

Estudo Comparativo da Degradação do Acetato de Celulose entre os Ambientes de Alta Umidade e de Compostagem

Ruan F. da Conceição¹, Ruth M. C. Santana²

¹ Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil. (ruanfrancaconceicao@gmail.com)

² Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.

Resumo: O acetato de celulose (PAC) cuja fonte primária é de origem renovável (celulose). Este trabalho tem como objetivo comparar a degradação do PAC em dois ambientes distintos: compostagem e meio de alta umidade. As amostras de PAC, foram submetidos em ambientes de 98% de umidade e em compostagem, sendo caracterizadas por gravimetria, FTIR-ATR e ângulo de contato. Resultados indicaram maior perda de massa, aumento da hidrofobicidade e diminuição dos grupos carbonila das amostras de PAC.

Palavras-chave: Acetato de celulose, Biodegradação, Hidrólise.

INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de materiais poliméricos e o consequente acúmulo de resíduos no meio ambiente têm intensificado a busca por polímeros provenientes de fontes renováveis e com potencial biodegradável. Nesse contexto, os polímeros biodegradáveis vêm sendo amplamente estudados como alternativas aos polímeros sintéticos convencionais, devido à sua capacidade de reduzir impactos ambientais e contribuir para sistemas mais sustentáveis de produção e descarte (Farkas e Rendik, 1997; Gross e Kalra, 2002). Entre esses materiais, os polímeros derivados da celulose destacam-se por serem obtidos a partir de uma matéria-prima abundante, renovável e biodegradável.

A celulose é considerada um dos biopolímeros mais relevantes do ponto de vista ambiental e tecnológico, apresentando grande versatilidade estrutural e funcional, o que possibilita sua modificação química para obtenção de materiais com propriedades específicas (Klemm et al., 2005). Dentre esses derivados, o acetato de celulose possui ampla aplicação industrial, sendo utilizado em filmes, fibras, revestimentos, embalagens e filtros, em função de suas boas propriedades mecânicas, ópticas e de processamento (Arora e Padua, 2010).

Apesar de sua origem natural, o acetato de celulose apresenta comportamento de degradação ambiental dependente de sua estrutura química e das condições do meio. A presença de grupos acetila na cadeia polimérica reduz a hidrofobicidade da celulose original e influencia diretamente a absorção de água,

a acessibilidade aos agentes químicos e a ação de microrganismos (Mohan e Kanny, 2012). Em ambientes úmidos, a degradação do acetato de celulose ocorre predominantemente por mecanismos de hidrólise, resultando em alterações físico-químicas graduais, sem necessariamente promover sua completa biodegradação (Yamamoto et al., 2013). Por outro lado, ambientes de compostagem oferecem condições mais favoráveis à biodegradação de polímeros à base de celulose, devido à elevada atividade microbológica, à presença de oxigênio e às condições térmicas adequadas. Estudos demonstram que a compostagem pode acelerar significativamente a degradação de filmes e materiais celulósicos, promovendo a desacetilação e a ruptura da cadeia polimérica (Rosa et al., 2001; Pelissari et al., 2014).

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo comparativo da degradação do acetato de celulose em ambiente de compostagem e em meio de alta umidade, avaliando as alterações físicas, químicas e visuais do material, de modo a contribuir para a compreensão de seu comportamento ambiental e para a definição de estratégias mais sustentáveis de descarte.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados Poliacetato de Celulose (PAC) fornecidos por Celanese Ltda. A figura 1 mostra os pallets utilizados na pesquisa.

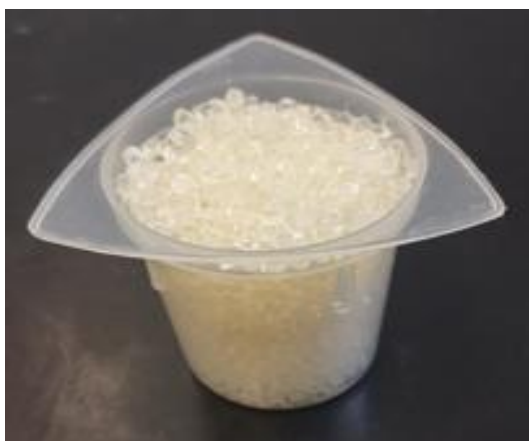


Figura 1. Material fornecido para estudo.

- Processamento de filmes

Os filmes de acetato de celulose foram produzidos usando uma Prensa Hidráulica com aquecimento (modelo S11, SOLAB - Brasil). Entre lâminas de teflon, foram colocados 4g de amostra, pré-aquecidos a 200°C por 5 minutos e prensados com 6 toneladas por 3 minutos, e resfriados a temperatura ambiente.

- Teste de Umidade

O teste de umidade foi realizado em ambiente de umidade relativa controlada utilizando cloreto de potássio (KCl) (98% de umidade). Para isso, foi preparada uma solução saturada de KCl, capaz de manter uma umidade relativa aproximadamente constante no interior do sistema fechado. As amostras foram previamente secas, pesadas, cortadas na forma de filmes com dimensões de 1,5x1,5 cm e separadas em 10 unidades. Os filmes foram adicionados em um recipiente hermeticamente fechado, contendo no fundo a solução saturada de KCl, sem contato direto entre as amostras e a solução, como mostrado na Figura 2. Esse sistema permitiu a manutenção de uma umidade relativa elevada e estável ao longo do período de experimentação.

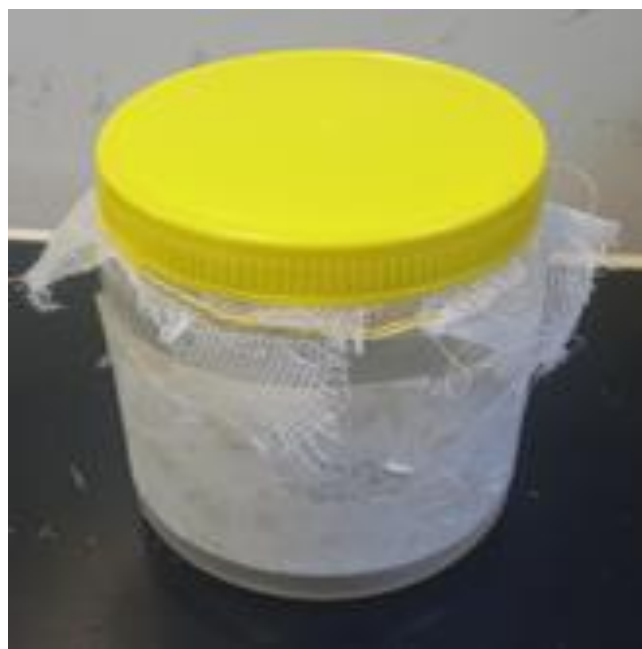


Figura 2. Ambiente Vedado para realizar o teste de Umidade.

O ensaio foi conduzido à temperatura ambiente, sendo as amostras verificadas e pesadas ao longo de 15 semanas. A degradação foi monitorada por meio da variação de massa (a pesagem foi realizada com as amostras úmidas), análise visual e observação de alterações físicas do material. Após cada intervalo, as amostras foram devolvidas novamente ao ambiente de análise.

- Ensaio de Biodegradação por Enterramento

O ensaio de biodegradação dos filmes de acetato de celulose foi realizado por enterramento direto em solo, visando simular condições de descarte ambiental. Para isso, foi utilizada uma floreira de dimensões 40x22x15 cm preenchida com solo rico em matéria orgânica (Figura 3). As amostras foram previamente secas, pesadas e cortadas na forma de filmes com dimensões de 1,5x1,5cm além de preparadas em triplicatas para cada ponto de análise.

A preparação consistiu em organizar as amostras em um divisor de amostras, confeccionado em tela mosquiteiro, agrupando as três réplicas de cada tipo de material a ser retirado em um determinado período. A floreira contendo as amostras enterradas foi mantida em temperatura ambiente, a fim de proporcionar um ambiente propício à atividade microbiana. A umidade do solo foi controlada a cada 48 horas com a adição de 200 mL de água, garantindo condições ideais para o processo de biodegradação. As retiradas das amostras ocorreram a cada 15 dias até completar um total de 10 semanas de exposição, permitindo a avaliação progressiva da degradação dos materiais ao longo do tempo.



Figura 3. Imagem do sistema de compostagem

- **Análise gravimétrica**

Após a remoção do solo e do ambiente de alta umidade, as amostras foram cuidadosamente limpas com pano úmido para remover qualquer resíduo de solo aderido à sua superfície. Em seguida, foram armazenadas em dessecador por 3 horas e então tiveram a massa final registrada. A mudança percentual da massa perdida foi calculada utilizando a equação 1:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde (m_i) representa a massa de cada amostra antes do enterramento e (m_f) a massa registrada após a secagem das amostras retiradas do solo e a retirada do ambiente de alta umidade sem secagem.

- **Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR)**

As análises de FTIR foram realizadas com um espectrofotômetro (Spectrum Two, PerkinElmer) equipado com cristal de diamante, através do método de refletância total atenuada (ATR) na faixa de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} . Todos os espectros foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} através de 8 varreduras, em modo de transmissão. As amostras analisadas correspondiam a filmes de PAC dos dois diferentes ambientes em função do tempo.

- **Ângulo de contato**

O ângulo de contato foi determinado pelo método da gota sésil utilizando um goniômetro de ângulo de contato (Phoenix Mini, SEO). As imagens foram

registradas após 3 segundos e 3 minutos em contato sobre a amostra. Para cada amostra, 7 gotas foram registradas e analisadas, garantindo uma representatividade estatística dos resultados. O cálculo dos ângulos foi realizado pelo método manual, utilizando o software *Surftens 4.3*.

- **Análise Visual**

Para análise microscópica foi utilizado um microscópio digital modelo USB, da marca Haiz e magnificação de 1000 vezes, que segue as informações da figura 4.



Figura 4. Microscópio digital utilizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- **Avaliação gravimétrica**

A figura 5 apresenta a evolução de perda de massa do ambiente de compostagem ao longo de 10 semanas pós secagem das amostras, no qual evidencia uma expressiva perda de massa.

A análise gravimétrica evidenciou que as amostras submetidas ao solo apresentaram maior susceptibilidade à degradação hidrolítica ao longo do tempo em comparação ao ambiente de alta umidade (Figura 6).

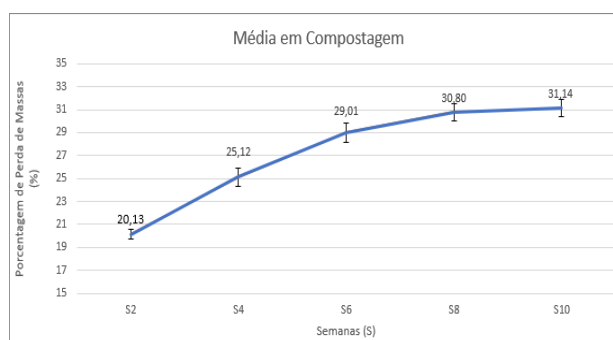


Figura 5. Gráfico da perda de massa em compostagem em função do tempo.

A figura 6 mostra a evolução da perda de massa em alta umidade do PAC ao longo das 15 semanas. Verificou-se uma queda inicial da curva gravimétrica (ganho de massa) na primeira semana que pode ser atribuído a absorção inicial de água pelo material. No decorrer do tempo observa-se um aumento da perda de massa, o que poderia estar indicando a degradação hidrolítica do polímero avaliado.

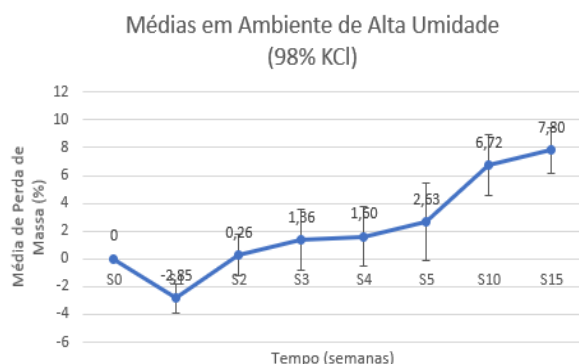


Figura 6. Gráfico da perda de massa do PAC em porcentagem em função do tempo.

A figura 7 apresenta um gráfico comparativo entre a perda de massa entre as amostras de 10 semanas da compostagem e as de 15 semanas em ambiente de alta umidade pós secagem via dessecador por 3h e então tiveram a massa final registrada. As amostras submetidas à compostagem apresentaram maior perda de massa ao longo do tempo, além de alterações visuais mais pronunciadas, como fragmentação e perda de integridade estrutural. Esses efeitos podem ser atribuídos à hidrólise como a atividade microbológica, que favorece a degradação de grupos acetila do polímero e a subsequente degradação da cadeia celulósica. Em contraste, as amostras mantidas em meio de alta umidade apresentaram degradação mais lenta, associadas à absorção de água e à hidrólise parcial dos grupos acetila.

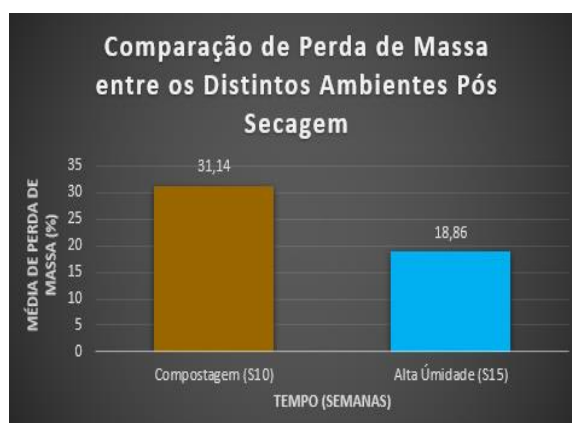


Figura 7. Gráfico da perda de massa do PAC em porcentagem dos diferentes ambientes testados em função do tempo.

- Análise visual

Na figura 8 são mostradas as amostras antes e após 10 semanas em compostagem. A análise visual das amostras revelou alterações superficiais progressivas ao longo do tempo de enterramento. Observou-se inicialmente uma mudança de coloração, com escurecimento superficial do material, seguida pelo surgimento de fissuras, irregularidades e fragmentação parcial. Com o avanço do tempo de exposição, as amostras perderam sua integridade estrutural, tornando-se mais frágeis e quebradiças, o que indica a ação conjunta de microrganismos, umidade na degradação da matriz polimérica.



Figura 8. Comparação entre as amostras da semana 0 (superior) e de 10 semanas da compostagem (inferior).

Em contraste, as amostras submetidas ao meio de alta umidade (Figura 9) apresentaram alterações visuais menos pronunciadas. Observou-se principalmente o amolecimento do material, aumento de flexibilidade e leve opacificação, sem ocorrência significativa de fragmentação ou perda de forma. Essas mudanças são atribuídas à absorção de água e à hidrólise parcial dos grupos acetila, não sendo observados sinais evidentes de biodegradação intensa.



Figura 9. Comparação entre a amostra da semana 0 (superior) e de 10 semanas de alta umidade (inferior).

Além disso, foi realizado um registro de imagens com o microscópio digital (figuras 10 - 12) para avaliar a microestrutura da superfície do material, onde observa-se um aumento da rugosidade das amostras e desgaste físico, com destaque a uma maior deterioração aparente na amostra em compostagem, com aparição de biofilme (mofo) indicadas na figura 11.



Figura 10. Imagem da superfície da amostra em tempo inicial (aumento em 1000 vezes).

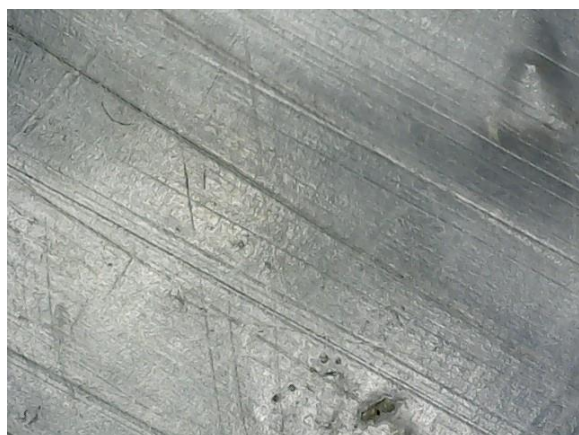


Figura 11. Imagem da superfície da amostra em tempo de 10 semanas em compostagem (aumento em 1000 vezes).



Figura 12. Imagem da superfície da amostra em tempo de 15 semanas em alta umidade (aumento em 1000 vezes).

• Ângulo de contato

A molhabilidade da superfície do PAC foi avaliada via do método de ângulo de contato para verificar a afinidade do líquido com o acetato de celulose. Valores elevados de ângulo de contato (superiores a 90°) indicam baixa molhabilidade, típica de superfícies hidrofóbicas, enquanto ângulos inferiores a 90° sugerem maior afinidade com a água, característica de superfícies hidrofílicas (Grundke et al., 2015). A figura 13 apresenta o gráfico dos valores do ângulo de contato ao longo do tempo das amostras expostas ao solo. Observa-se um decréscimo do ângulo ao decorrer do tempo, indicando que a degradação hidrolítica dos grupos de acetila gera grupos hidroxila livres na cadeia polimérica do material, aumentando a polaridade do material.

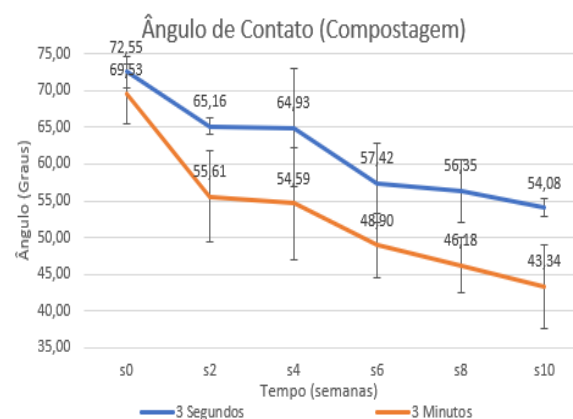


Figura 13: Gráfico do ângulo das amostras observadas (3 segundos e 3 minutos) em função do tempo.

A Figura 14 apresenta um comparativo dos valores de ângulo de contato das amostras na semana 0 (sem submissão a nenhum ambiente), as expostas ao ambiente de compostagem (semana 10) e as amostras submetidas ao teste de umidade (semana 15). A análise revela que, além da diminuição do ângulo de contato, as amostras em alta umidade ~~são~~ apresentam resultados próximos aos obtidos da semana 6 da compostagem. Esse fato pode indicar que a degradação via compostagem é mais efetiva na dissociação dos grupos de acetila do material.

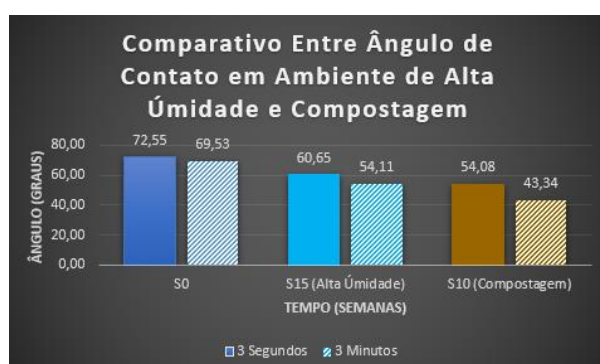


Figura 14: Gráfico comparativo do ângulo de contato observado das amostras de PAC (em 3 segundos e 3 minutos) nos diferentes ambientes de análise em função do tempo.

• Análise por FTIR-ATR

Os espectros de FTIR das amostras de PAC revelam alterações progressivas nas bandas características do polímero ao longo do tempo de exposição à compostagem. Na amostra inicial (S0) (figura 15), observam-se bandas típicas do PAC, destacando-se bandas intensa em torno de $1730\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) dos ésteres acetila, entre $1230\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$, associadas ao estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ do grupo acetato, região entre $1030\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, relacionada às vibrações $\text{C}-\text{O}$ da estrutura da celulose e na região de $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento $\text{O}-\text{H}$. Esses resultados estão em concordância com os espectros reportados na literatura para o acetato de celulose (Klemm et al., 2005; Yamamoto et al., 2013).

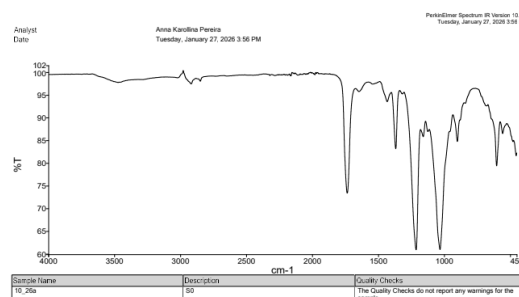


Figura 14. Análise FTIR de uma amostra S0 (inicial).

Com o avanço do tempo de compostagem, observa-se uma redução gradual da intensidade da banda de carbonila ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$), especialmente nas amostras S6, S8 e S10 como mostrada na figura 15. Essa diminuição indica a hidrólise dos grupos acetila pela degradação de grupos carbonila do polímero. Concomitantemente, nota-se um aumento relativo da banda larga de $\text{O}-\text{H}$ ($3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$), sugerindo maior exposição de grupos hidroxila livres na cadeia polimérica, aumentando a polaridade da superfície do material. As bandas na região de $1230\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ dos acetatos) também apresentam redução de intensidade ao longo das semanas, corroborando a quebra dos grupos acetila. Além disso, alterações na região de $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ indicam modificações na estrutura da cadeia celulósica.

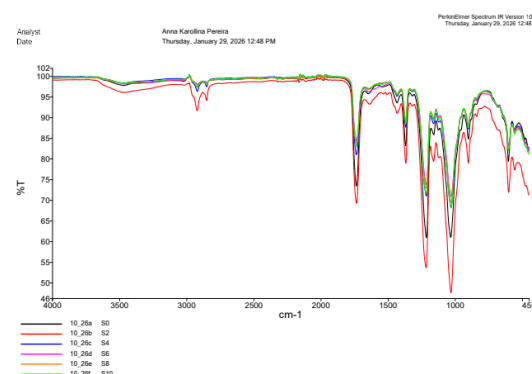


Figura 15. Sobreposição das análises FTIR das amostras S0, S2-S10 (compostagem).

A amostra submetida ao ambiente de alta umidade (T) apresenta espectro semelhante ao da amostra inicial (S0), porém com alterações menos intensas como mostrado na figura 16. Observa-se uma leve redução da banda de carbonila e um discreto aumento da banda de $\text{O}-\text{H}$, indicando que a degradação ocorre predominantemente por hidrólise, sem avanços significativos na ruptura da cadeia polimérica.

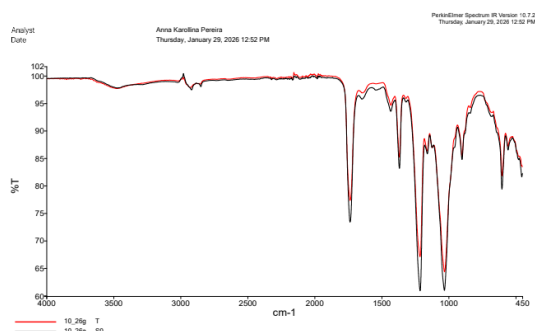


Figura 16. Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras S0 e T (alta umidade)

O ambiente de alta umidade promove modificações físico-químicas mais fracas em contraste com a degradação mais profunda observada durante a compostagem. Esses resultados corroboram as análises visuais, de perda de massa e de ângulo de contato, reforçando que a compostagem é uma condição mais eficaz para a degradação do PAC.

CONCLUSÃO

A análise comparativa da degradação do acetato de celulose em ambiente de compostagem e em meio de alta umidade evidenciou a forte dependência do processo de degradação em relação às condições ambientais. Os resultados obtidos demonstraram que a compostagem proporciona um cenário mais eficiente para a degradação hidrolítica e biodegradação do material, devido à presença de às condições físico-químicas favoráveis, que aceleram a quebra dos grupos acetila e a ruptura da cadeia polimérica. Em contrapartida, o meio de alta umidade apresentou degradação limitada e mais lenta, predominantemente associada a processos de hidrólise. Em comparação, a análise gravimétrica em alta umidade em 15 semanas correspondeu a resultados do ambiente de compostagem entre a segunda semana. Já em comparação ao ângulo de contato, o ambiente de alta umidade correspondeu aos resultados entre a quarta e sexta semana. Por fim, a análise FTIR das amostras em alta umidade em 15 semanas mostrou-se similar aos dados da quarta semana da compostagem. Esses achados reforçam que, embora o acetato de celulose seja um polímero de origem renovável, sua biodegradabilidade não é imediata nem garantida em todos os ambientes, dependendo diretamente do método de abordagem adotado.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo suporte à realização desta pesquisa, assim como ao Laboratório de Materiais Poliméricos

(LAPOL) e ao Núcleo de Sustentabilidade (NS) pela infraestrutura disponibilizada para a condução dos ensaios. Também ao professor Edson Francisquetti pelo material apoiado, ao apoio financeiro do CNPq e a a luna Isabela Rosa de Matos do curso de Engenharia Química pelo apoio na fabricação dos filmes de PAC.

REFERÊNCIAS

- ARORA, A.; PADUA, G. W.** Review: Nanocomposites in food packaging. *Journal of Food Science*, v. 75, n. 1, p. R43–R49, 2010.
- FARKAS, J.; RENDIK, R.** Biodegradable polymers and packaging. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, v. 5, n. 1, p. 45–52, 1997.
- GROSS, R. A.; KALRA, B.** Biodegradable polymers for the environment. *Science*, v. 297, n. 5582, p. 803–807, 2002.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A.** Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.
- MOHAN, T. P.; KANNY, K.** Water absorption characteristics of cellulose acetate composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 43, n. 11, p. 2010–2017, 2012.
- PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.** Biodegradation of cellulose-based films in composting conditions. *Polímeros*, v. 24, n. 1, p. 1–10, 2014.
- ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M.** Avaliação da biodegradação de polímeros por compostagem. *Polímeros*, v. 11, n. 2, p. 82–89, 2001.
- YAMAMOTO, N.; NAKAMURA, T.; MURATA, Y.** Hydrolytic degradation behavior of cellulose acetate under humid conditions. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 11, p. 2357–2363, 2013.