; GENOUD, F.; NECHTSCHIEIN, M. Transport properties of polyaniline-cellulose-acetate blends. *Physical Review B*, v. 58, p. 7774, 1998.

QUINTANA, R.; PERSENAIRE, O.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P. Recent advances in (reactive) melt processing of cellulose acetate and related biodegradable bio-compositions. *Polym Chem*, v. 3, p. 591 – 594, 2012.

SAKAI, K.; YAMAUCHI, T.; NAKASU, F.; OHE, T. Biodegradation of cellulose acetate by *Neisseria sicca*. *Biosci Biotechnol Biochem*, v. 60, n. 10, p. 1617-22, 1996.

SRIDHAR, S.; SMITHA, B.; AMINABHAVI, T. M. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes. *Separation and Purification Reviews*, v. 36, p. 113-174, 2007.

STRATHMANN, H. Membrane Separation Processes in Advanced Waste Water Treatment. *Pure and Applied Chemistry*, v. 46, p. 213-220, 1976.

SUN J.; CABASSO I. Correlation between the degree of phosphorylation of poly (styrenephosphonate ester) and its blends with cellulose acetate. *Macromolecules*, v. 24, p. 3603-3611, 1991.

WIBOWO, A.C.; MISRA, M.; PARK, H. M.; DRZAL, L.T.; SCHALEK, R.; MOHANTY, A.M. Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: Mechanical, morphological, and thermal properties. *Composites: Part A*, v. 37, p. 1428-1433, 2006.

YAMASHITA, Y.; ENDO, T. Deterioration behavior of cellulose acetate films in acidic or basic aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, p. 3354-3361, 2004.

YAMASHITA, Y.; ENDO, T. Biodegradation Behavior of Acid-Containing Cellulose Acetate Film in Soil. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 98, p. 466-473, 2005.