Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Maria João Mano Fernandes Macedo

Produção de bioplásticos a partir de agro-resíduos

outubro de 2015

Maria João Mano Fernandes Macedo Produção de bioplásticos a partir de agro-resíduos

UMinho | 2015

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Maria João Mano Fernandes Macedo

Produção de bioplásticos a partir de agro-resíduos

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efectuado sob a orientação do
Doutora Isabel Gonçalves Moura
Professora Doutora Ana Vera Machado

outubro de 2015

DECLARAÇÃO

Nome: Maria João Mano Fernandes Macedo

Endereço eletrónico: a61925@alunos.uminho.pt

Título da dissertação: Produção de bioplásticos a partir de agro-resíduos

Orientadores:

Doutora Isabel Gonçalves Moura

Professora Doutora Ana Vera Machado

Ano de conclusão: 2015

Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, _____/_____/_____

Assinatura:_____

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não teria sido possível sem o contributo e amizade das pessoas que me ajudaram a concretizá-lo, tanto a nível profissional como pessoal.

Agradeço á minha orientadora Doutora Isabel Moura pela orientação e disponibilidade durante o projeto.

Á co-orientadora Professora Doutora Ana Vera Machado pela disponibilidade e pela oportunidade de ingressar no seu grupo de trabalho e neste projeto de dissertação.

Não poderia deixar de agradecer ao resto das pessoas do grupo de trabalho, nomeadamente Doutor Manuel Oliveira, Doutora Ana Sofia Abreu e Doutor Miguel Ferreira, assim como ao departamento de Engenharia de Polímeros e respetivos técnicos que sempre se mostraram disponíveis e contribuíram para um excelente ambiente de trabalho.

Agradeço a minha velha amiga Sandra, ao meu padrinho de curso Hector, aos meus colegas de turma Vanessa e Leandro por contribuírem um bom ambiente e amizade durante o período da dissertação e a todas as pessoas que conheci durante estes anos académicos, pela amizade, sinceridade e compreensão.

Agradeço aos meus fantásticos pais que sempre fizeram de tudo para que nunca me faltasse nada e pelo apoio incondicional que sempre me deram durante estes 22 anos. Graças a vocês não teria asas para voar. Obrigada por tudo!

Por fim, e não menos especial, dedico a minha tese á minha irmã Luísa. Para além da pessoa mais carinhosa, gentil e amiga que conheço, é das mais inteligentes. Tenho a certeza que te espera um futuro brilhante.

RESUMO

Durante séculos os polímeros sintéticos foram utilizados numa variedade de aplicações no dia-dia da sociedade. No entanto, devido á sua excessiva utilização, várias desvantagens tais como, a sua resistência à decomposição, toxicidade e acumulação no meio ambiente induz a impactos ecológicos negativos e á contaminação da água. Simultaneamente, elevadas quantidades de agro-resíduos gerados pela indústria de alimentos têm sido uma preocupação crescente, o que se tornou uma questão ambiental e financeira. Alguns dos produtos agro-resíduos podem ser utilizados como uma fonte de celulose.

O objetivo do presente trabalho consiste em sintetizar diretamente biopolímeros à base de celulose a partir de resíduos agro-resíduos. Para isso foram selecionados agro-resíduos de rama de salsa e cenoura, caule de couve, casca de abóbora. Numa primeira fase estes agro-resíduos foram dissolvidos em ácido trifluroacético (TFA) pelo método de *solvent-cast* e evaporação do solvente, com o intuito de extrair celulose. Porém e de forma a utilizar metodologias mais ecológicas, numa segunda fase do projeto é proposta a utilização de líquido iónico 1-butil-3-metilimidazólio de cloreto para extração de celulose. Posteriormente os materiais foram sujeitos a reações de enxerto de cadeias de PLA, através da esterificação na estrutura da celulose extraída dos agro-resíduos. Os biopolímeros obtidos foram caracterizados através de análise FTIR, RAMAN, SEM, análise elementar, TGA e ensaios de biodegrabilidade.

Os resultados do trabalho desenvolvido permitiram concluir que é possível obter biopolímeros a partir de agro-resíduos e que o biopolímero obtido através da esterificação entre o PLA e a celulose extraída de rama de salsa apresenta propriedades promissoras, uma vez que apresenta maior resistência térmica, assim como maior biodegrabilidade comparativamente com a esterificação entre o PLA e a celulose extraída de rama de cenoura.

Palavras-Chave: Biopolímeros, Celulose, Agro-resíduos.

ABSTRACT

During centuries synthetic polymers have been used in a variety of applications in the everyday of human life. However, due to their excessive use, several drawbacks, as its resistance to decomposition, toxicity after incineration and accumulation in the environment induced negative ecological impact in landfills and water contamination. Simultaneously, the high amount of agro-wastes generated from food industry have been a growing concern, which became an environmental and financial issue. Some of the agro-wastes can be used as a source for cellulose. Thus, the present work aims to directly synthetize cellulose-based biopolymers from agro-waste residues.

The main objective of this project is synthesize directly biopolymers cellulose-based from agro-waste. Therefore agro-wastes were selected, as raw of parsley and carrot, stem of cabbage, pumpkin shell and sunflower seeds, and at first agro-wastes were dissolved in trifluoroacetic acid (TFA) by the solvent-cast method and solvent evaporation, in order to extract cellulose. In pursuance of use green methodologies, was proposed use ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride for cellulose extraction. The extracted materials were subjected to graft chains of PLA reactions by esterification of cellulose extracted from agro-wastes. Biopolymers were characterized by FTIR analysis, Raman, SEM elemental analyses, TGA and biodegradability tests.

The main results obtained in this work allowed to conclude that it is possible to extract biopolymers from agro-wastes and that biopolymer obtained by esterification between the PLA and the extracted cellulose from raw of parsley, presents promising properties, like higher thermal resistance, and greater biodegradability than the esterification between PLA and the extracted cellulose from raw of carrots.

KEYWORDS: Biopolymers, Cellulose, Agro-wastes.

ÍNDICE

Agradecimentos ii
Resumo iv
Abstract vi
Lista de Figuras x
Lista de Tabelas xi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos xii

Capítulo I. Introdução

Introdução 3
Motivação 3
Organização da Dissertação 5

Capítulo II. Revisão Literária

Revisão Literária 9

Capítulo III. Materiais e Metodologia

Materiais e Metodologia 19
Materiais 19
Metodologia 19
Dissolução dos Agro-resíduos 19
Reação de Esterificação 21

Capítulo IV. Caracterização dos Materiais

Caracterização dos Materiais 25
Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 25
Espectroscopia de Raman 26
Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) 26

Análise Termogravimétrica (TGA) 27
Análise Elementar 27
Teste de Biodegrabilidade 27

Capítulo V. Resultados e Discussão

Resultados e Discussão 31
Extração da Celulose 31
Modificação da Celulose 35

Capítulo VI. Conclusões Finais

Conclusões Finais 57
Bibliografia 59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do LI [(BMIM)Cl]. 12
Figura 2. Esquema geral da reação de esterificação. 14
Figura 3. Filme de biopolímero obtido pela extração de celulose (rama de cenoura). 20
Figura 4. Pós obtidos através da extração de celulose de diferentes agro-resídos. 20
Figura 5. Esquema de esterificação. 21
Figura 6. Espetros FTIR obtidos para os diferentes biopolímeros obtidos pela extração da celulose em TFA. 32
Figura 7. Espetros de FTIR obtidos para os diferentes biopolímeros obtidos pela extração da celulose com LI. 33
Figura 8. Espetros de FTIR obtidos a celulose extraída de rama de salsa e cenoura com LI, após purificação. 35
Figura 9. Espetros de FTIR do acetato de celulose, PLA, e acetato de celulose-g-PLA. 36
Figura 10. Espetro de FTIR obtidos para o PLA, celulose extraída da rama de cenoura e a celulose-g-PLA resultante da reação de esterificação. 37
Figura 11. Espetro de FTIR obtidos para o PLA, celulose extraída da rama de salsa e celulose-g-PLA resultante da reação de esterificação. 38
Figura 12. Espectros Raman do PLA, acetato de celulose e acetato de celulose-g-PLA. 39
Figura 13. a) Espectros Raman do PLA, celulose extraída de cenoura e respetivo co-polímero (esquerda) b) Espectros Raman do PLA, celulose extraída de salsa e respetivo co-polímero (direita). 40
Figura 14. Imagens SEM relativas à celulose extraída de rama de cenoura. 41
Figura 15. Imagens SEM relativas à celulose extraída de rama de salsa. 42
Figura 16. Tamanho médio das fibras da celulose extraída de cada agro-resíduo. 43
Figura 17. Imagens de SEM da amostra resultante da reação AC-g-PLA. 44
Figura 18. Imagens SEM da amostra resultante da reação celulose (extraída de rama de cenoura) -g-PLA- 45

Figura 19. Imagens SEM da amostra resultante da reação celulose (extraída de rama de salsa) -g-PLA.- 46
Figura 20. Resultados obtidos da análise TGA de todas as amostras. 47
Figura 21. Biodegrabilidade da celulose, extraída de ambos os agro-resíduos, ao longo do tempo. 51
Figura 22. Valores médio de biodegrabilidade e respetivo desvio padrão, para a celulose extraída dos agro-resíduos. 52
Figura 23. Biodegrabilidade dos produtos de esterificação longo do tempo. 52
Figura 24. Valores médio de biodegrabilidade e respetivo desvio padrão, para a os diferentes produtos de esterificação. 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Rendimento obtido na extração de celulose dos diferentes agro-resíduos em TFA 31
Tabela 2. Rendimento obtido na extração de celulose dos diferentes agro-resíduos em LI. 32
Tabela 3. Número de onda e respetivas ligações características do LI utilizado. 34
Tabela 4. Temperatura de degradação de todas as amostras 47
Tabela 5. Resultado da análise elementar todas as amostras. 49
Tabela 6. Análise elementar do DMF. 50
Tabela 7. Resultados da análise elementar e respetivas fórmulas químicas de todas as amostras. 50

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

%	Percentagem
ɳ	Rendimento

A

AC	Acetato de celulose
Acetato de celulose-*g*-PLA	Reação de enxerto entre o acetato de celulose e o PLA
AMIMCl	1-alil-3-metilimidazólio de cloreto
ATR	Reflectância total atenuada
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomos
ATU	Aliltiureia
Au	Ouro

B

BMIMCl	1-butil-3-metilimidazólio de cloreto

C

^{o}C	Grau Célsio (unidade de temperatura)
$^{o}C/min$	Grau Célsio por minuto
C	Carbono
$CaCl_2.2H_2O$	Cloreto de cálcio dihidratado
CBO	Consumo bioquímico de oxigénio
Celulose-*g*-PLA	Reação de enxerto entre a celulose e PLA
cm^{-1}	1 por centímetro (medida de comprimento de onda)
cm^{-3}	3 por centímetro (medida de distância/tamanho)
CO_2	Dióxido de carbono

D

DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMF	*N,N*-dimetilformamida
DCC	*N,N'*-diciclohexilcarbodiimida

F

$FeSO_4.7H_2O$	Sulfato de ferro heptahidratado
FTIR	Espectroscopia por infravermelho da transformada de Fourier

G

g	Grama (unidade de massa, 10^{-3} Kg)
g/L	Grama por litro (unidade de concentração de massa)
g/mol	Grama por molécula (unidade de massa molar)
GPC	Cromatografia de permeação gel

H

H	Hidrogénio
H_2O	Água

I

ISO	Organização Internacional de Normalização

K

KB_r	Brometo de potássio
K_2HPO_4	Dipotássio de fosfato
KH_2PO_4	Monopotássio de fosfato

L

LI	Líquido iónico

M

µm	Micrometros (unidade de tamanho, 10^{-6} metros)
mL	Mililitros (unidade de volume, 10^{-2} metros)
mL/L	Litros por mililitro (unidade de volume)
mg	Miligramas (unidade massa, 10^{-6} Kg)
$MgSO_4.7H_2O$	Sulfato de magnésio heptahidratado
mm	Milímetro (unidade de distância/tamanho, 10^{-3}metros)
M_r	Massa molecular relativa por monómero
M_w	Peso molecular médio

N

N	Azoto
NH_4Cl	Cloreto de amónio
nm	Nanómetros (unidade de distância/tamanho)
NMP	Polimerização de nitróxido

O

O	Oxigénio (elemento químico)
O_2	Oxigénio

P

PDI	Inicie de polidispersividade
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PLA	Ácido poliláctico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno

R

RAFT	Polimerização radicalar por transferência de átomos

ROP	Polimerização por abertura de anel
rot/min	Rotações por minuto

S

SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento

T

TFA	Ácido triofluoracético
TGA	Análise termogravimétrica

U

UNEP	Programa das Nações Unidas para o Ambiente

Z

$ZnSO_4$	Sulfato de zinco

Capítulo I. Introdução

Neste capítulo, é resumido o trabalho realizado nesta dissertação e é feita uma introdução do seu conteúdo.

INTRODUÇÃO

Motivação

A crescente produção e utilização dos plásticos leva a consequentes impactos ambientais e atualmente a problemática tem vindo a tornar-se uma área de crescente preocupação. Ao longo do último século os plásticos têm sido utilizados na substituição de materiais, tais como, metais, cerâmicos e madeiras em diversas aplicações indispensáveis ao quotidiano da população [1]. Anualmente são produzidos cerca de 140 milhões de toneladas de plásticos, devido ao fato de estes apresentarem características particulares ao nível das propriedades físico-químicas, aliadas ao fácil processamento e baixo custo [2,3]. De entre os plásticos mais utilizados, salientam-se o polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD) e de baixa densidade (PEBD), os quais são produzidos a partir de combustíveis fósseis. Todavia, após o seu curto tempo de vida útil existem inconvenientes associados aos mesmos, nomeadamente a geração de resíduos com elevada resistência à degradação, o que conduz à sua permanência durante centenas ou milhares de anos no meio ambiente, causando um impacto ambiental negativo. O crescimento da consciência ambiental e as novas regulamentações ambientais forçam as indústrias a procurar novos plásticos mais ecológicos para os seus produtos, nomeadamente em aplicações que são utilizadas em curtos períodos de tempo, antes de se tornarem resíduos [4].

Assim, existe atualmente um elevado interesse na produção de polímeros biodegradáveis. Estes biopolímeros podem ser derivados de recursos fósseis ou naturais (milho, madeira, celulose) [3,4]. De entre os polímeros biodegradáveis, o ácido poliláctico (PLA) tornou-se um dos mais atrativos comercialmente podendo este ser obtido através da extração de milho, beterraba e cana-de-açucar. Este plástico sofre biodegradação no ambiente uma vez que é assimilado pelos organismos vivos (bactérias), portanto, é um polímero ecológico. Garrafas produzidas à base de PLA já se encontram no mercado, sendo que o tempo de decomposição destas demora entre 75-80 dias. [5] Contudo, a crescente preocupação associada à escassez de recursos fósseis aliada aos efeitos adversos sob o meio ambiente, conduz ao desenvolvimento de novas metodologias de produção de polímeros, mais ecológicas.

Neste contexto, surgiu uma nova motivação na comunidade científica visando o desenvolvimento de novos polímeros provenientes integralmente a partir de recursos naturais e renováveis. Mais recentemente têm surgido estudos baseados na utilização de materiais lignocelulósicos, assim como resíduos alimentares com grande percentagem de celulose. A celulose trata-se do principal componente e o composto orgânico mais abundante e antigo derivado de biomassa lignocelulósica existente nas plantas

As culturas agrícolas podem ser utilizadas como fonte alternativa de produção de biopolímeros, porém se envergar por uma produção industrial massiva, pode-se por em risco o potencial da Terra, uma vez que trata de matéria essencial para a sobrevivência dos seres vivos, podendo levantar problemáticas de limitação de recursos. No entanto, de forma a evitar o esgotamento de fontes imprescindíveis para os seres humanos e animais, os desperdícios provocados pela indústria agroalimentar têm sido foco de atenção. Estudos recentes apontam para uma produção anual de cerca de 24 milhões de toneladas de resíduos vegetais na Europa, sendo designados resíduos vegetais, todos os produtos vegetais que após produção e exploração, são descartados. Estes são por vezes utilizados em compostagem e abandonados na flora terrestre, provocando um impacto ambiental negativo [3].

Entre os resíduos vegetais destacam-se restos de alimentos, cascas e caules de legumes/frutas, cereais e sementes. Destes é possível obter biopolímeros (polissacarídeos, proteínas), permitindo assim, o seu reaproveitamento [3].

Recentemente a celulose tem sido alvo de estudos para produção de bioplásticos. No entanto, devido ao fato da sua extração ser um processo complexo, têm vindo a ser desenvolvidas novas metodologias que permitam otimizar este processo. Atualmente, a nível industrial, são utilizados derivados de celulose, tal como o acetato de celulose, cujos processos de purificação química inerentes são bastante dispendiosos e morosos [5]. Porém, a partir de métodos adequados de preparação e modificação da celulose é possível obter propriedades específicas que poderão conferir a este bioplástico novas aplicações a nível industrial.

Na presente dissertação foram sintetizados novos bioplásticos baseados em celulose extraída de resíduos vegetais, avaliadas as suas propriedades e potencialidades visando a substituição de polímeros convencionais.

Organização da Dissertação

Esta dissertação é organizada em seis capítulos. No presente capítulo (**capítulo I**), é feita uma pequena introdução acerca da problemática decorrente da excessiva utilização de polímeros sintéticos, assimilando a importância da produção/consumo de polímeros de origem natural. No **capítulo II** é feita a abordagem científica, relativamente à produção de polímeros biodegradáveis, bem como a atualização de novos estudos de modificação de polímeros e sua utilização. O **capítulo III** é dedicado à descrição do trabalho experimental e seguidamente, no **capítulo IV** são redigidas as diferentes técnicas utilizadas na caracterização dos materiais. **No capítulo V** são apresentados os resultados e sua discussão. Finalizando, o **capítulo VI** apresenta as conclusões finais, e elaborada uma proposta de trabalhos futuros, os quais visam dar continuidade ao presente trabalho.

Capítulo II.
Revisão Literária

Este capítulo tem como propósito a revisão dos estudos e conhecimentos já desenvolvidos para o elaboração e compreensão deste projeto. Entre estes, são enfatizados os polímeros biodegradáveis, produtos celulósicos e potenciais aplicações.

REVISÃO LITERÁRIA

A indústria dos plásticos convencionais revolucionou a sociedade moderna, tornando estes materiais os mais utilizados no quotidiano. Sacos, embalagens alimentares, aparelhos eletrónicos, peças de automóveis e peças de vestuário, são alguns exemplos da sua aplicabilidade [5]. O fato de apresentarem excelentes propriedades, nomeadamente elevada resistência mecânica, baixa densidade, facilidade de processamento e baixo custo, torna estes materiais apelativos para aplicações industriais [6]. Os plásticos utilizados no dia-a-dia são maioritariamente obtidos através de recursos fósseis, representando cerca de 8% do consumo global de petróleo [2,3]. Contudo, estes apresentam elevada resistência a agentes microbiológicos, podendo permanecer no meio ambiente durante centenas ou milhares de anos, conduzindo a sérios problemas de acumulação de micro/macro fragmentos poluentes [2,7]. Consequentemente, a fauna e a flora encontram-se contaminadas, causando sérias ameaças para a existência de uma vida sustentável.

Dada a elevada resistência à degradação dos polímeros de origem fóssil, aliada à crescente consciência ambiental e novas regulamentações ambientais, conduz a indústria a procurar soluções mais ecológicas de produção, nomeadamente em plásticos com um tempo de vida útil reduzido [2].

Assim, o desenvolvimento de novas metodologias que permitam uma produção mais racional e sustentável de plásticos tem sido um desafio para a comunidade científica, visando a substituição gradual de plásticos convencionais por bioplásticos [5].

A produção de biopolímeros sintéticos abriu novos horizontes de estratégias de gestão de resíduos, uma vez que estes materiais se destinam a degradar sob condições ambientais [2]. Estes materiais podem derivar de fontes renováveis ou ser sintetizados a partir de fontes de petróleo. Polímeros sintéticos biodegradáveis oferecem inúmeras vantagens em relação aos polímeros convencionais. A principal vantagem incide na capacidade de adequar propriedades mecânicas às de biodegradação, aumentando o leque de aplicações. A utilização destes fundamenta-se no fato de serem materiais economicamente atraentes e apresentarem reduzido impacto ecológico uma vez que exibem elevada capacidade de degradação, ou seja, os seus componentes são decompostos e devolvidos ao meio ambiente sob a forma de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), minerais e biomassa [5,7-8].

Genericamente, quando o polímero é convertido na sua totalidade em dióxido de carbono, água, minerais e biomassa, sem libertar qualquer tipo de substância nociva para o meio ambiente num período de tempo reduzido, é considerado biodegradável.

Dados recentes, apontam para a produção de 1,4 milhões de toneladas de bioplásticos no continente europeu, prevendo-se uma multiplicação da mesma [9]. Entre estes, os poliésteres desempenham um papel predominante como plásticos biodegradáveis, devido às suas ligações éster potencialmente hidrolisáveis. O ácido poliláctico (PLA) é um dos políesteres biodegradáveis com maior taxa de consumo a nível mundial dada a sua vasta gama de aplicações: implantes médicos, embalagens e talheres descartáveis, entre outras. O PLA é portanto, um biopolímero versátil, reciclável e degradável, nomeadamente em condições de compostagem, não deixando nenhum resíduo tóxico no meio ambiente [10]. É um polímero transparente e cristalino com um ponto de fusão relativamente elevado [2,12]. Contudo, apresenta desempenho mecânico reduzido e baixa resistência térmica, degradando quando processado a elevadas temperaturas [11]. PLA pode derivar de fontes renováveis, tais como fontes origem agrícola (por exemplo, milho, beterraba e cana-de-açúcar) e à base de petróleo [2,12]. Contudo, e o fato de se utilizar constantemente fontes de petróleo, distúrbios a nível ambiental e energético continuam a suceder-se.

Dado isto, a forte aposta a nível científico e industrial foca-se no desenvolvimento e produção de bioplásticos obtidos a partir de fontes renováveis tais como, polissacáridos (amido, celulose), de proteínas (lã, seda), lípidos (gorduras ou óleos). Recentemente, polímeros e resíduos sólidos industriais com elevado teor de celulose, têm ganho considerável atenção. A celulose é o composto orgânico mais antigo e abundante na Terra, representando cerca de $1{,}5x10^{12}$ toneladas da produção total de biomassa [13]. Esta apresenta vantagens e propriedades únicas, tais como biodegrabilidade, reciclabilidade, elevada resistência mecânica e rigidez. Para além disso, possui uma estrutura inter/intra molecular forte de ligações de hidrogénio [5]. É principalmente produzida a partir de madeira e algodão, sendo que não se encontra como uma molécula isolada, mas sim um conjunto de cadeias individuais repetidas numa cadeia semicristalina, formando a parede celular das plantas. Normalmente, existem cerca de 36 moléculas de celulose unidas pela rede de ligações de hidrogénio, conhecidas como fibrilas elementares, as quais apresentam diâmetros variáveis entre 5-20 nm e comprimentos de 100-400 nm [14].

Sendo a celulose uma substância fibrosa cristalina insolúvel em água, a nível industrial são apenas utilizados ésteres de celulose, nomeadamente o acetato de celulose (AC) [3]. Este é um termoplástico obtido através da esterificação de grupos hidroxilo com ácido acético ou anidrilo. Para além disso, exibe

excelente transparência, sendo empregue em aplicações onde é necessária claridade ótica. Dependendo da forma como é processado pode ser utilizado numa grande variedade de aplicações, por exemplo, filmes, membranas ou fibras [15]. Todavia, existem algumas limitações na produção do AC, que incluí suscetibilidade ao ataque por solventes orgânicos, caráter hidrofílico, responsável pelas propriedades mecânicas insatisfatórias, e o fato da regeneração da celulose requerer tempo extra e etapas de purificação dispendiosas [3,16].

Contudo, o potencial da celulose ainda não foi completamente explorado, sendo que novas metodologias de obtenção da celulose têm sido alvo de novos estudos.

Como referido anteriormente, a celulose é o composto mais abundante na vegetação do planeta, indicando que culturas agrícolas e florestais sejam os maiores produtores deste polímero natural. Não obstante, a produção massiva de biopolímeros a partir da extração da celulose, poderá causar a longo prazo, o esgotamento de recursos imprescindíveis para sobrevivência sustentável da humanidade.

Dados da UNEP, estimam que cerca de 1,3 biliões de toneladas de alimentos produzidos mundialmente são descartados. Entre esses desperdícios, destacam-se os resíduos orgânicos domésticos, tais como cascas de fruta/legumes, rama e caules de legumes, sementes, cereais, entre outros. A acumulação destes resíduos em aterros leva à elevada produção de metano, um gás com impacto negativo no efeito estufa [17]. Uma possível solução para minimizar o seu impacto passa pelo reaproveitamento destes agro-resíduos. A partir do tratamento destes é possível a obtenção de novos biopolímeros, como por exemplo celulose a qual possa ser aplicada industrialmente.

Neste contexto, o desenvolvimento de novas metodologias "verdes" de extração e dissolução da celulose aumentou consideravelmente. Os primeiros processos de dissolução da celulose eram muitas vezes complexos ou dispendiosos e requeriam a utilização de solventes não usuais com elevados índices de toxicidade. Além disso, estes processos provocavam graves problemas ambientais, uma vez que os solventes não podem ser recuperados ou reutilizados.

Em 1934, Graenacher *et. al* [18] reconheceu a capacidade dos sais fundidos, conhecidos como líquidos iónicos (LI), na fácil dissolução da celulose. Os LI consistem em grupos de sais orgânicos que existem como líquidos a relativamente baixas temperaturas (<100°C). Estes apresentam propriedades atrativas, tais como estabilidade química e térmica, baixa toxicidade, não-inflamabilidade e imersibilidade, conferindo-lhes interesse para uma vasta gama de aplicações. Para além disso, os líquidos iónicos podem ser facilmente recuperados e reutilizados através de métodos de evaporação.

Os LI têm vindo a ser pesquisados para aplicações ecológicas, o que inclui o fracionamento de biomassa celulósica, pré-tratamento para melhoria da hidrólise enzimática, bem como produção de produtos químicos e biocombustíveis [19]. Em 2002 Swatloski *et al.* [13] desenvolveram estudos extensivos sobre a dissolução e a regeneração da celulose em LI. Os autores mostraram que usando LI com baixo ponto de fusão, é possível dissolver celulose dentro de curtos intervalos de tempo (1-12 horas), sem pré-tratamentos. A solubilidade da celulose e as propriedades da solução podem ser controladas através da seleção do líquido iónico constituinte. Nestes estudos, Swatloski *et al.* [20] concluíram que usando aquecimento por micro-ondas é possível acelerar o processo de dissolução da celulose.

As propriedades dos LI dependem em grande parte dos catiões e aniões que os compõem. Assim, líquidos iónicos (LIs) tais como o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio de cloreto [(BMIM)Cl] e 1-alil-3-metilimidazólio de cloreto [(AMIM)Cl], devido à concentração de aniões cloreto, são eficazes na quebra das pontes de hidrogénio presentes na celulose, desempenhando um papel importante na sua dissolução. No entanto, especial atenção tem sido dada ao LI [(BMIM)Cl] uma vez que se tem tornado subsequente a eficácia deste na dissolução da celulose [20,22].

A estrutura química do [(BMIM)Cl] encontra-se na Figura 1. Tal como a maioria dos Lis, este apresenta uma densidade que varia entre 1-1,6 cm^{-3}, ponto de fusão de 70°C e temperatura de degradação de 150°C. Para além disso, tem uma viscosidade elevada, levando a que seja necessário o aumento da energia necessária para que ocorra uma mistura em sistemas líquido-líquido [23].

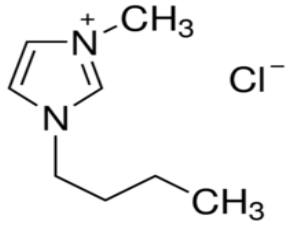


Figura 1. Estrutura química do LI [(BMIM)Cl].

Contudo, e apesar dos resultados obtidos apresentarem relevância científica, os LIs apresentam desvantagens, tais como elevada capacidade de absorção de água, a mencionada elevada viscosidade, capacidade de degradação da celulose e elevado custo associado.

Recentemente, Bayer *et al.* [3] iniciaram um novo estudo baseado na dissolução de agro-resíduos de espinafre, cacao, arroz e salsa, com a finalidade de obtenção de celulose, usando ácido trifluoracético (TFA). O TFA é um ácido orgânico de baixa toxicidade e referido como biodegradável, a partir da ação microbiana. Para além disso, é volátil e miscível com muitos solventes orgânicos. Apesar da sua natureza oxidante, de alta acidez e volatilidade, a sua utilização em circuitos projetados corretamente não provoca perigos [24].

Os novos biopolímeros produzidos por Bayer *et al.* apresentam diferentes comportamentos termomecânicos dependendo da fonte de extração, assim como propriedades mecânicas comparáveis com a de polímeros sintéticos, indicando o sucesso do método de extração [3].

Contudo, e apesar de obtidos resultados significativos ao nível da dissolução da celulose, esta por si só, não apresentava as propriedades ideias para que de forma se amplia-se a gama de utilização, sendo que inúmeros estudos têm sido desenvolvidos de maneira a contornar a pouca versatilidade da celulose. De entre as propostas estudadas ao longo dos anos, a modificação por copolimerização trata-se de um dos métodos mais praticáveis para a modificação da celulose e inserção da mesma em aplicações industriais [25].

A copolimeração é um meio atrativo e versátil para a introdução de uma variedade de novos grupos funcionais na estrutura química da celulose. O enxerto da celulose permite combinar as vantagens de macromoléculas naturais e sintéticas para uma vasta gama de potenciais aplicações. Dependendo da aplicação, é possível a adaptação de novas propriedades tais como hidrofilidade, melhoria de propriedades mecânicas e propriedades de biodegrabilidade [25,26].

De entre os métodos de enxerto utilizados na modificação da celulose referenciam-se, polimerização por abertura de anel (ROP), polimerização mediada por nitróxido (NMP), transferência reversível de cadeias por adição-fragmentação (RAFT), polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP), e reações de esterificação. De entre as reações supracitadas, a esterificação é atualmente um dos principais métodos utilizados na produção de ésteres. A reação foi desenvolvida em 1895 por Fischer e Speier, os quais constataram que era possível a obtenção de ésteres através da reação de um ácido carboxílico e um álcool [27]. O esquema geral de esterificação encontra-se representado na Figura 2.

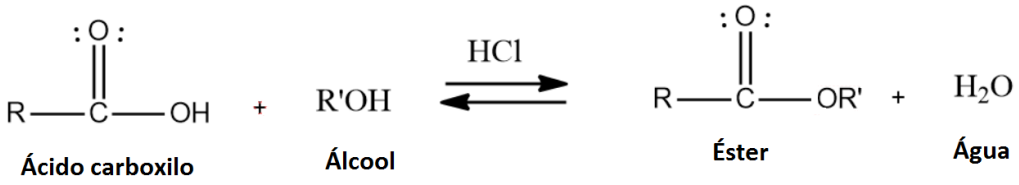


Figura 2. Esquema geral da reação de esterificação.

A reação de esterificação é de um processo reversível, onde o ácido catalisa numa reação direta (esterificação), ou numa reação inversa (hidrólise do éster). Assim, e de forma a ocorrer equilíbrio, procede-se à remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou a utilização de excesso de um dos regentes, como o álcool [28]. Durante a reação existem 3 etapas fundamentais [27]:

(i) Numa primeira fase ocorre a protonação reversível do oxigénio do carbonilo, gerando um intermediário com maior caráter electrofílico.

(ii) Numa etapa intermédia ocorre um ataque nucleofílico do grupo hidroxilo, formando um intermediário carregado positivamente. Este, devido à sua instabilidade, sofre um rearranjo e subsequente desidratação, gerando um novo intermediário carregado positivamente.

(iii) A última etapa consiste na protonação do grupo hidroxilo e uma perda de água.

Diversos estudos sobre a modificação de celulose a partir de reações de esterificação têm vindo a ser, publicados. A esterificação de fibras de celulose com ácidos gordos constitui uma forma interessante de produção de polímeros biodegradáves, cujas reações de modificação podem ser realizadas em condições homogéneas ou heterogéneas. Nos primeiros homogéneos, as fibras de celulose são previamente dissolvidas em meios apropriados, enquanto em condições heterogéneas ocorre normalmente em meios de reação em que os derivados de celulose são gradualmente formadas. Em ambos os sistemas, a estrutura base da celulose é destruída e certas propriedades físicas são perdidas. Diversos estudos sobre reações entre esteres de celulose e ácidos gordos foram realizados em ambas as condições. No entanto, só alguns se realizaram em condições heterogéneas controlas, com o objetivo de conservar a estrutura das fibras celulósicas [29].

Recentemente, o PP foi estudado na esterificação com celulose extraída de madeira. Este tipo de compósitos ficou conhecido devido à sua efetividade no aumento da resistência à tração e flexão, devendo-se à esterificação dos grupos hidroxilo da celulose com a funcionalidade do anidrido de

polipropileno [30]. Em 1988, Kishi e colegas estudaram a esterificação entre o polipropileno e celulose extraída da madeira. A partir de análise por FTIR entre as bandas de 1860 e 1780 cm^{-1} foi possível a observação da formação de ésteres [30].

Kazayawoko et al. [31], em 1997, estudaram a reação de esterificação entre fibras de madeira e polipropileno. A reação foi conduzida utilizando xileno como solvente. O aparecimento de bandas de infravermelho próximas dos 1730 cm^{-1} indicou que o polipropileno reagiu quimicamente com a celulose, com a formação de ésteres.

A partir da incorporação de celulose em matrizes poliméricas convencionais é possível melhorar as propriedades dos materiais, tal como a resistência e rigidez. Estes materiais, que combinam o baixo preço com propriedades biodegradáveis, possuem aplicabilidade na produção de embalagem assim como na indústria automóvel ou para fins biomédicos ou eletrónicos, entre outras.

A celulose pode ser utilizada na preparação de *nanowhiskers,* nanofibras, e fibras, sendo um processo usualmente baseado na polimerização ou por fusão dos componentes. Os materiais celulósicos têm vindo a suscitar interesse como reforço na preparação de compósitos com uma matriz de termoplásticos. Contudo, dados reportados na literatura demonstram algumas dificuldades na dispersão das fibras durante o processamento, ocorrendo a formação de agregados [32]. Oskman *et al.* [33] estudaram a viabilidade da utilização de PLA como matriz para incorporação de nanofibras de celulose. O estudo demonstrou que o reforço de celulose resulta num compósito com propriedades mecânicas melhoradas.

A borracha natural, é um polímero biodegradável com propriedades notáveis, tais como elevada elasticidade e hidrofobicidade. A utilização de aditivos para melhorar as propriedades específicas da borracha natural é uma tecnologia antiga e bastante utilizada. Trovatti *et al.* [34] estudaram as propriedades da borracha natural reforçada com nanofibras de celulose. Os resultados demonstraram uma melhoria substancial do seu desempenho a nível de propriedades mecânicas, podendo estas ser ajustadas em função da quantidade da carga a utilizar.

A obtenção de biopolímeros a partir da celulose continua a ser um desafio promissor que requer um aprofundamento ao nível da investigação. Torna-se prioritário o apoio das instituições mundiais para que hajam desenvolvimentos nesse âmbito.

A nível europeu, a Comissão Europeia a 11 de dezembro de 2013, apresentou o programa Horizonte 2020 (H2020) para a investigação e inovação. O H2020 é um programa de investigação e inovação que visa criar novas descobertas, avanços de ideias inovadoras a partir do desenvolvimento de novas soluções que pretendam criar uma economia mais inteligente e sustentável, entre os anos de 2014 e 2020 [35].

No âmbito de acoplar a investigação e a inovação, o H2020 tem como objetivo garantir que a europa produza ciência de classe mundial, removendo as barreiras à inovação e tornando mais fácil para os setores público e privado para trabalharem juntos.

Os projetos deverão conduzir a descobertas, avanços e lançamentos científicos dos laboratórios para a indústria. [35,36]. De entre os variados desafios, estes propõem a produção de impactos reais em benefícios para a sociedade, e ainda a criação de novas metodologias de forma a alterar os modelos de produção, consumo, processamento, armazenamento, reciclagem e eliminação de resíduos minimizando o impacto ambiental. O projeto conta com a colaboração da indústria, agrícola e de gestão de resíduos, permitindo estabelecer um meio de equilíbrio entre a utilização de recursos renováveis e não renováveis transformando os resíduos em recursos rentáveis [36]. Existem também presentes iniciativas que se focam na transformação de resíduos não comestíveis biodegradáveis de forma a reaproveitá-los em recursos rentáveis [37].

O presente projeto tem como objetivo estudar a viabilidade de utilização de agro-resíduos resultantes de restos alimentares como fonte de celulose. A celulose obtida é por sua vez, usada como biopolímero de partida para o desenvolvimento de novos bioplásticos, e as propriedades finais otimizadas visando com estes substituir os plásticos convencionais. Inicialmente o trabalho focar-se-á na dissolução de diferentes resíduos alimentares, tais como caules de couve, rama de salsa e cenoura, casca de abóbora de forma a extrair celulose. Posteriormente será realizada uma reação de enxerto de cadeias de PLA, através de esterificação na estrutura da celulose extraída dos agro-resíduos.

Capítulo III.
Materiais e Metodologia

Neste capítulo são descritos detalhadamente os materiais e os procedimentos experimentais utilizados neste projeto.

MATERIAIS E METODOLOGIA

Materiais

Agro-resíduos de casca de abóbora, rama de cenoura e salsa e caule couve foram recolhidos de culturas hortícolas. Para a extração da celulose foi utilizado ácido trifluroacético (TFA, pureza de 99%) e líquido iónico 1-butil-3-metilimidazólio cloreto [(BMIM)Cl] (M_w= 174,67 g/mol) do fornecedor Sigma-Aldrich®. Acetato de celulose (M_w =100,00 g/mol) do fornecedor Sigma-Aldrich® e ácido poli-lácteo PLA (M_w=195,00 g/mol) do fornecedor Novamont® foram utilizados ao longo deste projeto. Para a reação de esterificação foram utilizados *N,N*-dimetilformamida (DMF, pureza de 99%) do fornecedor Sigma-Aldrich®, *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC; M_w=206,33 g/mol, pureza de 99%), e 4-dimetilaminopiridina (DMAP; M_w=122,14 g/mol, pureza de 99%) do fornecedor Alfa Aesar®.

Metodologia

Dissolução dos Agro-resíduos

Os agro-resíduos selecionados foram colocados a secar durante dois dias a uma temperatura de 40ºC na estufa Heraeus Vacutherm. Posteriormente, e de forma a converter os agro-resíduos sólidos em pó, com dimensão de 0,5 mm, foi utilizando o moinho Retch. Foram pesadas 500 mg de pó de cada agro-resíduo, e dissolvidos em 10 mL de TFA, permanecendo 15 dias sob agitação controlada. Subsequentemente, as soluções resultantes foram centrifugadas a 12000 rot/min durante 15 minutos, de forma a remover quaisquer resíduos insolúveis, e finalmente colocadas em placas de Petri com o objetivo de obter os respetivos filmes de biopolímero pelo método de *solvent-casting*, após total evaporação do TFA (Figura 3).

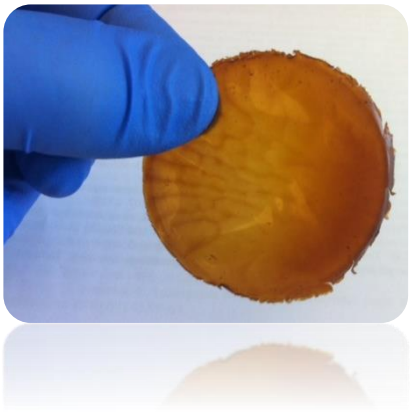


Figura 3. Filme de biopolímero obtido pela extração de celulose (rama de cenoura).

Apesar de muitos autores considerarem o TFA um solvente de baixa toxicidade, e como forma de tornar o processo de extração de celulose mais ecológico, avaliou-se a viabilidade da utilização deo líquido iónio [(BMIM)Cl]. Utilizando o mesmo procedimento adotado na dissolução em TFA, foram pesados os agro-resíduos posteriormente secos. No caso da dissolução em LI, foi descartada a etapa de moagem dos agro-resíduos. Foram pesados 500 mg de cada agro-resíduo e 10 mL do LI, previamente fundido a 70 °C, deixando-se a mistura em agitação, à temperatura de 90 °C, durante um período de tempo de 3 a 6 dias. Seguidamente, as amostras foram filtradas obtendo-se no final pó de cada resíduo (Figura 4). Para total secagem dos pós obtidos, estes foram colocados na estufa durante 2 dias. Foi também efetuado uma etapa de lavagem dos pós resultantes da extração, a qual consiste na imersão dos mesmos em água destilada e posterior secagem na estufa durante a noite. Esta etapa foi realizada com intuito de eliminar líquido iónico residual presente nas amostras. É necessário referir que nenhum pré-tratamento foi efetuado sob os agro-resíduos, sendo que estes foram utilizados tais como recolhidos de culturas hortícolas.



Figura 4. Pós obtidos através da extração de celulose de diferentes agro-resídos.

Reação de Esterificação

A viabilidade do enxerto de cadeias de PLA, através de reação de esterificação, na estrutura da celulose foi avaliada usando uma reção modelo. Nessa reação, utilizou-se o acetato de celulose comercial como referência da celulose.

Dissolveu-se 1,6 g de PLA em 30 mL de DMF, a 90 °C. Após total dissolução, adicionou-se 5 mg de DCC e 1,5 mg de DMAP e 1 g acetato de celulose. A reação foi deixada em agitação durante a noite, a 90 °C, de forma a garantir que todos os componentes dissolvessem completamente em DMF. Posteriormente, a reação foi filtrada de forma a obter um sólido.

Após verificação da viabilidade do método, este procedimento foi aplicado para o enxerto do PLA na celulose extraída dos diferentes agro-resíduos. O esquema de esterificação encontra-se representado na Figura 5.

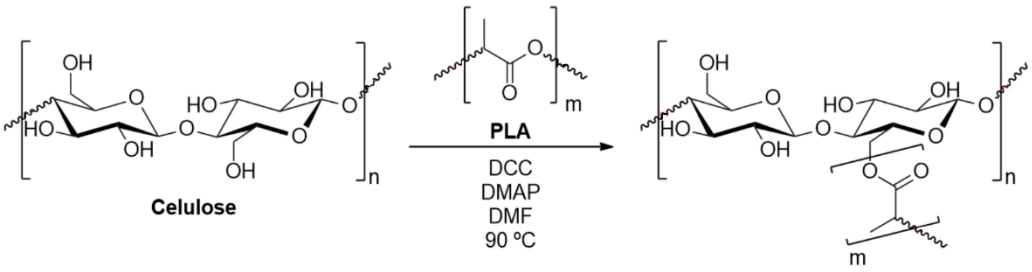


Figura 5. Esquema de esterificação.

Capítulo IV.
Caracterização dos Materiais

Neste capítulo são referenciadas as diferentes técnicas de caracterização dos biopolímeros produzidos.

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A partir da análise FTIR é possível a identificação das ligações químicas numa molécula através da produção de um espetro de infravermelho. Trata-se de um instrumento analítico eficaz, onde as amostras são colocadas no espectrómetro e a fonte de luz passa em diferentes comprimentos de onda através da amostra. Posteriormente são detetados e caracterizados os grupos funcionais presentes e ligações covalentes existentes [38].

A espectroscopia de infravermelho incorpora vários tipos de medição, tais como por reflectância total atenuada (ATR) e pelo método de preparação de pastilhas de brometo de potássio (KB_r). O método de ATR permite que as amostras sejam analisadas diretamente, no estado sólido ou líquido, sem que haja uma preparação adicional. Esta metodologia consiste em pressionar a amostra contra um prisma de alto índice de refração e é medido o espetro de infravermelhos, sendo que a luz é totalmente refletida no interior do prisma [38]. O método de produção de pastilhas de KB_r consiste na mistura de cerca de 0,1 a 1% de amostra com 200-250 mg de brometo de potássio (mais utilizado), sendo estes posteriormente colocados num molde. Utilizando a prensa é aplicada uma força de cerca de 10 toneladas durante alguns minutos, sendo possível a obtenção de uma pastilha translúcida. Este é colocada no suporte de transmissão, e assim é possível medir o espectro de infravermelhos [38].

No presente projeto foram utilizados os dois métodos acima descritos, ATR e de pastilhas KB_r. As análises de FTIR das amostras foram realizadas no equipamento Jasco FT/IR-4100 e as pastilhas de KB_r prensadas na prensa SPECAC, de forma a preparar discos translúcidos. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, resultando da média de 16 acumulações, na gama 4500 a 500 cm^{-1}, e uma resolução de 4 cm^{-1}.

Espectroscopia de Raman

Espectroscopia de Raman consiste na utilização de uma fonte monocromática, ou seja, um feixe de radiação laser de baixa potência de forma a iluminar pequenas áreas na amostra a estudar. Os fotões da luz laser são absorvidos pela amostra de luz monocromática, e de seguida, reemitidos. Deste modo, a espectroscopia Raman é usada para coletar a impressão digital única de cada molécula; cada molécula possui um conjunto diferente de níveis de energia vibracional, e os fotões têm mudanças de comprimento de onda únicos. A recolha e análise dessas mudanças de comprimento é usada para identificar a constituição da amostra. Diferentes picos no espectro correspondem a diferentes excitações Raman [39].

O espectrómetro LabRAM HR Evolution foi utilizado para analisar as diferentes amostras, de forma a analisar as ligações químicas existentes. Um laser de comprimento de onda de 532 nm, utilizando ampliações de 10x ou 100x. Cada espetro Raman foi adquirido com um tempo de exposição de 20 segundos e 8 acumulações. Os espetros foram ajustados utilizando a função Gausiana/Lorentzian.

Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de eletrões num ponto da superfície da amostra alvo, e a subsequente recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material alvo. Da interação do feixe eletrónico com a amostra, resulta a emissão de diversos tipos de radiação e eletrões, entre os quais os eletrões secundários (ES) utilizados na formulação da imagem da amostra, e os eletrões retro difundidos (ER) permitem a distinção, na amostra em análise, de regiões de átomos leves e pesados. O poder de resolução do SEM é da ordem dos 10 nm e a ampliação atinge valores da ordem de 20,000 [40]. A morfologia de todas as amostras foi analisada no microscópio de varrimento de eletrões equipamento FEI Quanta 400, após serem aplicadas com um revestimento ultra-fino de Au (ouro).

Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica é uma técnica destrutiva, que mede a variação de massa de amostra em relação à temperatura e/ou tempo, quando sujeita a um programa de temperaturas e atmosfera controladas. A técnica possibilita conhecer a faixa de temperaturas em que a amostra adquire uma composição química fixa, a temperatura em que se decompõem, desidrata, oxida, entre outras.

Todas as amostras foram analisadas utilizando o equipamento TGA 2950 Thermobalance sob uma atmosfera de azoto (50 mL/min). As amostras foram analisadas numa gama de temperatura entre 40 ºC e 900 ºC, a uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min.

Análise Elementar

A análise elementar é de um procedimento químico que dá indicação dos elementos constituintes de uma determinada molécula assim como a sua proporção. Com esta informação é possível determinar a fórmula empírica dos compostos a estudar. A composição de todas as amostras foi determinada a partir da sua análise elementar no equipamento LECO CHNS-932, determinando-se a percentagem de carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto.

Teste de Biodegrabilidade

Foram realizados testes de biodegradabilidade em meio aquoso, sob condições aeróbicas, de acordo com a norma ISO 14851:1999 (Determinação da biodegradabilidade aeróbia final dos materiais de plástico em meio aquoso) adaptado de Moura *et al* [4].

Utilizando o moinho Retsch, todos os polímeros foram reduzidos a pó (0,1 mm) de modo a criar uma suspensão. O sistema Oxitop é utilizado na determinação de CBO, e constituído por um absorvente de dióxido de carbono As garrafas são fornecidas com um agitador magnético e seladas com uma tampa contendo um indicador de pressão eletrónico.

As determinações do CBO foram levadas a cabo em frascos de 510 mL contendo 62,5 mg de material, 2 mL de inóculo e 50 mL de meio mineral. O meio mineral contém 40 mL/L de solução A (28,25 g/L de KH_2PO_4, 146,08 g/l de K_2HPO_4), 30 mL/L de solução B (3,36 g/L de $CaCl_2.2H_2O$, 28,64 g/L de NH_4Cl), e 30 mL/L de solução de C (3,06 g/L $MgSO_4.7H_2O$, 0,7 g/L de $FeSO_4.7H_2O$, 0,4 g/L de $ZnSO_4$). Usou-se como inóculo lamas ativadas colhidas previamente numa estação de tratamento de esgoto municipal. O CBO do inóculo foi determinado em ensaios realizados em branco, contendo apenas meio mineral e inóculo. Esses valores foram subtraídos dos valores de CBO determinados para as misturas em estudo, de modo a obter valores exatos da atividade de biodegradação.

O sistema de teste foi incubado a 30 °C, protegido de luz e sob agitação, durante um período de 25 dias. Os ensaios foram realizados em triplicado na presença e aliltioureia (ATU), um inibidor de nitrificação, na concentração de 10 mg/L. O ATU tem a finalidade de inibir a oxidação de compostos nitrogenados, pelas bactérias nitrificantes, e desta forma o resultado do consumo de oxigénio será somente o que deriva da oxidação de compostos de carbono. A quantidade de O_2 consumido, após correção com o ensaio em branco, é expressa como percentagem de consumo de oxigénio teórico (COT). O valor de COT expresso em massa de O_2 por massa de polímero é determinada calculando a quantidade de O_2 necessária para a mineralização aeróbia do polímero, isto é, oxidação completa de carbono (C) a dióxido de carbono (CO_2). O valor de COT das amostras, com uma massa molecular relativa por monómero (M_r), foi calculada de acordo com a equação (1) onde *c* corresponde ao carbono, *h* ao hidrogénio e *o* ao oxigénio:

$$COT = \frac{31.99}{M_r}.(c + 0.25h - 0.5o) \qquad (1)$$

Capítulo V.
Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Extração da Celulose

Na etapa de dissolução dos agro-resíduos, tanto em TFA como em LI, nem todas as amostras apresentavam a mesma homogeneidade e eficiência de extração, uma vez que os agro-resíduos são provenientes de diferentes fontes, logo apresentam heterogeneidade na sua composição. Dado isto, torna-se imprescindível a determinação do rendimento. De acordo com as massas obtidas foi possível calcular o rendimento de cada extração a partir da equação (2) Na Tabela 1, são apresentados os resultados relativos ao rendimento da extração da celulose em TFA.

$$\eta\,(\%) = \frac{Massa\ de\ material\ extraído}{Massa\ de\ resíduo\ inicial} \times 100 \qquad (2)$$

Tabela 1. Rendimento obtido na extração de celulose dos diferentes agro-resíduos em TFA.

Resíduo	Massa de resíduo inicial (g)	Massa de material extraído (g)	η (%)
Casca de abóbora	0,5	0,24	48
Rama de cenoura	0,5	0,33	60
Rama de salsa	0,5	0,35	70
Caule de couve	0,5	0,21	42

Observando os resultados, os agro-resíduos de rama de cenoura e salsa apresentam maior rendimento comparativamente com os restantes, logo estes agro-resíduos são mais promissores para trabalhos futuros. Os resultados do rendimento obtido na extração de cada agro-resíduo em LI encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimento obtido na extração de celulose dos diferentes agro-resíduos em LI.

Resíduo	Massa de resíduo inicial (g)	Massa de material extraído (g)	η (%)
Casca de abóbora	0,5	0,04	8
Rama de cenoura	0,5	0,41	82
Rama de salsa	0,5	0,42	84
Caule de couve	0,5	0,35	70

A partir dos dados obtidos é possível selecionar os agro-resíduos mais promissores para o prosseguimento do projeto, sendo a celulose extraída de rama de cenoura e de salsa os mais rentáveis, dado que é possível obter um rendimento superior comparativamente com os restantes agro-resíduos.

Obtidos os rendimentos de ambos os métodos de extração, tornou-se imprescindível averiguar o sucesso de extração da celulose e a extensão das reações. Dado isto, os filmes de TFA obtidos foram estudados por FTIR, pelo método de ATR. Na Figura 6 encontram-se os resultados obtidos.

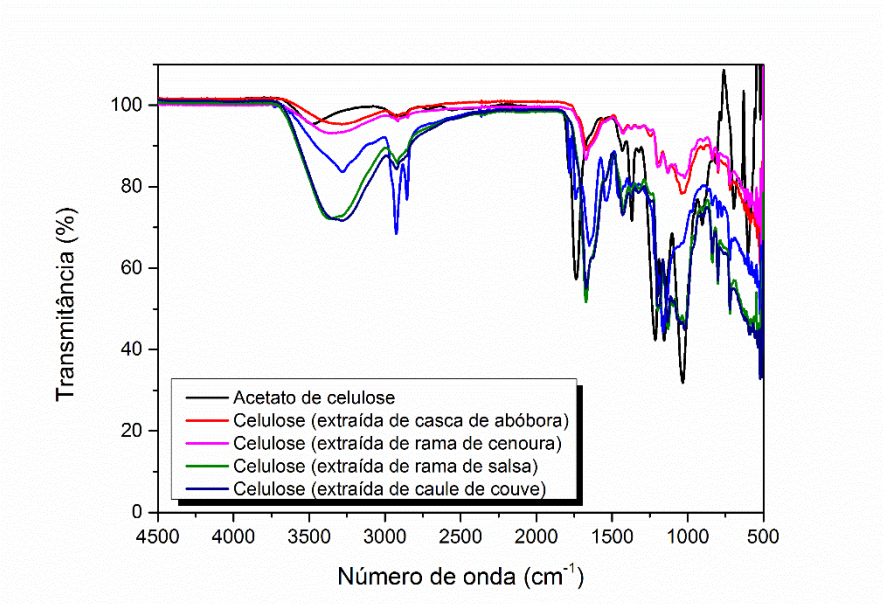


Figura 6. Espetros FTIR obtidos para os diferentes biopolímeros obtidos pela extração da celulose em TFA.

Observando os resultados é possível verificar a presença de picos em gamas aproximadas de comprimentos de onda. Para além da celulose extraída dos diferentes agro-residuos, foi também analisado o acetato de celulose nas mesmas condições, como base de comparação dos biopolímeros obtidos.

As bandas largas situadas entre 3370 e 3283 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo hidroxilo (O-H), evidenciando que independentemente do agro-resíduo ocorreu extração da celulose, embora em diferente extensão. O pico situado a 2936 cm^{-1} está associado ao estiramento da ligação C-H. A banda de absorção a 1746 cm^{-1} indica o estiramento vibracional do grupo carbonilo (C=O), sendo que na gama de 1196 cm^{-1} é visível o pico correspondente ao estiramento simétrico do grupo éster (C-O-C). A banda de absorção assinalada a 1172 cm^{-1} indica o estiramento do grupo carbonilo (C-O).

Após validação do sucesso da extração da celulose a partir da dissolução de agro-resíduos em TFA, foram analisados os agro-resíduos dissolvidos em LI. Os espetros de FTIR obtidos pelo método das pastilhas de KB, encontra-se representada no gráfico da Figura 7.

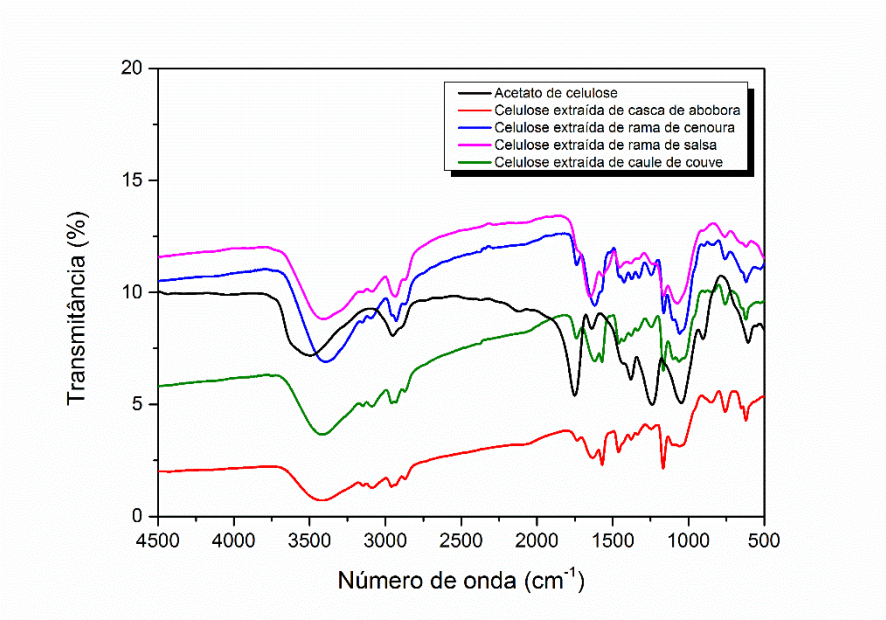


Figura 7. Espetros de FTIR obtidos para os diferentes biopolímeros obtidos pela extração da celulose com LI.

Obtidos os picos da análise FTIR das diferentes amostras, foi evidente a existência de sinais correspondentes ao LI, o que indica que as amostras apresentavam contaminação provocada por este. Os comprimentos de onda e respetivas ligações (Tabela 3) estão situados na gama de comprimentos de onda encontrados para a celulose extraída a partir dos diferentes agro-resíduos [43].

Tabela 3. Número de onda e respetivas ligações características do LI utilizado.

Número de onda (cm^{-1})	Ligação
3450-3300	Amina de cloro de sal
2973-2870	Grupo metilo (C-H)
1635-1600	Grupo carbonilo (C=O) Grupo nitrilo (C=N)
840	Grupo nitrilo (C-N)

Porém, é possível comprovar que ocorreu a extração da celulose em todos os agro-resíduos, como é observado na gama de comprimentos de onda entre 3370 e 3283 cm^{-1}, correspondente à ligação hidroxilo (O-H). Comprimento de onda de 2936 cm^{-1} e 1746 cm^{-1} estão associadas com o estiramento vibracional dos grupos metilo (C-H) e carbonilo (C=O), respetivamente. O sinal a 1196 cm^{-1} evidencia a existência do grupo éster (C-O-C), referido como estiramento simétrico. Na banda registada a 1172 cm^{-1} é atribuída ao alongamento do grupo carbonilo (C-O).

Apesar de todas as amostras submetidas a análise FTIR apresentarem ligações similares, existiu porém a necessidade de selecionar os agro-resíduos mais promissores. Com base nos resultados anteriormente obtidos do rendimento, os agro-resíduos que demonstraram maior eficiência de extração tratam-se da rama de salsa e de cenoura. A rentabilidade obtida levou à seleção destes agro-resíduos para a continuidade do projeto. Após seleção dos agro-resíduos mais promissores estes foram submetidos a um processo de purificação, de forma a eliminar o líquido iónico residual.

O processo de purificação consistiu na lavagem com água destilada e subsequente filtração da celulose extraída de cada agro-resíduo. Por fim, as amostras foram colocadas na estufa a 40ºC durante a noite, sendo posteriormente analisadas por FTIR. Os resultados obtidos encontram-se no gráfico da Figura 8.

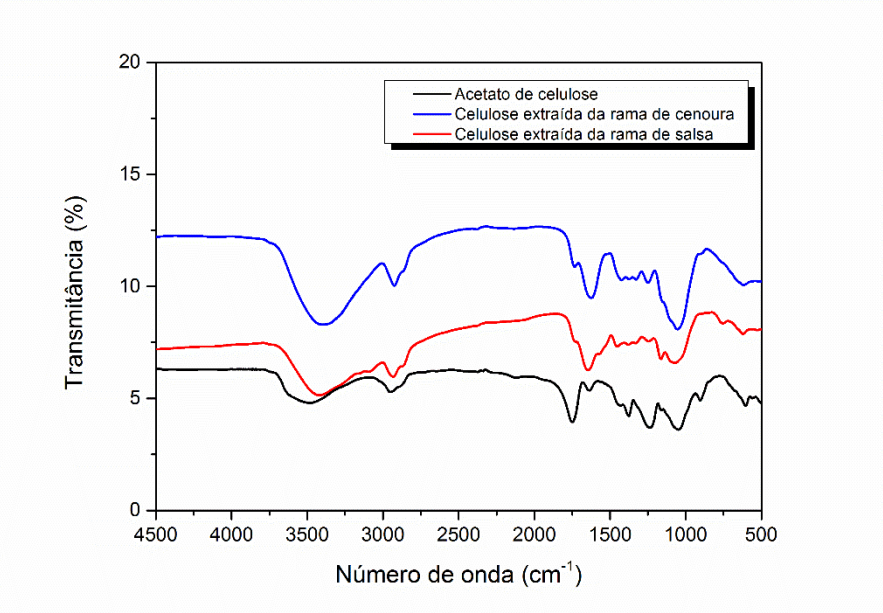


Figura 8. Espetros de FTIR obtidos a celulose extraída de rama de salsa e cenoura com LI, após purificação.

Após purificação dos agro-resíduos é possível observar um espectro mais nítido, sendo que alguns picos correspondentes ao LI foram completamente eliminados.

Obtida a validação do sucesso de extração por ambos os métodos de extração, tornou-se importante a seleção do método mais adequado para o prosseguimento do projeto. Analisando os prós e contras, a extração utilizando o LI evidencia ser o método mais razoável neste seguimento, uma vez que não carece da etapa de moagem, apresenta maior rendimento de extração e trata-se de um método mais ecológico.

Modificação da Celulose

Posteriormente à verificação de extração da celulose de diferentes agro-resíduos, procedeu-se à realização de reações de esterificação entre a celulose purificada e o ácido poliláctico, com o objetivo de promover o enxerto do PLA na cadeia celulósica, e assim obter novos copolímeros biodegradáveis (celulose-*g*-PLA). De forma a averiguar se a reação de esterificação foi efetiva, ou seja, verificar a formação do copolímero celulose-g-PLA procedeu-se à realização de análise FTIR. No gráfico da Figura

9, encontram-se os resultados correspondentes à reação de esterificação entre o AC e o PLA (acetato de celulose-*g*-PLA).

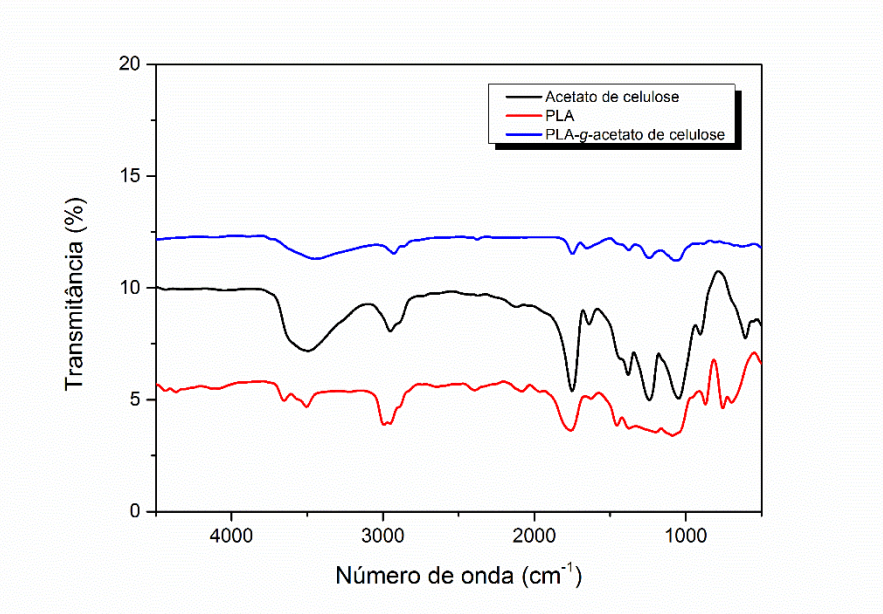


Figura 9. Espetros de FTIR do acetato de celulose, PLA, e acetato de celulose-g-PLA.

Como se pode averiguar através da análise da Figura 9, o espetro do PLA apresenta um pico na gama de comprimentos de onda entre 2776-2754 cm^{-1}, o qual corresponde ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico dos grupos metilo (C-H e CH_3), respetivamente. É também possível identificar a 1757-1727 cm^{-1} o pico correspondente ao alongamento do grupo carbonilo (C=O). As bandas relativas à vibração, simétrica e assimétrica, do grupo metil (CH_3) estão localizadas na gama 1511-1433- cm^{-1} e o estiramento simétricos e assimétricos do grupo éster (C-O-C), é registados entre 1250-1200 cm^{-1}, respetivamente, sendo que a 1333 cm^{-1} é também detetado o estiramento vibracional dos C-O-C [44].
No espetro FTIR correspondente ao acetato de celulose pode-se verificar que entre 3500-3300 cm^{-1} a banda larga correspondente ao alongamento dos grupos hidroxilo (O-H). Entre 2900-2700 cm^{-1} verifica-se a presença do grupo metileno (CH_2) e a 1065 cm^{-1} é verificada a presença do grupo éster (C-O-C). A absorção entre as bandas a 1650-1535 cm^{-1} corresponde ao alongamento do grupo carbonilo (C=O) Entre as bandas de 1457-1369 cm^{-1} ocorre a vibração de flexão dos grupos metilo (CH_2) e hidroxilo (O-H) [45].

Estes resultados evidenciam a formação de novas ligações químicas do tipo éster, resultantes da reação entre o grupo carboxilato terminal do PLA e grupos hidroxilo disponíveis no AC. Através da análise do espetro (Figura 10) é possível comprovar a diminuição da intensidade de sinal correspondente grupo hidroxilo (O-H) a 3500 cm^{-1}. Para além disso, a 1750 cm^{-1} é possível observar a presença da ligação carbonilo (C=O). Isto leva a concluir que ocorreu a formação de um éster, uma vez que ocorreu o consumo do grupo O-H aquando da reação com grupos ácido. Obtendo resultados positivos da reação de esterificação base, procedeu-se à esterificação da celulose extraída dos agro-resíduos de rama de cenoura e de salsa, sendo que os resultados FTIR relativos a estes encontram-se na Figura 10.

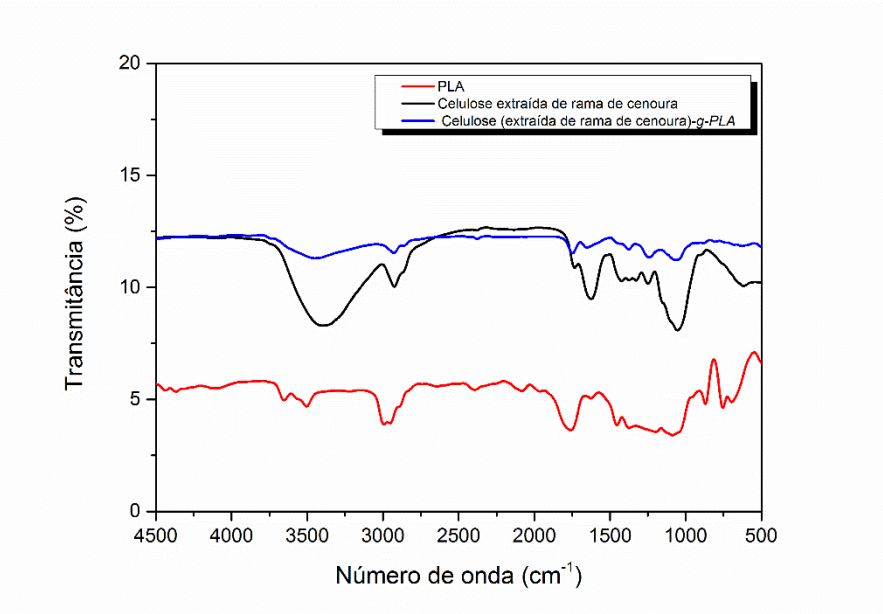


Figura 10. Espetro de FTIR obtidos para o PLA, celulose extraída da rama de cenoura e a celulose-g-PLA resultante da reação de esterificação.

Observando o sinal relativo à reação de modificação entre a celulose extraída da rama de cenoura e o PLA é possível identificar uma diminuição da intensidade do grupo hidroxilo (O-H) a 3500 cm^{-1}, e 1750 cm^{-1} podendo também se identificar a presença de ligação carbonilo (C=O). Contudo, é possível afirmar que existe uma significativa presença de ligações características do PLA.

Da reação de esterificação entre a celulose (extraída de rama de salsa) e o PLA e também se obteve o espetro por FTIR correspondente (Figura 11).

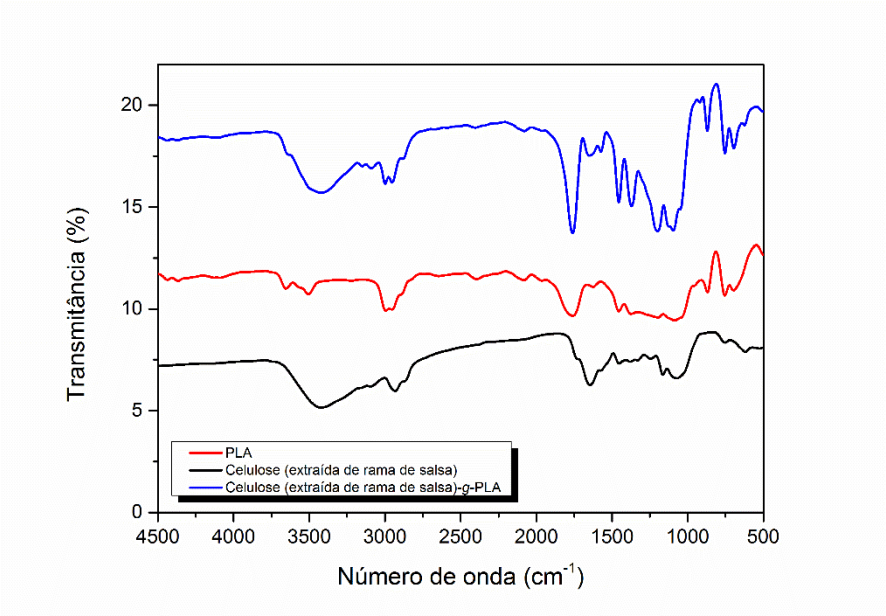


Figura 11. Espetro de FTIR obtidos para o PLA, celulose extraída da rama de salsa e celulose-g-PLA resultante da reação de esterificação.

Observando o espetro, a intensidade do grupo hidroxilo (O-H) registada a aproximadamente 3500 cm^{-1} não apresenta um decréscimo muito significativo como seria expectável. Porém, ocorreu um aumento da intensidade do grupo éster a aproximadamente 3700 cm^{-1}, podendo indicar a formação do éster. Ao longo do espetro relativo à esterificação é possível observar ligações específicas do PLA.

Por forma a complementar os resultados obtidos por FTIR, procedeu-se à caraterização dos materiais por Raman, de modo a averiguar mais precisamente os sinais e respetivas ligações existentes. Análises foram realizados aos diferentes biopolímeros de celulose e respetivos produtos de esterificação. Inicialmente, analisou-se o espetro Raman relativo à esterificação base (acetato de celulose-g-PLA),o qual se encontra-se ilustrado na Figura 12.

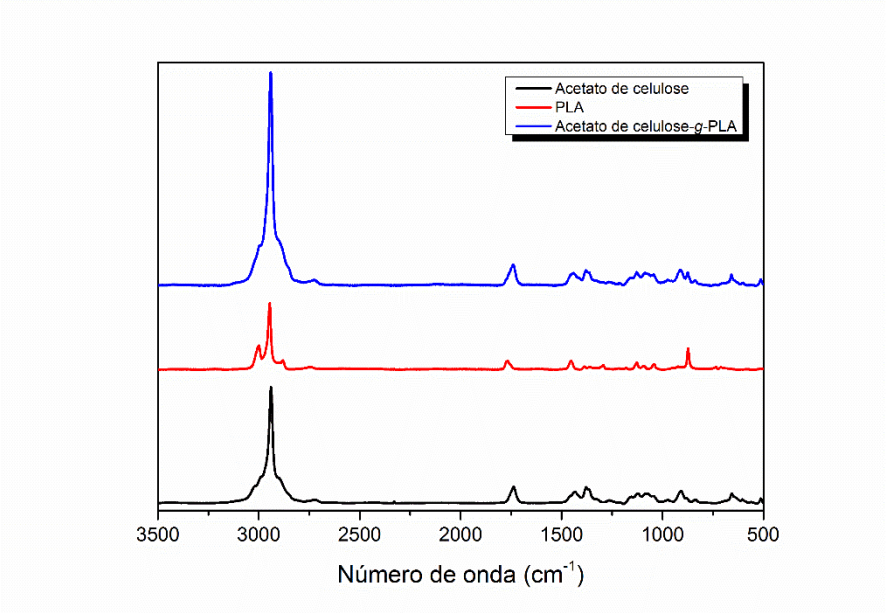


Figura 12. Espectros Raman do PLA, acetato de celulose e acetato de celulose-g-PLA.

A partir da análise do espetro Raman correspondente ao PLA, verifica-se a presença da banda atribuida ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo metilo (CH_2) a 3000 e 2882 cm^{-1}, respetivamente. No caso da banda registada a 2946 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico do grupo metilo (CH_3). O estiramento do éster (C=O) é observado a 1770 cm^{-1}, enquanto para comprimentos de onda de 873 cm^{-1} e 500 cm^{-1} é detetado o estiramento dos grupos éster (C-O-C e C=O) [46].

O espetro do acetato de celulose é possível identificar numa banda aproximada de 3000 cm^{-1} correspondente ao alongamento do grupo hidroxilo (O-H). O estiramento vibracional do grupo éster (C=O) ocorre a 1740 cm^{-1}. Entre as bandas de 1481-1464 cm^{-1} ocorre o estiramento vibracional do grupo metilo (CH_2). A 1151 cm^{-1} é verificado o sinal relativo ao grupo éster (C=O), e entre 1200-1030 cm^{-1} ocorre o estiramento vibracional do grupo carbonilo (C-O). A banda de valência a 1096 cm^{-1} representa o anel vibracional do grupo éster (C-O-C). Entre as bandas de 658-643 cm^{-1} localiza-se o grupo éster (C=O) [46].

Observando o espetro resultante da esterificação entre o PLA e o acetato de celulose, é notória a predominância da constituição do acetato de celulose. Verifica-se a diminuição da intensidade do pico correspondente ao grupo hidroxilo e intensificação do grupo éster a aproximadamente 3700 cm^{-1} (C=O). Contudo é notória uma maior presença das ligações características do PLA na amostra de modificação.

Na Figura 13 a) e b) estão representados os espetro resultantes da esterificação entre a celulose extraída da rama de cenoura e rama de salsa com o PLA, respetivamente.

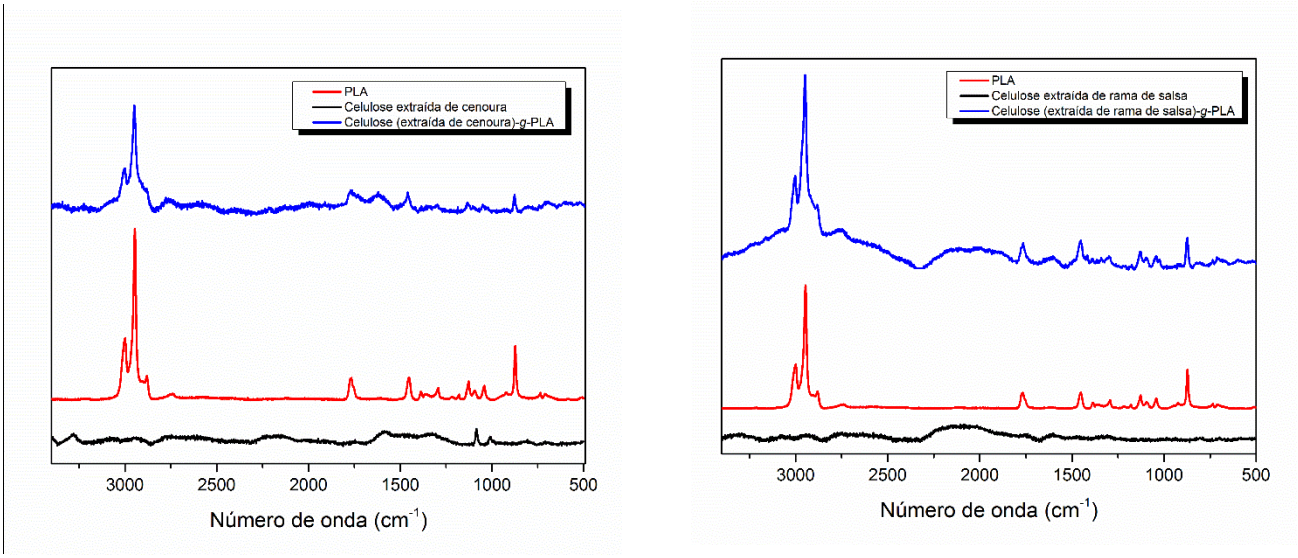


Figura 13. a) Espectros Raman do PLA, celulose extraída de cenoura e respetivo co-polímero (esquerda) b) Espectros Raman do PLA, celulose extraída de salsa e respetivo co-polímero (direita).

Observando o espetro da figura 13 a), é notório que ocorreu uma diminuição do grupo hidroxilo (O-H) a aproximadamente 3000 cm^{-1}, assim como um aumento do grupo éster (C=O). Contudo, é possível identificar o aparecimento de novos picos, a 1700 cm^{-1}, indicando a formação de grupos éster. Observando o espetro relativo à esterificação entre o PLA e a celulose (extraída de rama de salsa) é evidente que o grupo hidroxilo (O-H) não apresenta um decréscimo de intensidade, contudo, o grupo carbonilo (C=O) encontra-se presente a um comprimento de onda de aproximadamente 3700 cm^{-1}, indicando a formação de um novo grupo éster.

Caracterização por SEM foi utilizada com o objetivo de avaliar a estrutura e morfologia da celulose extraída dos diferentes agro-resíduos, assim como os produtos do processo de esterificação. Na figura 14, encontram-se representadas imagens relativas à morfologia da celulose extraída de rama de cenoura.

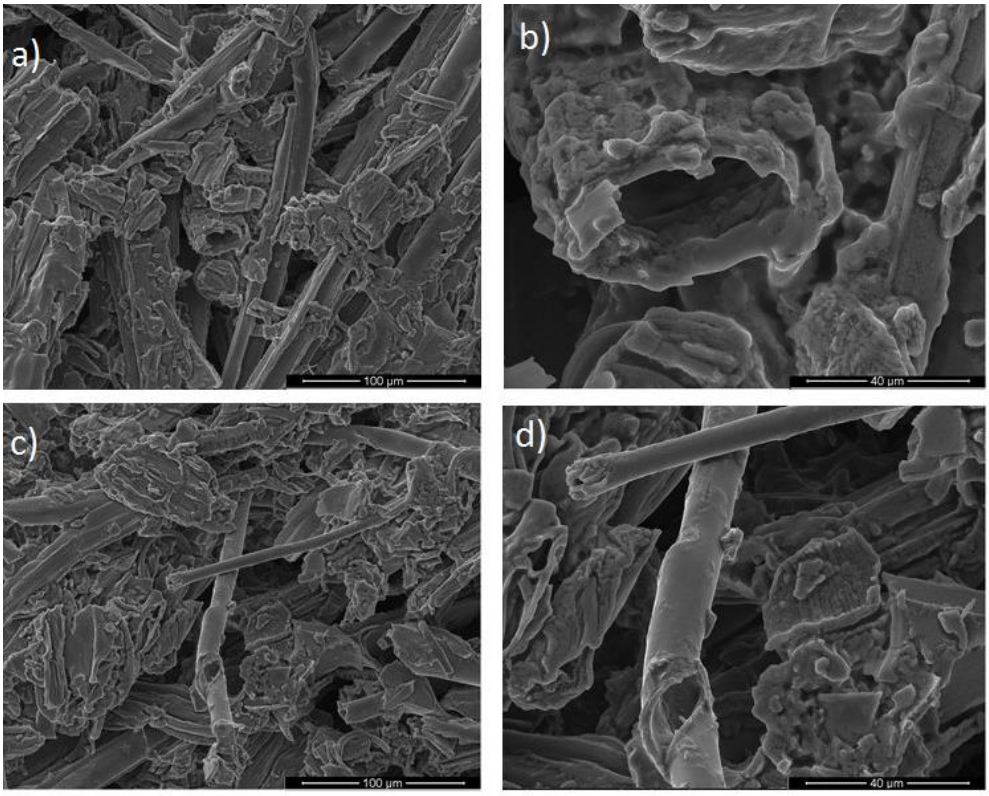


Figura 14. Imagens SEM relativas à celulose extraída de rama de cenoura.

De acordo com estudos já realizados [3] e as imagens acima representadas é possível observar uma morfologia fibrosa, característica da celulose. Porém, e potencialmente devido à elevada viscosidade do LI, é possível identificar alguma contaminação, levando a que as fibras se aglomerassem. Contudo, é possível observar a existência de diferentes formas e distribuição de tamanhos das microfibras. Na Figura 14 d) é possível a visualização detalhada de uma microfibra celulósica, podendo observar-se que esta é constituída por inúmeras fibras no seu interior. Também na mesma imagem é possível observar uma fibra celulósica fragmentada.

As imagens de SEM relativas à celulose extraída de rama de salsa encontram-se na Figura 15.

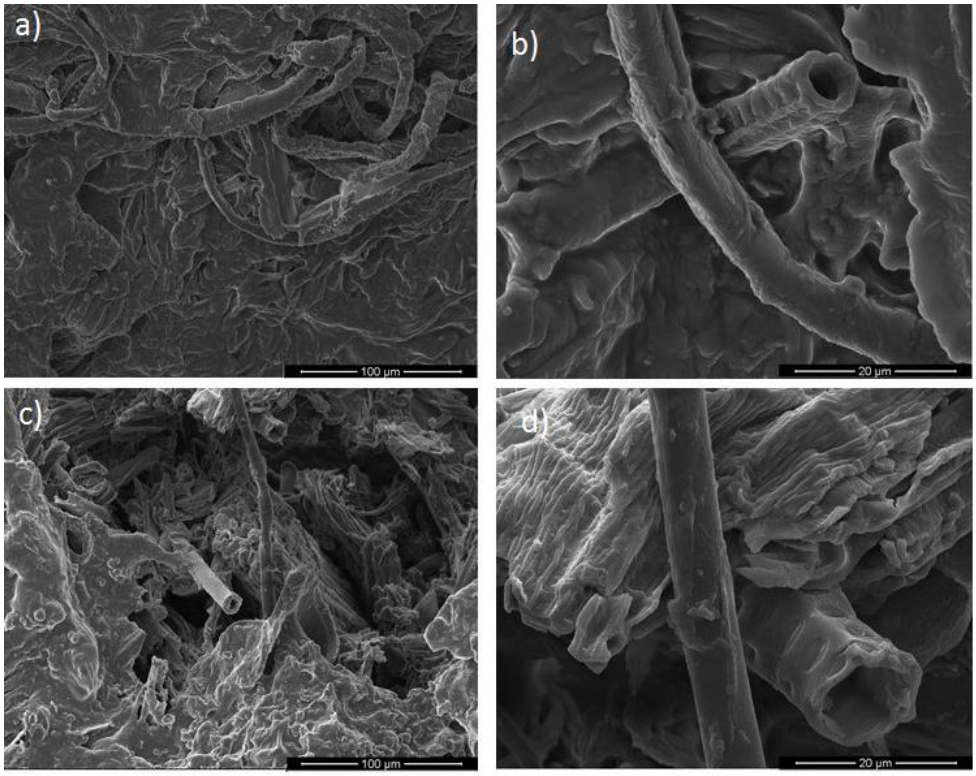


Figura 15. Imagens SEM relativas à celulose extraída de rama de salsa.

À semelhança das imagens obtidas para a celulose extraída de rama de cenoura, é possível observar a presença de uma estrutura fibrosa característica da celulose, apresentando ainda heterogeneidade na forma e dimensão das fibras. Porém, é novamente notória a contaminação provocada pelo LI na agregação das fibras, resultante do processo de purificação ineficiente.

Analisando as diferentes imagens SEM da celulose extraída dos agro-resíduos de cenoura e salsa, verifica-se que nem todas as morfologias se tratam de celulose, uma vez que as plantas possuem outros constituintes tais como polissacarídeos e aminoácidos, uma vez que os agro-resíduos não foram sujeitos a nenhum tratamento de purificação prévio. No entanto, é possível verificar que em ambos os casos a morfologia é semelhante, ou seja, fibras alongadas cujo tamanho médio foi determinado (Figura 16).

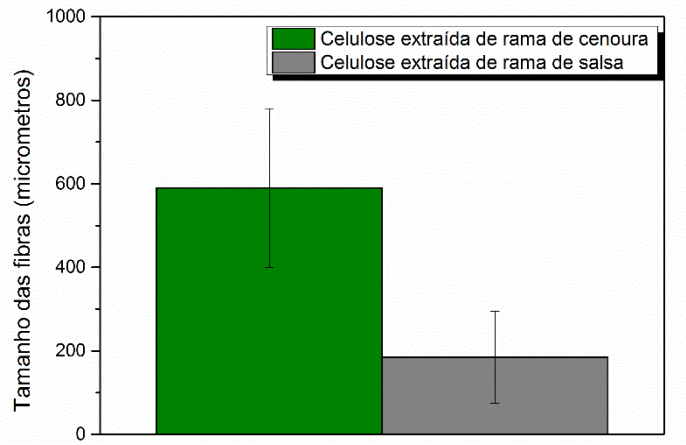


Figura 16. Tamanho médio das fibras da celulose extraída de cada agro-resíduo.

O tamanho médio das fibras da celulose extraída de rama de cenoura e salsa é de 590 ± 0,19 μm e 185±0,11 μm, respetivamente.

Observando as imagens SEM referentes à celulose extraída de rama de cenoura é possível observar fibras mais alongadas, porém é também possível observar na Figura 14 d) uma fibra fragmentada podendo indicar que durante a dissolução o efeito do LI foi destrutivo. Porém observa-se disparidade nos resultados SEM referentes à celulose extraída de rama de salsa. É possível observar-se uma morfologia mais insípida, fibras não são tão alongadas e apresentam-se fragmentadas ao longo da matriz, podendo estes fatores resultarem da contaminação do LI.

Para além da análise morfológica dos produtos resultantes da extração da celulose, procedeu-se também à análise de diferentes produtos resultantes da esterificação com o PLA de forma a averiguar a sua estrutura morfológica superficial e transversal. Na Figura 17 encontram-se os resultados relativos à esterificação entre o AC e PLA.

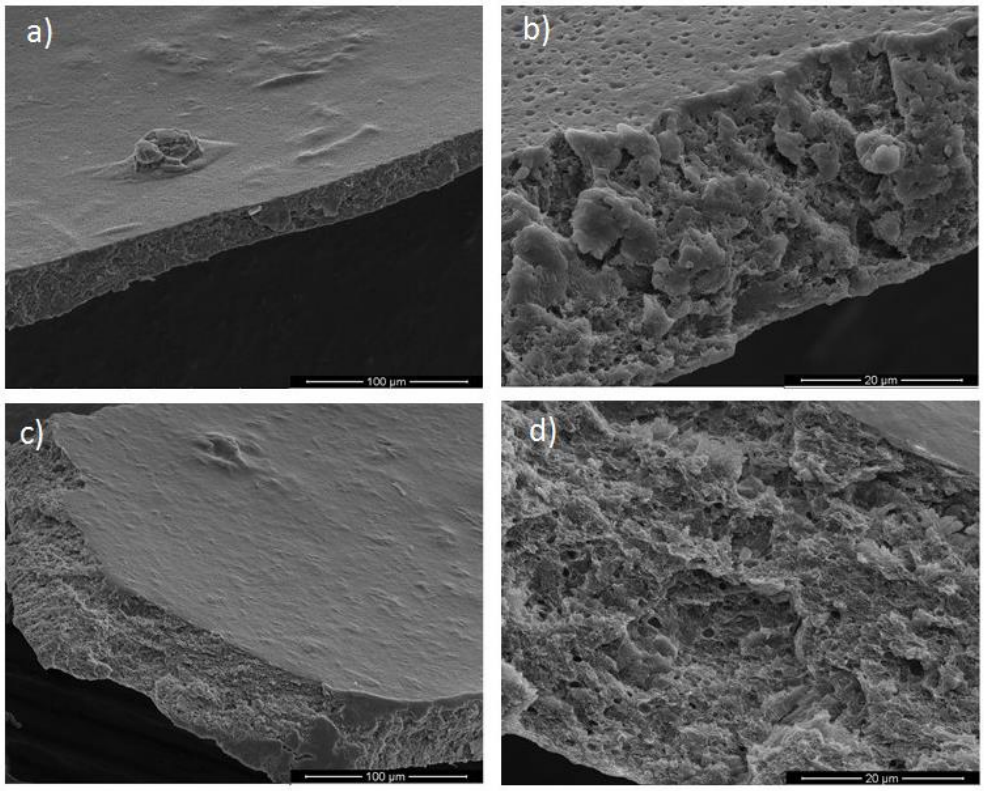


Figura 17. Imagens de SEM da amostra resultante da reação AC-g-PLA.

Imagens SEM foram recolhidas de diferentes perspetivas do filme de AC-*g*-PLA. Da análise exterior das imagens é notória a presença de uma superfície lisa. Internamente, de uma observação geral é possível verificar uma estrutura compacta e bem definida.

Obtidos os resultados da reação de esterificação base, foram seguidamente analisados os produtos da esterificação entre a celulose extraída dos agro-resíduos e PLA.

O produto obtido na esterificação do PLA com a celulose extraída de rama de cenoura obtiveram-se as imagens representadas na Figura 18.

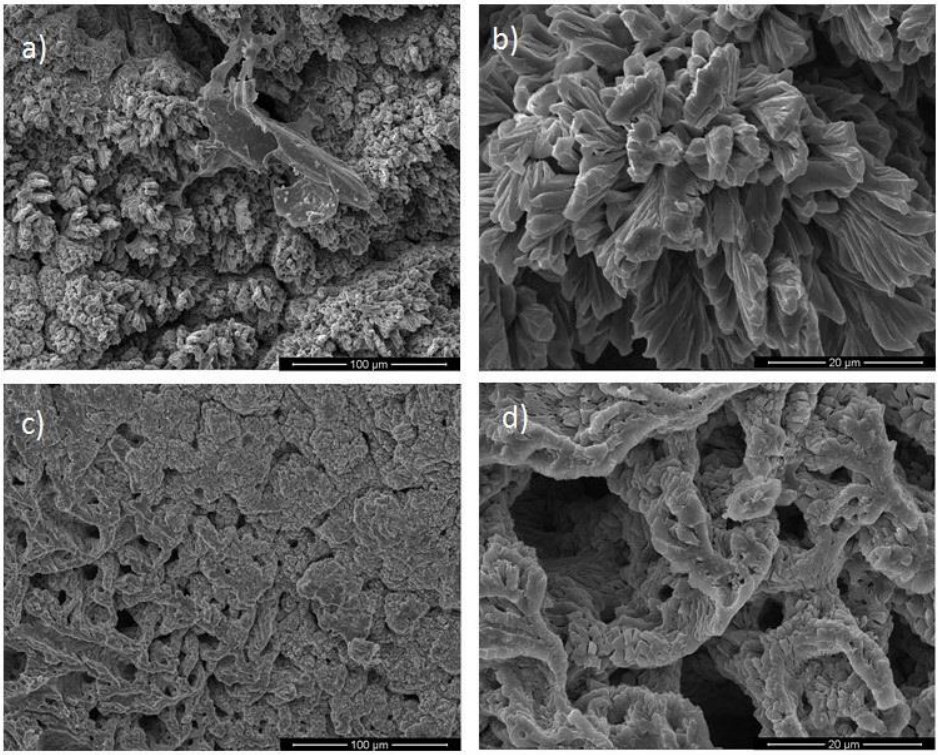


Figura 18. Imagens SEM da amostra resultante da reação celulose (extraída de rama de cenoura) -g-PLA-.

Dos resultados obtidas da esterificação entre a celulose (extraída de rama de cenoura) -g-PLA é possível observar uma estrutura diferente das observadas anteriormente. Superficialmente este produto de esterificação revela ser heterogéneo, podendo-se ainda verificar alguma contaminação resultante da utilização do LI na dissolução do agro-resíduo (Figura 18 a)). Internamente (Figura 18 c) e d)), este novo polímero é completamente diferente da celulose fibrilar utilizada como material inicial, podendo concluir-se que ocorreu a formação de um novo copolímero.

As imagens SEM relativas à esterificação entre o PLA com resíduo de rama de salsa encontra-se representado na Figura 19.

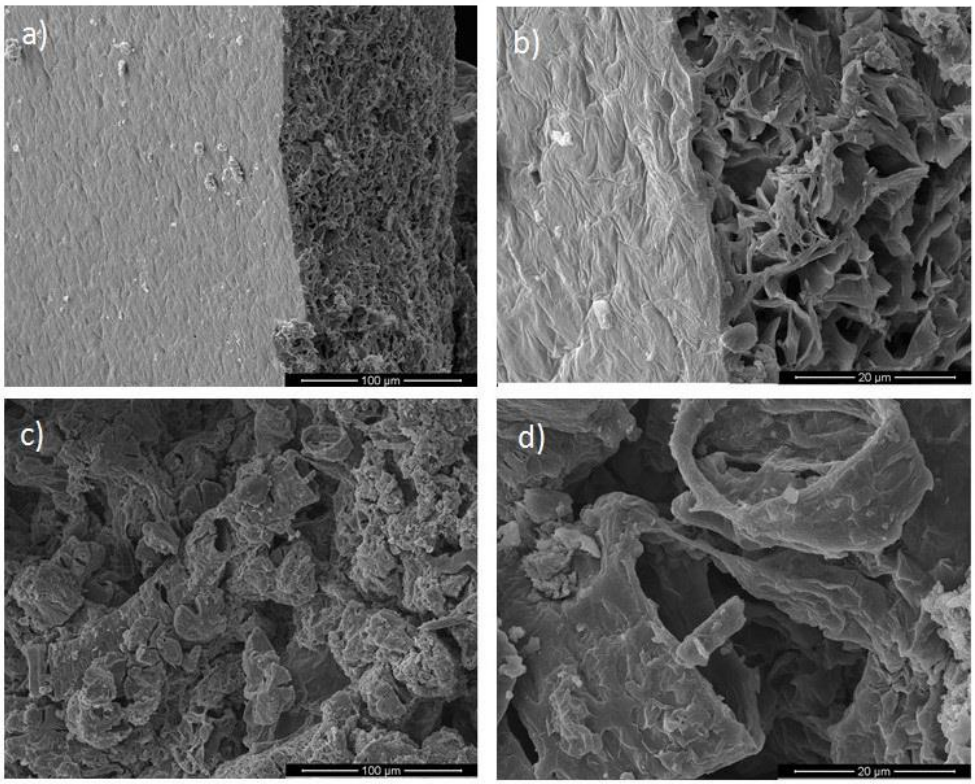


Figura 19. Imagens SEM da amostra resultante da reação celulose (extraída de rama de salsa) -g-PLA.

No caso das imagens SEM obtidas da esterificação entre o PLA e a celulose extraída de rama de salsa é possível observar uma estrutura superficial heterogénea compacta idêntica à encontrada na Figura 18 relativa à esterificação do PLA-*g*- AC. É possível observar uma superfície de esterificação com alguma contaminação provocada pela utilização do LI no processo de extração (Figura 19 c)). Internamente é possível observar as fibras características da celulose.

O TGA foi utilizado para avaliar a estabilidade térmica dos biopolímeros obtidos. A estabilidade da celulose extraída de ambos os agro-resíduos, assim como dos produtos da esterificação, foi estudada até à temperatura de 900ºC. Na Figura 20 encontram-se representadas as diferentes curvas obtidas de acordo com a perda de massa em função da temperatura. Da análise da Tabela 4, é possível analisar a perda de massa total de todas as amostras.

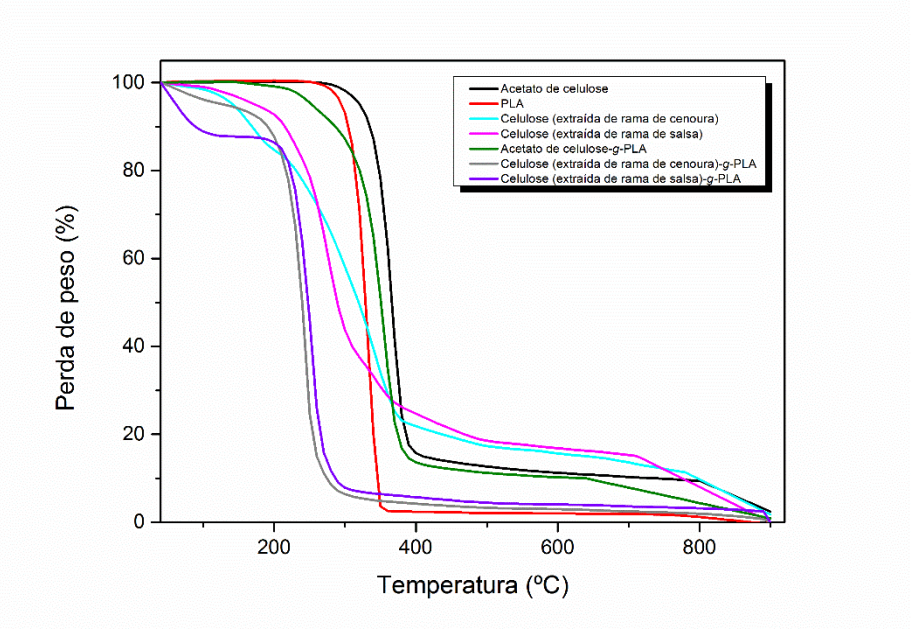


Figura 20. Resultados obtidos da análise TGA de todas as amostras.

Tabela 4. Temperatura de degradação de todas as amostras.

Amostra	**T_1 (°C)**	**T_2 (°C)**
Acetato de celulose	367,38	-
PLA	331,50	-
Celulose (extraída de rama de cenoura)	167,49	343,03
Celulose (extraída de rama de sala)	113,67	276,40
Acetato de celulose-*g*PLA	353,97	-
Celulose (extraída de rama de cenoura) -*g*PLA	244,58	-
Celulose (extraída de rama de salsa) -*g*PLA	252,15	-

Observando o comportamento do acetato de celulose (polímero de referência), este apresenta um único patamar de perda de massa aos 367,38°C assinalando uma perda de cerca de 83% da sua massa inicial. No caso do PLA à semelhança do que acontece no caso do AC, este apresenta um único patamar de temperatura o qual registou uma perda de 98 % da sua massa inicial.

Analisando o comportamento dos agro-resíduos, no caso da celulose extraída de rama de cenoura esta apresenta dois patamares de perda de massa significativos. O primeiro patamar regista-se aos 167,49°C correspondendo a uma perda de cerca de 77% da massa inicial, sendo que o segundo regista-se à temperatura de 343,03°C registando-se uma perda de 14%

No caso do comportamento térmico da celulose extraída de rama de salsa a 113,67°C perde cerca de 11,48% da sua massa inicial, porém, a 276,40°C, ocorre a maior perda de massa registada de cerca de 70,65%. Obtidos os resultados acerca do comportamento térmico da celulose extraída dos diferentes agro-resíduos, pode-se concluir que estes apresentam elevada resistência térmica. Além disso, a celulose extraída a partir de rama de salsa exibe uma temperatura de decomposição mais elevada comparativamente com celulose extraída de rama de cenoura.

Analisando as amostras resultantes das reações de esterificação, no caso do PLA-*g*-acetato de celulose, a perda de massa mais significativa ocorre a 353,97°C, ocorrendo uma perda de 83% da massa inicial. A amostra resultante da celulose (extraída de rama de cenoura) -*g*-PLA apresenta uma maior perda de massa a 244,58°C de cerca de 58,56%. No caso desta amostra, pode-se considerar que a cerca de 880,29°C a analise cessou. Na amostra de celulose (extraída de rama de salsa) -*g*-PLA á temperatura de 252,15°C ocorreu a maior perda de massa de 74,38%.

Assim, a celulose (extraída a partir de rama de cenoura) - *g*-PLA, degrada-se a temperatura ligeiramente maior, em comparação com o PLA-g-celulose (extraído de salsa), indicando uma estabilidade superior.

A análise elementar foi realizada, de forma que os ensaios de biodegrabilidade sejam monitorizados com base no método de consumo bioquímico de oxigénio (CBO), expressa como a quantidade de O_2 consumido durante a biodegradação, dividido pela sua consumo de oxigénio teórico (COT), e os respetivos resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultado da análise elementar todas as amostras.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogénio (%)	Oxigénio (%)	Azoto (%)
Acetato de celulose	47,98	5,82	46,20	-
	48,07	5,69	46,24	
	48,09	5,63	46,28	
PLA	50,17	5,51	44,33	-
	49,94	5,409	44,65	
	49,94	5,48	44,62	
Celulose (extraída de rama de cenoura)	45,44	6,57	47,99	-
	45,4	6,62	47,98	
Celulose (extraída da rama de salsa)	46,32	7,29	46,39	-
	45,26	6,93	47,81	
	45,67	7,03	47,30	
Acetato de celulose-*g*-PLA	47,20	5,92	45,16	1,72
	46,78	5,75	45,73	1,73
Celulose (extraída de rama de cenoura) -*g*-PLA	51,65	6,84	38,23	3,29
	52,56	6,98	37,32	3,15
Celulose (extraída de rama de salsa) -*g*-PLA	51,65	6,84	38,22	3,29
	52,56	6,98	37,32	3,15

De forma a utilizar o método de CBO, é necessário eliminar a percentagem de azoto persente nas amostras da esterificação entre a celulose extraída dos diferentes agro-resíduos e PLA. Um dos fatores que leva à presença de azoto na constituição dos produtos da reação é o fato destes terem sido dissolvidos em DMF. Logo, a partir da fórmula empírica do DMF, obtida no *software ChemDraw,* é possível conhecer a percentagem de cada componente teórica, sendo as mesmas referenciadas na Tabela 6.

Tabela 6. Análise elementar do DMF.

	Carbono (%)	Hidrogénio (%)	Azoto (%)	Oxigénio (%)
DMF	49,30	9,65	19,16	21,89

Sabendo a percentagem de azoto presente no DMF, é possível retirar essa quantidade e assim comparar com a existente em cada esterificação, obtendo-se no final a média de cada componente sem a presença de azoto, assim como as respetivas fórmulas empíricas (Tabela 7).

Tabela 7. Resultados da análise elementar e respetivas fórmulas químicas de todas as amostras.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogénio (%)	Oxigénio (%)	Fórmulas químicas
Acetato de celulose	48,07	5,69	46,27	$C_3H_4O_2$
PLA	49,94	5,48	46,27	$C_3H_4O_2$
Celulose (extraída de rama de cenoura)	45,42	6,59	46,76	$C_3H_5O_2$
Celulose (extraída da rama de salsa)	45,67	7,028	41,01	$C_3H_5O_2$
Acetato de celulose-*g*-PLA	46,47	5,48	48,05	$C_3H_4O_2$
Celulose (extraída de rama de cenoura) -*g*-	52,67	6,35	40,98	$C_4H_5O_2$
Celulose (extraída de rama de salsa) -*g*PLA	52,67	6,35	40,98	$C_4H_5O_2$

Os valores de consumo bioquímico de oxigénio (ISO 14851:1999) das amostras de celulose extraída dos agro-resíduos de rama de cenoura e de salsa foram obtidas num respirómetro fechado, e foram medidos valores de 5 em 5 dias durante 25 dias. Os resultados encontram-se na Figura 21.

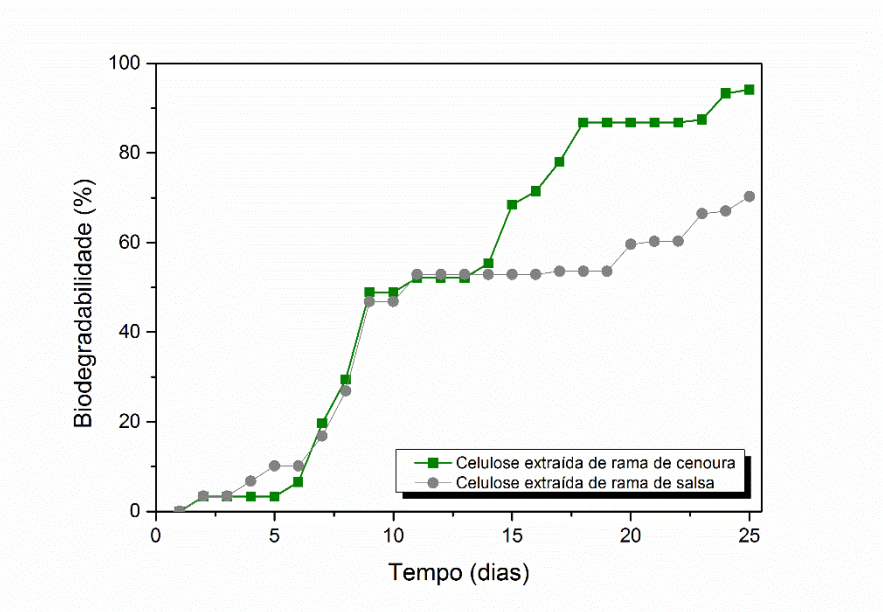


Figura 21. Biodegrabilidade da celulose, extraída de ambos os agro-resíduos, ao longo do tempo.

Analisando os resultados obtidos da celulose extraída dos agro-resíduos, é possível constatar que durante os primeiros 5 dias de ensaios ambas as amostras apresentam um comportamento semelhante. Não obstante, passados aproximadamente 10 dias de ensaio esse comportamento alterou-se, uma vez que a amostra de celulose (extraída de rama de cenoura) apresentou maior consumo de O_2 comparativamente com a celulose (extraída de rama de salsa), e consequentemente maior taxa de biodegradabilidade e aparentemente uma maior biodegrabilidade. Obtidos os resultados do gráfico é possível obter a média e respetivo desvio padrão de degradação de ambas as amostras (Figura 22).

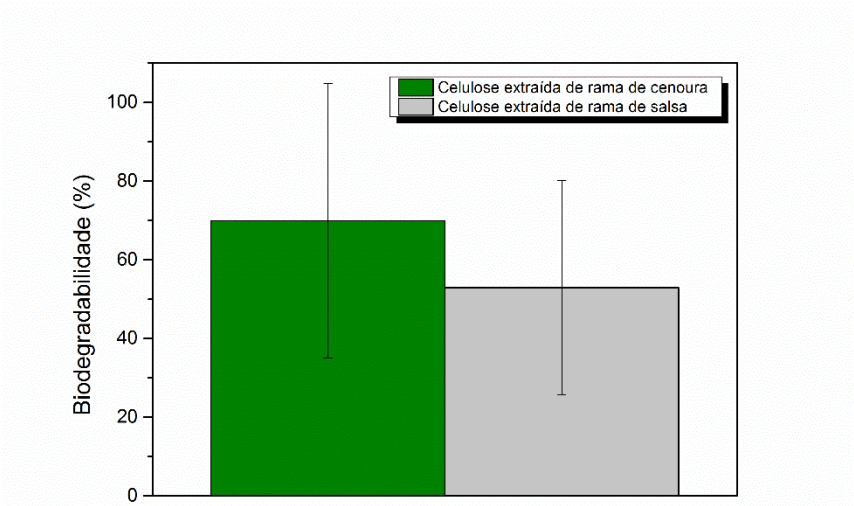


Figura 22. Valores médio de biodegrabilidade e respetivo desvio padrão, para a celulose extraída dos agro-resíduos.

A celulose extraída de rama de cenoura apresenta uma média de 69,94±34,95%, e a celulose extraída de rama de salsa uma e uma média de degradação de 52,92±27,15%. Estes resultados levam a concluir que a maior degradação ocorreu na celulose extraída de rama de cenoura.

Os resultados de biodegrabilidade encontrados para cada amostra de esterificação encontram-se na figura abaixo representada (Figura 23).

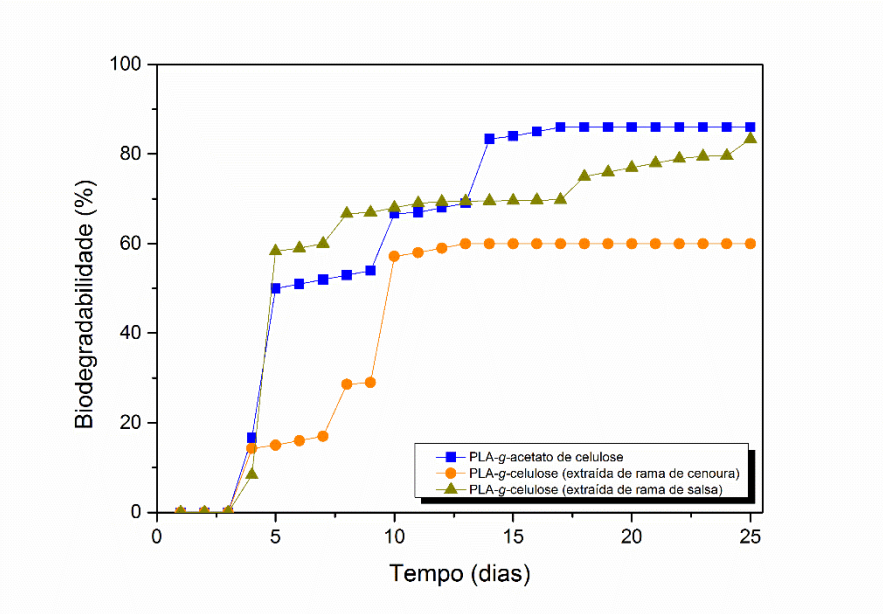


Figura 23. Biodegrabilidade dos produtos de esterificação longo do tempo.

Analisando os resultados obtidos, os produtos de esterificação apresentam comportamentos diferentes ao longo do tempo de ensaio. No caso do AC-*g*PLA, o consumo bioquímico de oxigénio tende a aumentar até ao 13º dia de ensaio partir do qual o valor de biodegradabilidade estabiliza. Acerca dos resultados obtidos na amostra da celulose (extraída de rama de cenoura) -g-PLA apresenta um menor consumo bioquímico comparativamente com as outras amostras. Nesta amostra, a estabilização do consumo de oxigénio ocorreu ao 10º dia de ensaio, revelando uma baixa biodegradabilidade desta. Por fim, no caso da amostra de celulose (extraída de rama de salsa) -*g*PLA atingiu a estabilidade ao 24º dia de ensaio, revelando ser a amostra com maior biodegradabilidade.

Para além do comportamento de biodegradabilidade das amostras em função do tempo, foi possível obter a média e respetivo desvio padrão de degradação de ambas as amostras (Figura 24).

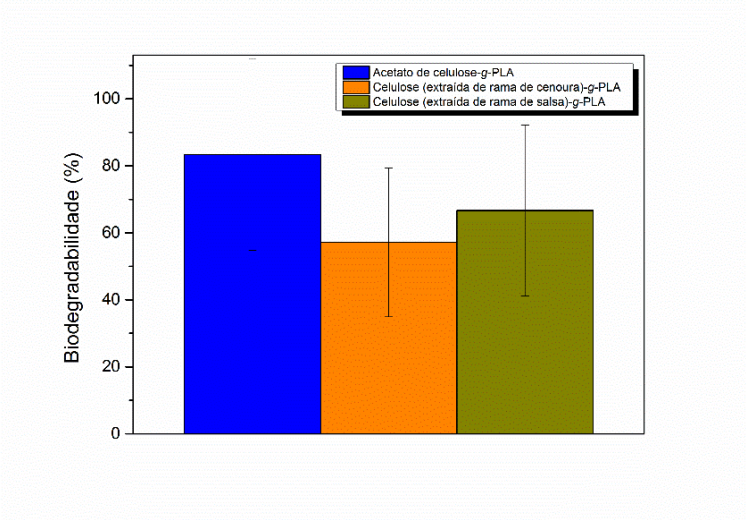


Figura 24. Valores médio de biodegrabilidade e respetivo desvio padrão, para a os diferentes produtos de esterificação.

Observando o gráfico de barras é possível observar que a amostra de AC-*g*PLA, esta sofreu uma média de biodegrabilidade de 83,33±28,47%, a amostra de celulose (extraída de rama de cenoura) –*g*-PLA obteve uma média de biodegrabilidade de 57,14±22,24% e finalmente a amostra de -celulose (extraída de rama de salsa) -*g*PLA apresenta uma média de biodegrabilidade de 66,66±24,54% Verifica-se assim que a amostra que apresenta maior degradação é do produto de esterificação base AC–*g*PLA. Porém, o produto de esterificação entre o PLA-*g*celulose (extraída de rama de salsa) apresenta uma maior degradabilidade comparativamente com a amostra de celulose (extraída de rama de cenoura) -*g*-PLA.

Capítulo VI.
Conclusões Finais

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões dos resultados obtidos ao longo do trabalho experimental, assim como propostas de trabalhos futuros.

CONCLUSÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de novos biopolímeros a partir da extração de celulose de agro-resíduos vegetais e subsequente modificação, visando a aplicação destes novos materiais biodegradáveis na substituição de polímeros sintéticos convencionais.

Inicialmente a extração da celulose foi realizada a partir da dissolução de agro-resíduos em ácido trifloroacético. Apesar de um método pouco ecológico, derivado da utilização de um ácido, alguns autores defendem a baixa toxidade do mesmo. Foram utilizados na dissolução os agro-resíduos de rama de salsa e cenoura, caule de couve, casca de abóbora, e de forma a comprovar a viabilidade da extração de celulose foram realizados ensaios de FTIR dos filmes obtidos por solvent-casting. Os resultados de FTIR indicam a extração eficiente da celulose, embora a extensão da extração seja dependente da fonte vegetal utilizada.

Dado os promissores resultados obtidos recorrendo a esta metodologia, propôs-se a utilização de um método mais ecológico, onde o ácido trifluoroacético (TFA) foi substituído pelo líquido iónico [(BMIM)Cl] utilizando a mesma metodologia de extração. Para comprovar a eficiência da extração de celulose foi feita a caracterização por FTIR, através da qual foi possível identificar as ligações correspondentes às existentes na estrutura da celulose (grupos hidroxilo, metilo, carbonilo e éster). Paralelamente, a determinação do rendimento de extração de celulose permitiu fazer uma seleção dos agro-resíduos mais promissores (salsa e cenoura) para subsequente utilização ao longo do projeto.

Assim, e após a etapa de extração de celulose e de forma a tornar os biopolímeros industrialmente apelativos, foram sintetizados copolimeros baseados na celulose extraída através de reações de esterificação. O princípio consistiu em recorrer a reações de esterificação, onde a celulose reagiu com um polímero com propriedades ecológicas e biodegradáveis, o ácido poliláctico (PLA). Os novos copolímeros resultantes, celulose-*g*-PLA, foram caracterizados por diferentes técnicas (FTIR e Raman) para avaliar a viabilidade/efetividade da reação. A partir da análise de FTIR foi possível verificar a diminuição dos grupos hidroxilo, assim como o aumento de grupos éster (C=O) bem como identificar algumas ligações características do PLA. Os resultados Raman indicam que ocorreu uma diminuição da

intensidade do pico associado ao grupo hidroxilo (O-H), aumento do grupo carbonilo (C-O) e ainda foram detetados novos picos correspondentes a ligações éster (C=O), comprovando-se assim a eficiência da reação de esterificação.

A análise SEM das amostras de celulose extraída dos agro-resíduos e dos produtos de esterificação evidenciam a existência de uma estrutura fibrosa, a qual é característica da celulose. Os produtos resultantes da esterificação entre o PLA com a celulose extraída dos agro-resíduos mostram uma morfologia diferente da exibida pela celulose extraída dos agro-resíduos.

A celulose extraída de rama de salsa apresenta maior estabilidade térmica, ou seja, maior temperatura de decomposição, comparativamente com a celulose extraída de rama de cenoura. Não obstante, o copolímero celulose-*g*-PLA resultante da esterificação entre a celulose extraída de rama de cenoura e o PLA degrada a uma temperatura relativamente maior comparativamente com a reação entre a celulose extraída de rama de salsa e o PLA.

A partir da análise do consumo bioquímico de oxigénio, segundo a norma ISO 14851:1999, os resultados mostraram que a celulose extraída de rama de cenoura apresentou um comportamento de degradação mais elevado comparativamente com a celulose extraída de rama de salsa. No entanto, os produtos de esterificação apresentam resultados díspares, uma vez que a celulose (extraída de rama de salsa) -*g*-PLA apresenta uma maior degradabilidade comparativamente com a celulose (extraída de rama de cenoura) -*g*-PLA, sendo uma característica relevante para a produção de produtos biodegradáveis.

Como trabalho futuro seria interessante um aprofundamento da temática do reaproveitamento de agro-resíduos para produção e aplicabilidade industrial. Dado isto, e de forma a diminuir a contaminação provocada pela utilização do LI [BMIM(Cl)], seria interessante a escolha de outro com menor viscosidade e mais amigo do ambiente. Contudo, se se procede-se à utilização do mesmo seria importante o estudo e aprofundamento de métodos mais eficazes de purificação.

Finalizando seria também interessante a aplicação de outros métodos de copolimerização e incorporação em outras matrizes poliméricas, tais como a borracha natural.

BIBLIOGRAFIA

[1] H. Park, M. Misra, L. T. Drzal, and A. K. Mohanty, "' Green ' Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay : Effect of Eco-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer," pp. 2281–2288, 2004.

[2] A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, "Biological degradation of plastics: a comprehensive review.," *Biotechnol. Adv.*, vol. 26, no. 3, pp. 246–65, 2008.

[3] I. S. Bayer, S. Guzman-puyol, J. A. Heredia-guerrero, L. Ceseracciu, F. Pignatelli, R. Ru, R. Cingolani, and A. Athanassiou, "Direct Transformation of Edible Vegetable Waste into Bioplastics," 2014.

[4] I. Moura, A. V Machado, F. M. Duarte, A. G. Brito, and R. Nogueira, "Biodegrability assessment of polyesters using standard methods", Journal of Applied Polymer Science 119: 3338-3346, (Chapter 3).

[5] B. Grabowska, "Biopolimers – structure , properties and applicability in the foundry industry," vol. 8, no. 1, pp. 51–54, 2010.

[6] G. Scott, "Green polymers," vol. 68, pp. 1–7, 2000.

[7] D. K. a Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, and M. Barlaz, "Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments.," *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 1985–98, Jul. 2009.

[8] T. Ojeda, "Polymers and the Environment," in *Polymer Science*, 2013, pp. 1–34.

[9] Gaiker, C.T., "Handbook for the Prevention and Minimization of Waste and Valorisation of By-products in European Agro-food Industries 2004: AWARENET", 2004.

[10] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research.," Bioresour. Technol., vol. 101, no. 22, pp. 8493–501, Nov. 2010.

[11] S.-H. Lee and S. Wang, "Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent," Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., vol. 37, no. 1, pp. 80–91, Jan. 2006.

[12] Rocculi, P., Romani, S., Siracusa, V., & Rosa, M. D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in Food Science & Technology, 19, 634–643.

[13] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, and A. Bohn, "Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material," in Angewandte Chemie (International ed. in English), vol. 44, no. 22, 2005, pp. 3358–93.

[14] G. Mondragon, S. Fernandes, a. Retegi, C. Peña, I. Algar, a. Eceiza, and a. Arbelaiz, "A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants," Ind. Crops Prod., vol. 55, pp. 140–148, Apr. 2014.

[15] S. Fischer, K. Thümmler, B. Volkert, K. Hettrich, I. Schmidt, and K. Fischer, "Properties and Applications of Cellulose Acetate," Macromol. Symp., vol. 262, no. 1, pp. 89–96, Jan. 2008.

[16] H. S. Barud, A. M. de Araújo Júnior, D. B. Santos, R. M. N. de Assunção, C. S. Meireles, D. a. Cerqueira, G. Rodrigues Filho, C. a. Ribeiro, Y. Messaddeq, and S. J. L. Ribeiro, "Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose," Thermochim. Acta, vol. 471, no. 1–2, pp. 61–69, May 2008.

[17] "About us : European-bioplastics." [Online]. Available: http://en.european-bioplastics.org/about-us/. [Accessed: 21-Dec-2014].

[18] C. Graenacher, US Pat, 1943176, 1934.

[19] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, and G. Wu, "Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review," Green Chem., vol. 8, no. 4, p. 325, 2006.

[20] Swatloski, R.P.; Spear, S.K.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D. Dissolution Cellulose with Ionic Liquids. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4974–4975.

[21] Dharaskar, S. A., Varma, M. N., Shende, D. Z., Yoo, C. K., & Wasewar, K. L. (2013). Synthesis , Characterization and Application of 1-Butyl-3 Methylimidazolium Chloride as Green Material for Extractive Desulfurization of Liquid Fuel, 2013.

[22] L. Liu and H. Chen, "Enzymatic hydrolysis of cellulose materials treated with ionic liquid [BMIM] Cl," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 51, no. 20, pp. 2432–2436, Oct. 2006.

[23] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, Fluid Phase Equilibria, 219 (2004) 93.

[24] Kim, B. R.; Suidan, M. T.; Wallington, T. J.; Du, X.Biodegradability of trifluoroacetic acid. Environ. Eng. Sci. 2000, 17,337–342.

[25] F. C. Zhonghua, "Homogeneous grafting copolymerizations of methymethacrylate onto cellulose using ammonium persulfate," Cellul. Chem. Technol., vol. 48, pp. 217–223, 2013.

[26] L. Chun-xiang, Z. Huai-yu, L. Ming-hua, F. Shi-yu, and Z. Jia-jun, "Preparation of cellulose graft poly(methyl methacrylate) copolymers by atom transfer radical polymerization in an ionic liquid," Carbohydr. Polym., vol. 78, no. 3, pp. 432–438, Oct. 2009.

[27] Emil Fischer, Arthur Speier, "Representation of ester",1895.

[28] Williams, Roger J.; Gabriel, Alton; Andrews, Roy C. "The Relation Between the Hydrolysis Equilibrium Constant of Esters and the Strengths of the Corresponding Acids",1267–1271.

[29] C. S. R. Freire, a. J. D. Silvestre, C. P. Neto, M. N. Belgacem, and a. Gandini, "Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions

on the extent of esterification and fiber properties," J. Appl. Polym. Sci., vol. 100, no. 2, pp. 1093–1102, Apr. 2006.

[30] H. Kishi and N. Shiraishi, "Cmposites of wood and polypropylenes, pp. 133-139, 1988.

[31] M. Kazayawoko, J. J. Balatinecz, and R. T. Woodhams, "Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectra of Wood Fibers Treated with Maleated Polypropylenes," pp. 1163–1173, 1997.

[32] I. Siró and D. Plackett, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review," Cellulose, vol. 17, no. 3, pp. 459–494, Feb. 2010.

[33] K. Oksman, a. P. Mathew, D. Bondeson, and I. Kvien, "Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites," Compos. Sci. Technol., vol. 66, no. 15, pp. 2776–2784, Dec. 2006.

[34] E. Trovatti, A. J. F. Carvalho, S. J. L. Ribeiro, and A. Gandini, "Simple Green Approach to Reinforce Natural Rubber with Bacterial Cellulose Nanofibers," 2013.

[35] R. Smolders and P. De Boever, "Perspectives for environment and health research in Horizon 2020: dark ages or golden era?," Int. J. Hyg. Environ. Health, vol. 217, no. 8, pp. 891–6, Nov. 2014.

[36] "Horizonte 2020 em breves palavras." p. 35, 2014.

[37] J. E. Celis and J. M. Gago, "Shaping science policy in Europe.," Mol. Oncol., vol. 8, no. 3, pp. 447–57, May 2014.

[38] N. Abidi, L. Cabrales, and C. H. Haigler, "Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy.," Carbohydr. Polym., vol. 100, pp. 9–16, Jan. 2014.

[39] G. Kister, G. Cassanas, and M. Vert, “Effects of morphology , conformation and conFiguration on the IR and Raman spectra of various poly (lactic acids),” vol. 39, no. 2, pp. 267–273, 1998.

[40] C. Sá, “ A microscopia electrónica de varrimento e a micro-análise por raiosx, CEMUP, Porto.

[41] PerkinElmer, "Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner’s Guide".

[42] A. Techologies, "*An Introduction to Gel Permeation Chromatography and Size Exclusion Chromatography*".

[43] S. A. Dharaskar, M. N. Varma, D. Z. Shende, C. K. Yoo, and K. L. Wasewar, “Synthesis , Characterization and Application of 1-Butyl-3 Methylimidazolium Chloride as Green Material for Extractive Desulfurization of Liquid Fuel,” vol. 2013, 2013.

[44] A. Juliana, R. Lasprilla, G. Andres, R. Martinez, B. Hoss, J. Efren, J. Figueroa, A. L. Jardini, and R. Maciel, “Synthesis and Characterization of Poly (Lactic Acid) for Use in Biomedical Field,” 2010.

[45] H. Kamal, F. M. Abd-Elrahim, and S. Lotfy, “Characterization and some properties of cellulose acetate-co-polyethylene oxide blends prepared by the use of gamma irradiation,” J. Radiat. Res. Appl. Sci., vol. 7, no. 2, pp. 146–153, Apr. 2014.

[46] W.-Birczyńska, A. Frączek-Szczypta, E. Długoń, K. Paciorek, A. Bajowska, A. Kościelna, and M. Błażewicz, “Application of Raman spectroscopy to study of the polymer foams modified in the volume and on the surface by carbon nanotubes,” Vib. Spectrosc., vol. 72, pp. 50–56, May 2014.)

[47] Y.-C. Hsieh, H. Yano, M. Nogi, and S. J. Eichhorn, “An estimation of the Young’s modulus of bacterial cellulose filaments,” Cellulose, vol. 15, no. 4, pp. 507–513, Feb. 2008.