



**Maria João Coelho
Soares**

**Novos polímeros sustentáveis para embalagens
biodegradáveis**



**Maria João Coelho
Soares**

**Novos polímeros sustentáveis para embalagens
biodegradáveis**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre, Professor Associado com Agregação, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Andreia F. Sousa, Pós-doutoranda do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

“Que o mar lhes seja fonte de espírito, pensamento e memória” - Gonçalo
Cadilhe

o júri

presidente

Prof. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Prof. Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Aos meus orientadores, Professor Armando Silvestre e Doutora Andreia F. Sousa, por todo o cuidado, disponibilidade e dedicação que tiveram comigo. Um obrigada por me terem dado a oportunidade de desenvolver este trabalho com vocês, foi uma boa experiência.

A todos os elementos do laboratório por toda ajuda que me deram para a concretização deste trabalho e por todos os bons momentos.

Ao José Bastos por ter partilhado o trabalho comigo e ter sido um excelente parceiro.

À Adriana Sousa, Catarina Corte-Real e Andreia Ferreira por nestes últimos tempos serem uma excelente companhia.

À Raquel Neves e Ana Martins que foram as minhas companheiras nesta etapa, um obrigada por estarem sempre presentes e pelas risadas que demos, nunca me vou esquecer.

À Marina Matos por ter sido muito mais que companheira de trabalho, foi uma amiga que me ajudou a crescer tanto a nível profissional como pessoal.

Às minhas amigas de longa data, Mónica, Daniela e Jéssica que apesar de eu estar mais longe nunca deixei de sentir a vossa boa energia e amizade.

À Sarah Sequeira, que nem tenho palavras para o tanto que tenho a agradecer-te. Um muito obrigada por toda a amizade e paciência que tens tido comigo.

À minha irmã, cunhado e sobrinhos por serem a minha fonte de alegria. Gosto muito de vocês.

Aos meus pais um eterno obrigada por serem os primeiros a acreditar em mim e por serem um pilar de apoio constante na minha vida. Tudo aquilo que eu me tornei é graças a vocês.

Muito obrigada!

palavras-chave

recursos renováveis, ácido 2,5-furanodicarboxílico, poliésteres furânico-alifáticos, politransesterificação, (bio)degradabilidade, isotérmicas de sorção.

resumo

Os polímeros invadiram literalmente o nosso quotidiano na medida em que são utilizados massivamente na produção de diversos materiais, nomeadamente na produção de embalagens plásticas. Contudo, hoje em dia os polímeros ainda são maioritariamente produzidos com base em recursos fósseis, o que acarreta uma série de problemas ambientais. Neste sentido, o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) tem tido um papel crucial na síntese de poliésteres mais sustentáveis, já que pode ser obtido a partir de uma fonte renovável, a biomassa vegetal. Um dos mais promissores poliésteres produzidos com base no FDCA é, sem dúvida, o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), comumente designado por PEF. Este polímero de alta performance tem aplicações na área de embalagens para bebidas, contudo carece de biodegradabilidade, como aliás a maioria dos poliésteres furânicos desenvolvidos até agora. Torna-se, então premente o desenvolvimento de poliésteres furânicos biodegradáveis, mas que mantenha boas propriedades térmicas e mecânicas, adequadas à sua utilização em embalagem.

Neste sentido, o objetivo principal deste trabalho é precisamente sintetizar um poliéster baseado em monómeros de origem renovável e que seja simultaneamente biodegradável. Para isso usou-se o FDCA, que pode ser sintetizado através dos açúcares das plantas, e o 1,20-icosanodiol (ICD), que provem de óleos vegetais.

O homopolímero obtido, o poli(2,5-furanodicarboxilato de icosileno) (PC20F), foi detalhadamente caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , FTIR, difração de raios-X e análise elementar, e as suas propriedades térmicas avaliadas por TGA e DSC. O PC20F exhibe carácter semi-cristalino e hidrofóbico apresentando temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão de aproximadamente 7 e 106 °C respetivamente. Para além disso demonstra elevada estabilidade térmica, sendo estável até aproximadamente 355 °C. Adicionalmente estudaram-se as características de sorção de água do PC20F uma vez que estas são fundamentais para aplicações em embalagens, em especial no domínio alimentar, pois a água tem um papel crucial na preservação dos alimentos embalados. O PC20F tem um teor de humidade de equilíbrio muito próxima de 0%.

Finalmente foram realizados ensaios de (bio)degradação, o material demonstra ter uma perda de massa de ~7 % em contacto com uma solução tampão de fosfato (degradação hidrolítica) e uma perda de massa de ~12.5 % em contacto com a solução tampão de fosfato e enzima pancreática suína (degradação enzimática).

Assim poder-se-á antever o potencial do PC20F como um material adequado ao seu uso em embalagens alimentares devido às suas propriedades térmicas, características de sorção, bem como de biodegradabilidade.

keywords

renewable resources, 2,5-furandicarboxylic acid, furanic-aliphatic polyesters, polytransesterification, (bio)degradability, sorption isotherms.

abstract

Polymers are everywhere in everyday life, in fact they are massively used in the production of several commodity plastics including in packaging materials. However they are still mainly produced from fossil resources, thus raising several environmental problems. In this vein, 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) has played a crucial role in the synthesis of sustainable polyesters, because FDCA can be synthesized from an inexhaustible and renewable resource, the vegetable biomass. One of the most promising renewable-based polyesters is poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), commonly referred to as PEF. This polymer of high performance has several potential applications, especially in the field of packaging for beverages. However, PEF lacks on biodegradability, as the majority of the furanic-based polyesters developed so far. Hence, it urges to develop a polyester which can be simultaneously from renewable resource and biodegradable, preferably having a good thermal and mechanical properties.

The present study was precisely conducted with the specific aim of developing a novel polyester based in renewable resources and that can be simultaneously biodegradable. Hence, FDCA that can be synthesized by the sugar plants and 1,20-eicosanediol which comes from vegetable oils were used to synthesize a new polyester. The ensuing poly(eicosilene 2,5-furandicarboxylate) (PC20F), was thoroughly characterized by ^1H and ^{13}C NMR, FTIR, X-ray and elemental analyses and their thermal features were measured by TGA and DSC. The PC20F displays semi-crystalline and hydrophobic character, exhibited glass transition and melting temperatures at approximately 7 and 106 °C, respectively. Furthermore, PC20F showed high thermal stability, being stable to up to a temperature of ~355 °C.

Additionally, the water sorption isotherm at a constant temperature of 27 °C was studied. The water sorption characteristics of a material with packaging applications, especially in the food domain, are fundamental, as water plays a crucial role in the preservation of packaged foods, being associated with microbiological, chemical and physical deterioration. PC20F has an equilibrium moisture-sorption uptake very near 0%.

Finally (bio)degradation tests were performed, the material demonstrates a mass loss of ~ 7% in contact with a phosphate buffer solution (hydrolytic degradation) and a mass loss of ~12.5% in contact with the buffer solution of phosphate and porcine pancreatic enzyme (enzymatic degradation)

Hence, the potential of PC20F can be envisaged as a suitable material for use in food packaging, due to its sorption characteristics in addition to its suitable thermal properties and biodegradability.

Índice

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
Símbolos	xi
Abreviaturas	xii
1. Introdução geral	1
1.1 Conceito de Biomassa e de Biorrefinaria	4
1.1.1 Biorrefinaria de materiais lenhocelulósicos	6
1.2 Ácido 2,5-furanodicarboxílico	10
1.3 Poliésteres furânicos	10
1.3.1 Síntese de poliésteres furânico-alifáticos	12
1.3.2 Propriedades térmicas de poliésteres furânico-alifático	13
1.4 Isotérmicas de sorção de água	15
2. Parte experimental	19
2.1 Reagentes	19
2.2 Técnicas de caracterização	19
2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	19
2.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	20
2.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C de estado sólido	20
2.2.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	20
2.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)	20
2.2.6 Difração de Raio-X	21
2.2.7 Análise Elementar (AE)	21
2.2.8 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)	21
2.2.9 Ângulos de contacto	21
2.2.10 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	21
2.2.11 Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)	22
2.3 Preparação do poli(2,5-furanodicarboxilato de icosileno) (PC20F)	22
2.3.1 Síntese do 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo (DMFDC)	22
2.3.2 Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de icosileno) (PC20F)	23
2.4 Preparação de filmes e provetes a partir do PC20F	24
2.4.1 Técnica de evaporação de solvente	24
2.4.2 Técnica de fusão	25
2.5 Ensaios de (bio)degradação de filmes de PC20F	26
2.5.1 Degradação hidrolítica	26

2.5.2	Degradação enzimática	27
2.6	Isotérmicas de sorção de água do PC20F	27
2.6.1	Preparação das soluções aquosas saturadas	27
2.6.2	Determinação das isotérmicas de sorção	28
3.	Resultados e discussão	29
3.1	Caracterização dos monómeros	29
3.1.1	Caracterização do 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo	29
3.1.2	Caracterização do 1,20-icosanodiol (ICD)	33
3.2	Caracterização do poli(2,5-furanodicarboxilato de icosileno) (PC20F).....	35
3.2.1	Caracterização estrutural do PC20F	36
3.2.2	Caracterização térmica e por difração de Raios-X do PC20F	40
3.2.3	Caracterização termo-mecânica do PC20F por DMTA.....	43
3.2.4	Medição de ângulos de contacto com a água.....	44
3.3	Ensaio de (bio)degradação de filmes do PC20F.....	45
3.4	Isotérmicas de sorção de água do PC20F com e sem glicerol	47
4.	Conclusões	51
5.	Referências bibliográficas.....	53

Lista de Figuras

Figura 1 – Produção de energia pelas diferentes fontes renováveis, perspectiva até 2020, adaptado da referência ¹²	2
Figura 2 - Modelo de desenvolvimento futuro com base na biomassa, adaptado das referências 7,11,.....	3
Figura 3 - Cadeia de valor da biomassa, adaptado da referência ¹²	4
Figura 4 – Conversão da biomassa em biomateriais, bioprodutos, biocombustíveis e bioenergia, adaptado da referência ¹²	5
Figura 5 - Plataformas emergentes na biorrefinaria, adaptado da referência ¹⁴	7
Figura 6 - Potenciais produtos obtidos numa biorrefinaria LCF, adaptado da referência ⁷	8
Figura 7 - Produtos obtidos por desidratação de monossacarídeos, adaptado de referência ¹⁸ ..	9
Figura 8 - Derivados do HMF, adaptado da referência ^{1,20}	9
Figura 9 – Síntese do FDCA a partir do HMF, adaptado da referência ²⁷	10
Figura 10 - Estrutura química do PEF.....	11
Figura 11 - Reação de esterificação de Fischer do FDCA, adaptado da referência ²⁷	12
Figura 12 - Síntese de poliésteres alifáticos usando a abordagem por duas etapas, adaptado da referência ³⁷	13
Figura 13 – Forma típica de uma isotérmica com o fenómeno de histerese, adaptado da referência ⁵⁴	16
Figura 14 - Modelo de sorção de moléculas de gás sobre a superfície de um sólido. a) Modelo de Langmuir, b) Modelo de BET.....	18
Figura 15 - Esquema reacional da síntese do DMFDC.....	22
Figura 16 - Síntese do PC20F em duas etapas.	23
Figura 17 - Aspeto do homopoliéster PC20F.	24
Figura 18 – Filme de PC20F produzido por evaporação de solvente.	25
Figura 19 – Provete de PC20F produzido por fusão.....	26
Figura 20 - Câmara utilizada para medição das isotérmicas de sorção, contendo os filmes de PC20F e a solução aquosa saturada.....	28
Figura 21 -Espectro de FTIR do FDCA e do DMFDC.	29
Figura 22 – Espectros de RMN de ¹ H: a) DMFDC em CDCl ₃ , b) FDCA em CD ₃ OD.	31
Figura 23 - Espectros de RMN de ¹³ C: a) DMFDC em CDCl ₃ , b) FDCA em CD ₃ OD.....	32
Figura 24 - Espectro de FTIR do ICD.	33
Figura 25 - Espectro de RMN de ¹ H de ICD em TFA-d.	34
Figura 26 - Espectro de RMN de ¹³ C do ICD em TFA-d.....	35
Figura 27 - Espectro de FTIR do PC20F.	36
Figura 28 - Espectro de RMN de ¹ H do PC20F em TFA-d.	38
Figura 29 – a) Espectro de RMN de ¹³ C em CDCl ₃ ; b) espectro de RMN de ¹³ C de estado sólido do PC20F.....	39
Figura 30 - Termograma de TGA do PC20F.....	41

Figura 31 - Termograma de DSC do PC20F.	42
Figura 32 - Difractograma de raios-X do PC20F.....	42
Figura 33 - Tan δ do PC20F a 1 e 10 Hz.....	43
Figura 34 - Formato da gota de água em contacto com a superfície do PC20F.	44
Figura 35 - (Bio)degradação dos filmes de PC20F ao longo do tempo.	45
Figura 36 - Imagens de SEM dos filmes do PC20F. a) Filme original, b) Filme sujeito à degradação hidrolítica, c) Filme sujeito à degradação enzimática.	46
Figura 37 - Imagens de SEM dos filmes do PC20F. d) Filme sujeito à degradação hidrolítica, e) Filme sujeito à degradação enzimática.....	47
Figura 38 - Sorção de água pelo PC20F em função da humidade relativa do meio a 27 °C.....	48
Figura 39 - Sorção de água pelo PC20F+30 % de glicerol em função da humidade relativa do meio a 27 °C.....	49

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades térmicas dos diversos poliésteres furânico-alifáticos lineares.	14
Tabela 2 - Humidades relativas soluções aquosas saturadas de diferentes compostos.....	27
Tabela 3 - Atribuições das bandas espectrais de FTIR do FDCA e do DMFDC.	30
Tabela 4 - Principais ressonâncias do espectro RMN de ^1H do DMFDC.....	31
Tabela 5 - Principais ressonâncias do espectro RMN de ^{13}C do DMFDC.....	32
Tabela 6 - Atribuições das bandas espectrais de FTIR do ICD.	33
Tabela 7 - Principais ressonâncias do espectro RMN de ^1H do ICD.....	34
Tabela 8 - Principais ressonâncias do espectro RMN de ^{13}C do ICD.....	35
Tabela 9 - Atribuições das bandas espectrais de FTIR do PC20F.	37
Tabela 10 - Atribuição das ressonâncias e áreas de integração do espectro RMN de ^1H do PC20F.	38
Tabela 11 - Atribuição das ressonâncias do espectro RMN de ^{13}C do PC20F em CDCl_3 e em estado sólido.	39
Tabela 12- Resultados da análise elementar do PC20F.....	40
Tabela 13 - Tabela sumária de todas as temperaturas características do PC20F.	43

Símbolos

Símbolo	Definição	Unidades
a_w	Atividade da água	adimensional
\bar{D}	Índice de polidispersão	adimensional
HR	Humidade relativa	%
m_0	Massa da amostra antes da degradação	mg
m_{amostra}	Massa da amostra exposta a determinada humidade relativa	mg
$m_{\text{amostra seca}}$	Massa da amostra seca	mg
m_d	Massa da amostra depois da degradação	mg
M_w	Massa molecular média ponderal	g/mol
T_d	Temperatura de decomposição	°C
T_f	Temperatura de fusão	°C
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
X_{eq}	Teor de humidade de equilíbrio	%
δ	Desvio químico	ppm
ν	Número de onda	cm ⁻¹

Abreviaturas

AE	Análise elementar
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DMFDC	2,5-furanodicarboxilato de dimetilo
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
FDCA	Ácido 2,5-furanodicarboxílico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
ICD	1,20-icosanodiol
PBF	poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno)
PC20F	poli(2,5-furanodicarboxilato de icosileno)
PDeF	poli(2,5-furanodicarboxilato de decileno)
PDoF	poli(2,5-furanodicarboxilato de dodecileno)
PEF	poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)
PHF	poli(2,5-furanodicarboxilato de hexileno)
PHepF	poli(2,5-furanodicarboxilato de heptileno)
PLA	Ácido polilático
PNF	poli(2,5-furanodicarboxilato de noneleno)
POF	poli(2,5-furanodicarboxilato de octileno)
PPF	poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno)
PPeF	poli(2,5-furanodicarboxilato de pentileno)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEC	Cromatografia de Exclusão de Tamanho
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
TGA	Análise Termogravimétrica

1. Introdução geral

Desde a Revolução Industrial, que teve início no século XVIII, que os recursos fósseis, tais como o petróleo, o carvão e o gás natural, ocupam um lugar de destaque na economia mundial. Durante esta revolução, o carvão foi a principal matéria-prima, no entanto, no início do século XX, o petróleo ganhou notoriedade face ao carvão, e é a partir da Segunda Guerra Mundial que se dá a produção em larga escala de produtos químicos orgânicos e de polímeros sintéticos com base no petróleo.¹⁻³

O uso massivo de recursos fósseis, na produção desses produtos químicos, bem como na produção de energia e combustíveis, tem levantado uma série de questões importantes relativas à continuidade da sua exploração, na medida em que estes são uma fonte esgotável. Por outro lado, os países de onde provêm, são conhecidos por serem conflituosos e instáveis, o que tem originado grandes oscilações nos seus preços. Para além disso, os recursos fósseis têm um grande impacto no ambiente, nomeadamente no que concerne à atmosfera e à poluição.² O aumento da concentração de dióxido de carbono e de outros gases de efeito de estufa, devido à combustão do petróleo e derivados de recursos fósseis, traduzem-se em mudanças climáticas, cujas consequências para a humanidade podem ser drásticas. Ainda dentro desta temática, tem-se a crescente acumulação de resíduos sólidos devido à quantidade de embalagens não biodegradáveis que são depositadas no solo e nos oceanos. Posto isto, é imperativo pensar noutro tipo de abordagens que permitam satisfazer as necessidades de uma sociedade moderna em termos de energia, combustíveis, produtos químicos e novos materiais, em particular os biodegradáveis, a partir de fontes renováveis.³⁻⁶

Assim, com o objetivo de reduzir a dependência dos recursos fósseis e concomitantemente mitigar as mudanças climáticas, é necessário criar cadeias de produção alternativas e sustentáveis. A sociedade tem vindo a reconhecer as oportunidades inerentes oferecidas por uma futura economia sustentável com base em fontes renováveis, começando, deste modo, a financiar atividades de investigação e desenvolvimento para a sua implementação.^{7,8} A partir destes estudos têm surgido em particular novos materiais poliméricos

baseados em fontes renováveis, nomeadamente, na área alimentar, como por exemplo, embalagens plásticas que são produzidas a partir de recursos renováveis e que são simultaneamente biodegradáveis.⁹ A título de exemplo tem-se o ácido polilático ¹ ou o poliéster parcialmente renovável poli(tereftalato de butileno)-co-poli(adipato de butileno) comercializado com o nome de ecoflex®.¹⁰

Atualmente tem-se verificado que a biomassa, como recurso renovável e abundante que é, exhibe o potencial necessário para servir de base a esta mudança de paradigma.^{7,11} De facto, há já alguns sinais dessa mudança, de uma sociedade essencialmente baseada no petróleo para uma mais sustentável e assente na biomassa. A importância crescente da biomassa é atualmente já bem patente por exemplo na produção de energia (Figura 1). Em termos do uso da biomassa para a produção de produtos químicos ainda não existem dados consolidados na literatura, mas presume-se uma evolução semelhante à da produção de energia.

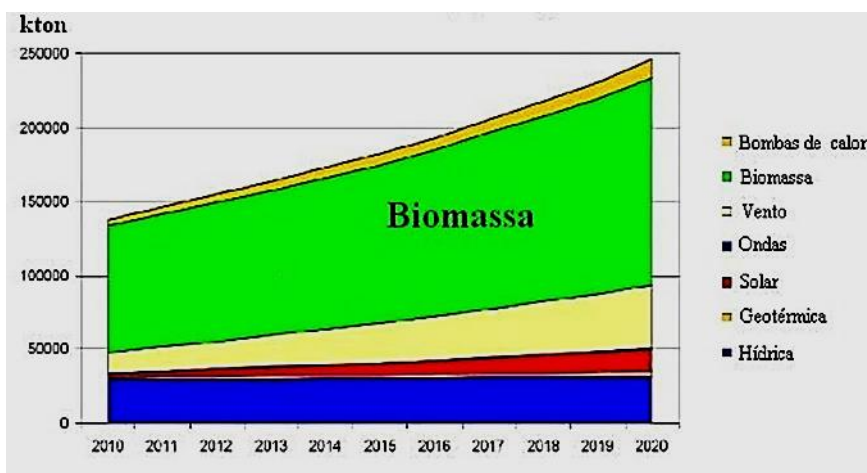


Figura 1 – Produção de energia pelas diferentes fontes renováveis, perspetiva até 2020, adaptado da referência ¹².

O sucesso no desenvolvimento de uma indústria sustentável, onde a biomassa surge como o principal alicerce, está inteiramente ligada à capacidade de redirecionar, gradualmente, a produção de bens e serviços dos recursos fósseis para os recursos renováveis.¹¹ Esta nova tendência exige uma reestruturação de toda a economia, pois os produtos baseados na biomassa poderão implicar alterações na valorização desta matéria-prima. Sendo assim,

uma possível via a seguir para um modelo de desenvolvimento económico sustentável baseado na biomassa, será a criação de 3 pilares: biomateriais, biocombustíveis e bioenergias, como está representado na Figura 2. Estes 3 setores constituirão os pilares de um novo modelo de desenvolvimento, denominada bioeconomia no contexto de uma biorrefinaria que seguidamente será abordada na Secção 1.1.^{7,11,13}

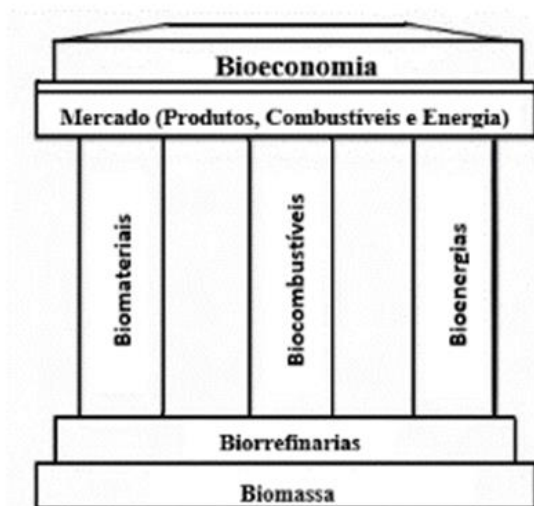


Figura 2 - Modelo de desenvolvimento futuro com base na biomassa, adaptado das referências ^{7,11}.

Em termos de estrutura, esta dissertação encontra-se dividida em quatro capítulos. Sendo que no Capítulo 1, serão abordados todos os conceitos teóricos necessários à compreensão e desenvolvimento do trabalho subjacente a dissertação. Em concreto serão explanados, sucintamente, temas respeitantes ao conceito de biomassa e biorrefinaria (Secção 1.1), ao ácido 2,5-furanodicarboxílico (Secção 1.2) e a sua importância na síntese de poliésteres furânicos (Secção 1.3), por fim, será abordado o estudo das isotérmicas de sorção de água (Secção 1.4).

No Capítulo 2 estão detalhados todos os reagentes, os diferentes procedimentos experimentais utilizados e as técnicas de caracterização utilizadas no estudo do novo homopoliéster furânico e respetivos monómeros.

No Capítulo 3 é feita a interpretação dos resultados e respetiva discussão, nomeadamente, a caracterização dos monómeros (Secção 3.1), caracterização do homopoliéster obtido (Secção 3.2), ensaios de (bio)degradação (Secção 3.3) e isotérmicas de sorção de água (Secção 3.4).

Por fim no Capítulo 4 encontram-se as principais conclusões retiradas com este estudo.

1.1 Conceito de Biomassa e de Biorrefinaria

A biomassa é constituída pelo material recente produzido por organismos vivos nos seus diferentes processos bioquímicos. Tal definição exclui, obviamente, os tradicionais recursos fósseis pois, embora estes sejam produzidos pela decomposição do material orgânico vegetal e animal, são necessários milhões de anos para se converterem na forma que se encontram atualmente, e o seu consumo é, portanto, incomparavelmente mais rápido que a sua formação.¹⁴

A atividade biológica quer vegetal quer animal encarrega-se de produzir e fornecer uma vasta variedade de compostos, que através de processos físicos e químicos dão origem a uma grande variedade de compostos orgânicos que podem ser explorados nos mais variados domínios da atividade humana (Figura 3), nomeadamente na produção de materiais poliméricos.^{1,15}



Figura 3 - Cadeia de valor da biomassa, adaptado da referência ¹².

A biomassa vegetal é uma fonte renovável e expectavelmente neutra no que concerne ao balanço de dióxido de carbono, o que em oposição aos

recursos fósseis, a transforma numa alternativa sustentável.⁷ Para além disso, a sua utilização como base na bioeconomia ainda apresenta grande margem para crescimento. De facto, é estimado que da biomassa vegetal produzida pela natureza, anualmente, com valores na ordem das 1.7×10^{12} toneladas, apenas 3.5% é aproveitada, e dessa pequena percentagem, só 5% é usada em áreas não alimentares, como é o caso da produção de produtos químicos.⁴

A biomassa vegetal possui uma composição complexa, sendo constituída maioritariamente, por polissacarídeos, lenhina, proteínas e ácidos gordos. Por conseguinte, os processos e tecnologias associadas à transformação da biomassa nos diferentes produtos são igualmente complexos. Desta forma, entende-se por biorrefinaria, como sendo uma plataforma que integra os processos de fracionamento e conversão da biomassa para produzir combustível, energia e produtos químicos com valor acrescentado (Figura 4).

7,11,13

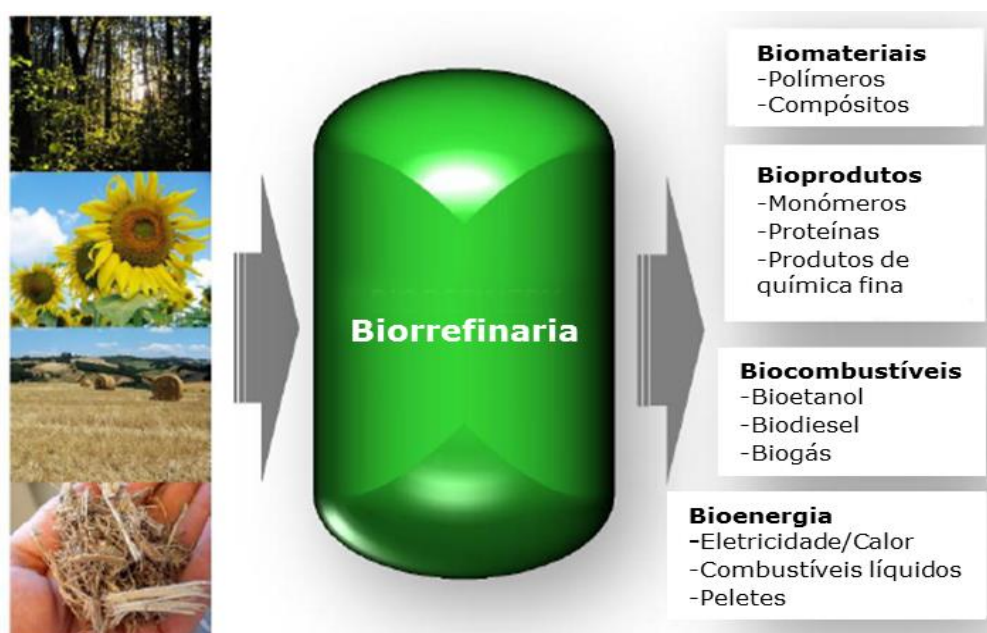


Figura 4 – Conversão da biomassa em biomateriais, bioprodutos, biocombustíveis e bioenergia, adaptado da referência ¹².

O propósito de uma biorrefinaria é ser análoga às atuais refinarias petroquímicas, para que no futuro, esta possa vir a desempenhar um papel semelhante ao das refinarias atuais. Nas refinarias petroquímicas há um sistema altamente integrado dos processos, sendo estes criteriosamente

otimizados para que haja a máxima eficiência energética e reaproveitamento de recursos. Com efeito, o sucesso da indústria petroquímica pode ser atribuído, em parte, a uma compreensão dos processos de fracionamento e conversão dos processos químicos envolvidos. Do mesmo modo, o sucesso futuro da biorrefinaria exige a compreensão dos tipos de processos mais adequados para a conversão dos vários componentes da biomassa em produtos de valor acrescentado. Na verdade, o desenvolvimento da tecnologia é encarado como o maior desafio para preencher o hiato entre o conceito e a implementação do novo paradigma.^{7,11,13}

1.1.1 Biorrefinaria de materiais lenhocelulósicos

Presentemente, estudos apontam a existência de oito tipos diferentes de biorrefinaria, contudo ainda se encontram em fase de pesquisa e desenvolvimento.¹³ A biorrefinaria de materiais lenhocelulósicos (LCF) é a que aparenta ter maior probabilidade de ser implementada com maior sucesso, pois é a que utiliza um grupo mais alargado de biomassa, proveniente de resíduos florestais e agrícolas, que após tratamento origina predominantemente celulose (25-55%), hemicelulose (11-50%) e lenhina (10-40%).¹⁶ A LCF é suportada, essencialmente, por duas plataformas emergentes, a plataforma (bio)química e a plataforma termoquímica (Figura 5).^{17,18}

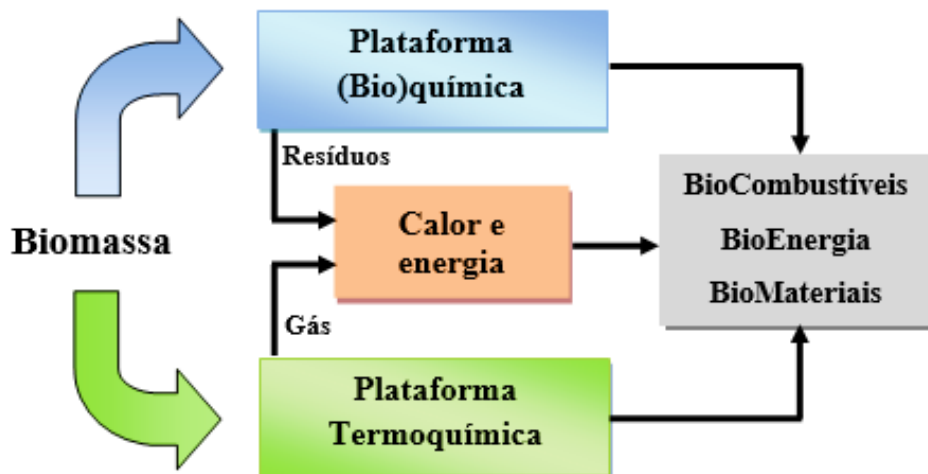


Figura 5 - Plataformas emergentes na biorrefinaria, adaptado da referência ¹⁴.

A plataforma termoquímica procura converter a biomassa, usando o processo de gasificação para obter gás de síntese (*syngas*) ou o processo de pirólise para obter bioóleo. Já a plataforma (bio)química, também conhecida por plataforma de açúcares, converte a biomassa, predominantemente os polissacarídeos, em monossacarídeos através de processos químicos e bioquímicos e, conseqüentemente obtém-se uma multiplicidade de produtos (Figura 6).^{7,11,17,18}

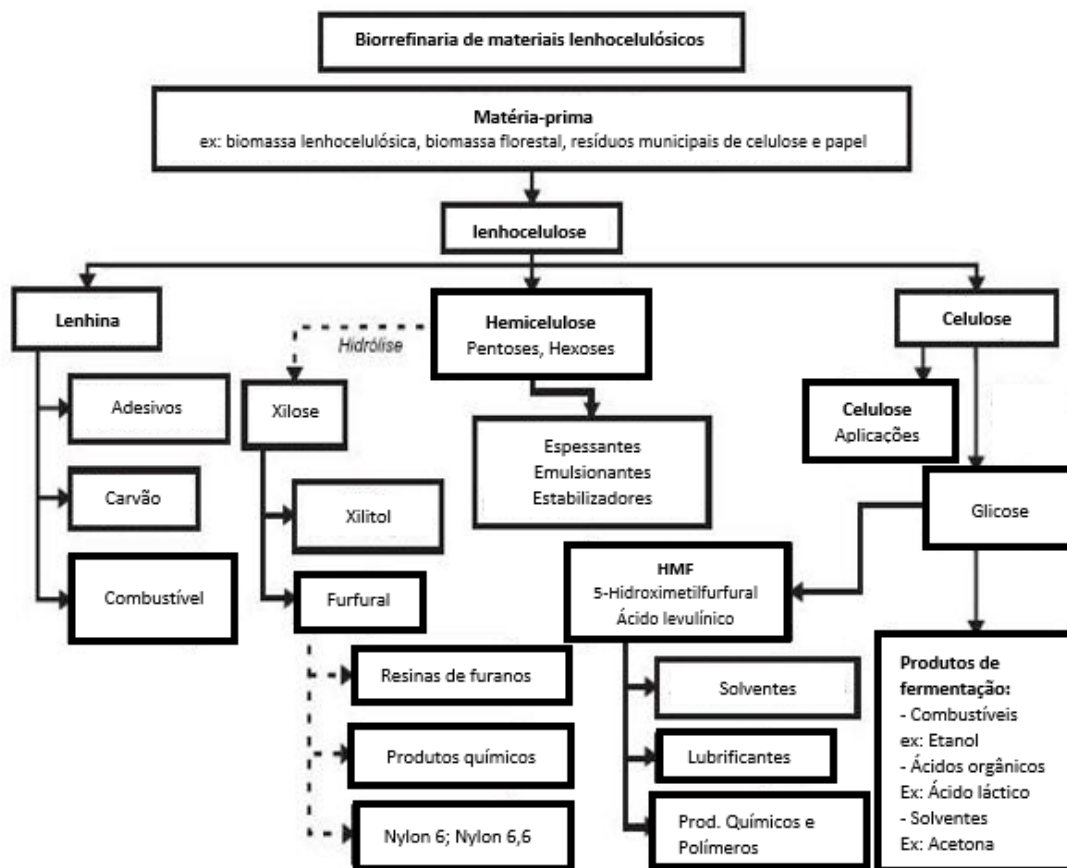


Figura 6 - Potenciais produtos obtidos numa biorrefinaria LCF, adaptado da referência ⁷.

O furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF), são dois dos principais produtos que podem ser obtidos numa biorrefinaria LCF, sendo que o furfural é obtido por desidratação de pentoses e o HMF por desidratação de hexoses (Figura 7).²⁰ O HMF merece maior destaque neste trabalho, pois é o precursor do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) adotado no contexto deste trabalho como reagente de partida na síntese de um novo poliéster (Capítulo 2).

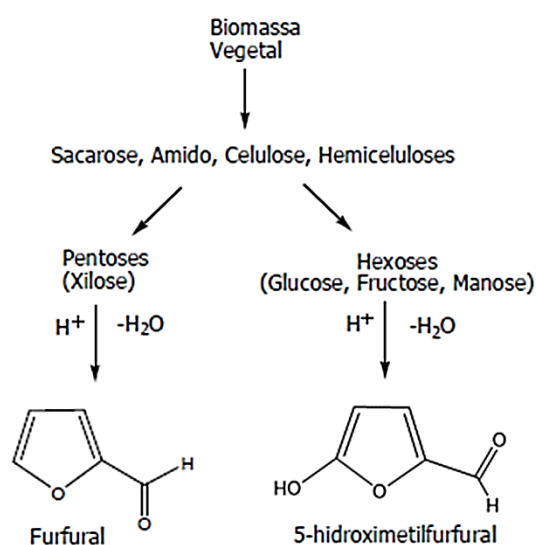


Figura 7 - Produtos obtidos por desidratação de monossacarídeos, adaptado de referência ¹⁸.

O HMF é considerado um composto versátil, que poderá estar na base da síntese de vários monómeros furânicos bifuncionais, tais como por exemplo diácidos, dialdeídos, diaminas e diisocianatos. De facto, o HMF apresenta um enorme potencial para substituir alguns reagentes de partida utilizados na indústria petroquímica para a produção de uma grande diversidade de compostos (Figura 8).^{18,21} Alguns destes derivados são extremamente atrativos como monómeros precursores de materiais poliméricos, pois têm a particularidade de serem excelentes substitutos dos seus análogos aromáticos petroquímicos derivados do ácido tereftálico, como é o caso do ácido 2,5-furanodicarboxílico.^{20,22}

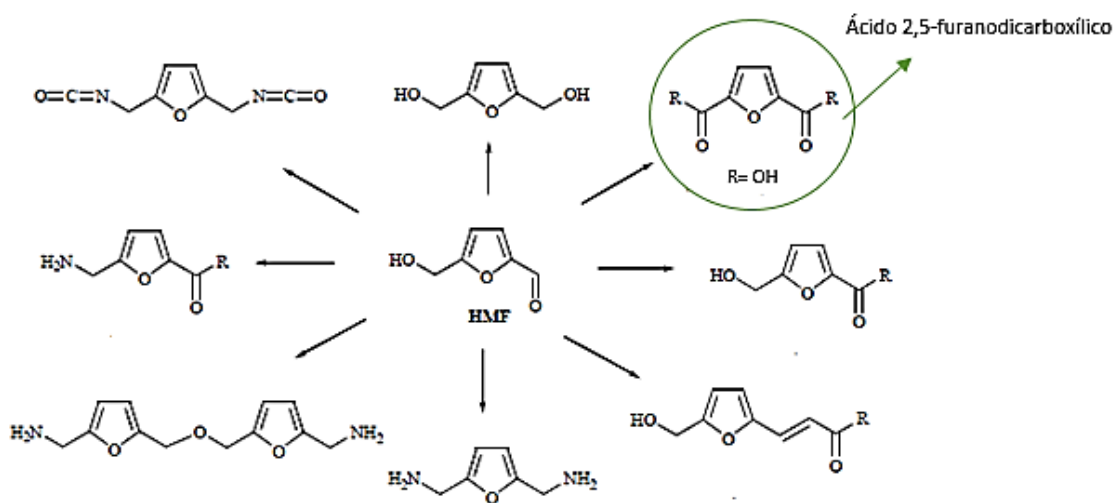


Figura 8 - Derivados do HMF, adaptado da referência ^{1,20}.

1.2 Ácido 2,5-furanodicarboxílico

O ácido 2,5-furanodicarboxílico, comumente designado por FDCA, é um diácido furânico bastante promissor, capaz de substituir os derivados petroquímicos homólogos, em especial o ácido tereftálico, na produção de polímeros para áreas tão diversas como as embalagens, revestimentos, entre outros.^{23,24}

Embora o FDCA seja sintetizado há mais de um século, só mais recentemente é que têm sido feitos esforços no sentido de se estabelecer e perceber os processos de síntese, para posterior produção à escala industrial. De uma forma muito sucinta, Fittig e Heinzelman²⁵ publicaram o primeiro estudo, em 1876, sobre uma possível via de se obter o composto, por reação do ácido galactárico com brometo de hidrogénio. Anos mais tarde, Sohst e Tollens,²⁶ utilizaram o isómero do ácido sacárico na sua síntese.²⁷ No entanto, o FDCA é usualmente obtido via oxidação do HMF²⁸ (Figura 9).

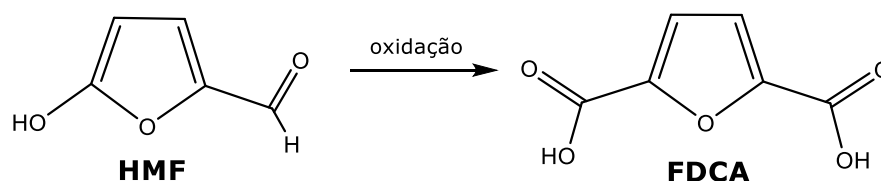


Figura 9 – Síntese do FDCA a partir do HMF, adaptado da referência²⁷.

As semelhanças estruturais entre o FDCA e o ácido tereftálico, tornam o primeiro num composto com grande potencial para substituir o ácido tereftálico na síntese de poliésteres, poliamidas e poliuretanos,^{1,29} embora os estudos até à data se foquem quase exclusivamente na síntese de poliésteres, como sucintamente revisto na secção seguinte.

1.3 Poliésteres furânicos

A preparação de poliésteres furânicos remonta ao século passado, tendo sido alvo de estudos extensos, destacando-se neste sentido o trabalho pioneiro da Celanese Corporation of América (CCA) nos anos 1940.^{27,30} Como exemplo de poliéster desenvolvido pela CCA, pode destacar-se a utilização do

FDCA na síntese de um poliéster análogo ao poli(tereftalato de etileno) (PET), o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF) (Figura 10).²⁹

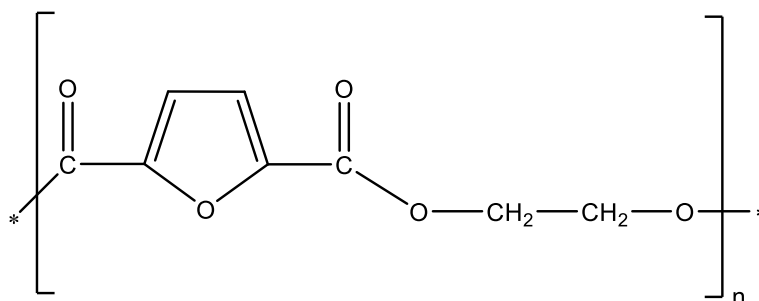


Figura 10 - Estrutura química do PEF.

De facto, verificou-se que as características químicas, térmicas e mecânicas dos dois polímeros são semelhantes.³¹ Como resultado, o PEF já foi aplicado com sucesso em embalagens para bebidas, bem como na produção de filmes e fibras.^{27,32}

Posteriormente, já na década de 70 do século passado, surgiram os trabalhos de Moore e Kelly,^{33,34} que tinham como objetivo analisar as características de poliésteres sintetizados a partir de diferentes monómeros furânicos, usando, por exemplo, o FDCA, bem como derivados substituídos nas posições 2,3-, 2,4- e 3,4-.^{33,34}

Atualmente existe uma ampla literatura no tema que reporta diversos poliésteres com base no FDCA conjuntamente com uma vasta gama de monómeros aromáticos, alifáticos e/ou cicloalifáticos.^{4,23,27} Os poliésteres furânico-aromáticos, que incorporam derivados furânicos e grupos aromáticos na sua estrutura, têm sido especialmente atrativos para alguns investigadores devido às suas propriedades térmicas e mecânicas melhoradas. Neste campo, monómeros como os ácidos 4-hidroxibenzoico, vanílico, siríngico e salicílico, têm sido estudados em detalhe.²⁷

Em relação aos poliésteres furânico-alifáticos, estes são o grupo de poliésteres derivados do FDCA que mais intensamente tem vindo a ser investigado devido, essencialmente, à variedade de monómeros alifáticos existentes, e obviamente à diversidade de propriedades que os poliésteres correspondentes podem apresentar. Alguns dos monómeros utilizados até agora incluem monómeros de estrutura cíclica mais rígida, ou então os de

cadeia linear que, em estudos recentes, se podem expandir de C2 até C12.²⁷ Dentro deste grupo, é de salientar que os poliésteres furânico-alifáticos lineares desenvolvidos até à data carecem de biodegradabilidade.

No âmbito desta dissertação vai dar-se, precisamente, mais ênfase aos poliésteres furânico-alifáticos lineares uma vez que o novo polímero estudado neste trabalho se insere nesta família de polímeros.

1.3.1 Síntese de poliésteres furânico-alifáticos

Dentro da família dos poliésteres furânicos, os furano-alifáticos lineares, tal como mencionado anteriormente, são os mais descritos na literatura, devido às suas propriedades físicas e térmicas. É imperativo salientar que muitos dos dióis alifáticos utilizados na síntese destes poliésteres provêm de derivados de óleos vegetais, que também são uma fonte renovável.³⁵

De um modo geral, antes da sua utilização na síntese de poliésteres, o FDCA é convertido previamente num dos seus derivados, o 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo (DMFDC), por esterificação de Fischer usando excesso de metanol, como mostra a Figura 11.^{27,32}

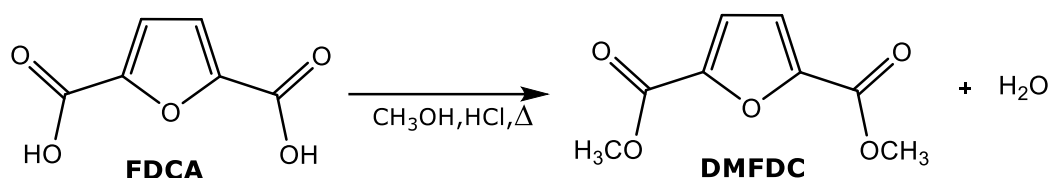
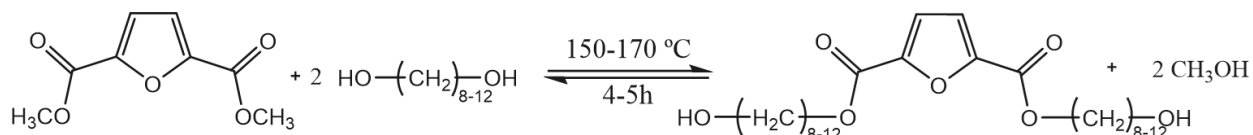


Figura 11 - Reação de esterificação de Fischer do FDCA, adaptado da referência ²⁷.

Em geral, os poliésteres furânico-alifáticos são sintetizados por transesterificação do éster dimetílico do FDCA (DMFDC) com um álcool, seguida de politransesterificação.³⁶ No caso particular de o álcool envolvido ser um diol de cadeia longa, *Bikiaris et al.*³⁷ desenvolveram um procedimento adaptado consistindo, numa primeira etapa, na reação entre o DMFDC e o diol de cadeia longa no rácio molar de 1/2, sob atmosfera inerte. Seguindo-se posteriormente, uma segunda etapa, na qual se adiciona ao produto obtido na

primeira etapa, uma quantidade adicional de DMFDC, sob atmosfera inerte e aplicando vácuo (Figura 12)

Etapa 1 – Transesterificação



Etapa 2 – Politransesterificação

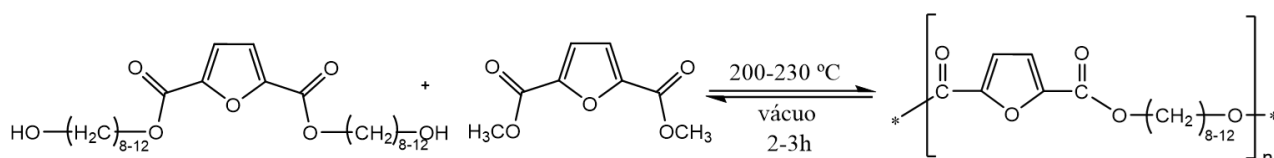


Figura 12 - Síntese de poliésteres alifáticos usando a abordagem por duas etapas, adaptado da referência³⁷.

Esta abordagem pode ser aplicada usando diferentes dióis alifáticos não-voláteis tendo como resultado a possibilidade de obtenção de uma vasta gama de poliésteres com propriedades distintas, nomeadamente térmicas e mecânicas.

1.3.2 Propriedades térmicas de poliésteres furânico-alifático

*Zhou et al.*³⁸ publicaram, em 2012, um estudo bastante exaustivo de uma série de homopoliésteres que diferiam no número de carbonos da cadeia alifática, nomeadamente, o poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno) (PPF), poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno) (PBF), poli(2,5-furanodicarboxilato de hexileno) (PHF), poli(2,5-furanodicarboxilato de octileno) (POF). Mais recentemente, *Bikaris et al.*^{37,39} adicionaram a esta lista, o poli(2,5-furanodicarboxilato de pentileno) (PPeF), poli(2,5-furanodicarboxilato de heptileno) (PHepF), poli(2,5-furanodicarboxilato de nonileno) (PNF), poli(2,5-

furanodicarboxilato de decileno) (PDeF) e poli(2,5-furanodicarboxilato de dodecileno) (PDoF)

Nos estudos de ambos os autores supramencionados, os homopolíesteres foram submetidos a análise DSC e TGA e os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e temperatura de degradação (T_d) foram determinados (Tabela 1).

Tabela 1 - Propriedades térmicas de diversos poliésteres furânico-alifáticos lineares.

Poliéster	Cadeia	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$T_{d,max}/^\circ\text{C}$	ref
PPF	C3	50-58	174-175	300-375	38,40,41
PBF	C4	31-40	168-173	304-373	38,41,42
PPeF	C5	19	92	-	23,39
PHF	C6	7-28	141-148	350-375	33,38,43
PHepF	C7	5	83	-	39
POF	C8	-5	140-149	375	37,38,44
PNF	C9	-30	94	-	37,39
PDeF	C10	-8	116	-	37,23,44
PDoF	C12	-22	109-111	-	37,23,44

Os resultados mostram que, em geral, a T_g e a T_f diminuem com o aumento da cadeia alifática do diol (de número par), isto prende-se essencialmente, com o facto de que com o aumento da cadeia os poliésteres adquirirem maior flexibilidade. Comparando os homopolíesteres incorporando dióis de cadeia carbonada ímpar com os de par é notório a menor T_g e T_f dos primeiros. Por outro lado, observa-se que em geral a temperatura de degradação T_d é próxima dos 375 °C independentemente do comprimento da cadeia alifática.^{4,27}

Em relação ao carácter hidrofóbico destes poliésteres (medidos por exemplo com base no ângulo de contacto com água), apesar de não existirem dados consistentes na literatura, prevê-se que este aumente com o aumento da cadeia carbonada.

No que concerne à sua (bio)degradabilidade, há uma série de propriedades intrínsecas, como a hidrofobicidade, a estrutura química, a massa molecular, a cristalinidade, a solubilidade e/ou a quantidade de aditivos

e pigmentos, no caso de estarem presentes que são determinantes para o seu comportamento.⁴⁵ No caso particular dos poliésteres, a reação de esterificação é termodinamicamente reversível, isto significa que, potencialmente todos estes polímeros seriam degradáveis, por hidrólise. No entanto, para além de todas as propriedades referidas anteriormente influenciarem a sua (bio)degradação, tem que se ter em especial atenção o seu carácter hidrofóbico, visto que este tem uma forte relação com a hidrólise das ligações éster.^{46,47} Uma forma de contornar o problema e potenciar a degradação é através da copolimerização, incorporando elementos mais hidrofílicos na estrutura como por exemplo os ácidos polilático, succínico e/ou adípico, para formar um copoliéster menos hidrofóbico, podendo consequentemente aumentar a possibilidade de degradação.^{4,27,32}

O intuito do trabalho exposto nesta dissertação foi sintetizar um novo homopoliéster com base no FDCA e num diol alifático linear de cadeia longa, também ele de origem renovável (óleos vegetais), o 1,20-icosanodiol. Pretendeu-se ainda fazer uma caracterização detalhada do homopoliéster resultante, avaliando as suas propriedades químicas e físicas para avaliar a sua possível aplicação em embalagens alimentares biodegradáveis.

1.4 Isotérmicas de sorção de água

As características de sorção de água de um material com potenciais aplicações em embalagens, em especial no domínio alimentar, são fundamentais na medida em que a água tem um papel crucial influenciando a preservação dos alimentos embalados.⁹ De facto a atividade da água (a_w) é um dos parâmetros mais importantes em engenharia dos alimentos porque está relacionada com a quantidade de água disponível para um alimento sofrer deterioração microbológica, química e física.^{9,48} Quando um material é colocado num determinado ambiente, a uma temperatura e humidade relativa constantes, eventualmente atingirá o equilíbrio com esse ambiente. A representação gráfica da quantidade de água sorvida pelo material no equilíbrio, expressa como a massa de água por unidade de massa do material,

versus a humidade relativa (ou a atividade da água, definida mais à frente), a uma temperatura constante, dá origem a uma isotérmica de sorção de água.⁴⁹⁻⁵¹

As isotérmicas de sorção de água fornecem informação importante sobre a interação entre os materiais e a humidade relativa do ar. A forma típica de uma isotérmica reflete o modo de interação entre o sistema água-sólido, e dependem da estrutura físico-química do material, como por exemplo, a sua composição, porosidade, área superficial e hidrofobicidade.^{52,53}

No equilíbrio, a atividade da água (a_w) está relacionada com a humidade relativa da atmosfera circundante e, portanto, pode ser expressa da seguinte forma^{50,51}:

$$a_w = \frac{p}{p_0}$$

onde p é a pressão de vapor no material e p_0 é a pressão de água pura à temperatura T_0 . A humidade relativa de equilíbrio, ERH, é o valor percentual de a_w .

$$ERH = a_w \times 100$$

Uma isotérmica de sorção pode ser gerada através de um processo de adsorção ou um processo de dessorção, a diferença entre as curvas destes dois processos é denominada por histerese (Figura 13).⁵⁴

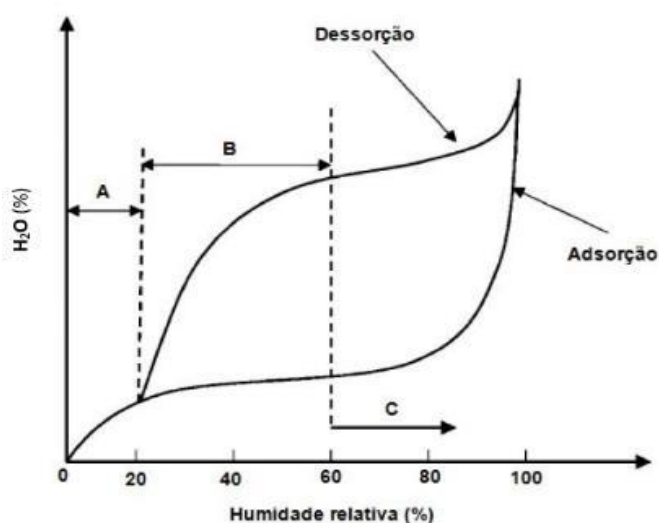


Figura 13 – Forma típica de uma isotérmica com o fenómeno de histerese, adaptado da referência⁵⁴.

Uma isotérmica de sorção numa superfície hidrofílica pode ser tipicamente dividida em três regiões: sendo que na zona designada por região A, as moléculas de água encontram-se fortemente ligadas ao sólido, e a entalpia de vaporização é consideravelmente superior à da água pura, correspondendo a uma zona de monocamada. A região B caracteriza-se por as interações entre as e moléculas de água e o sólido serem menos intensas do que na região A, e a entalpia de vaporização é apenas ligeiramente superior à da água pura, designando-se por sorção em multicamada, onde as moléculas de água interatuam com as moléculas da primeira camada através de ligações por pontes de hidrogénio. Na região C, as propriedades da água estão mais próximas das das moléculas de água livres e a isotérmica reflete os efeitos de condensação capilar.⁵⁴

Para o caso em estudo, a utilização potencial do poli(2,5-furanodicarboxilato de icosileno) (PC20F) para embalagens alimentares, o conhecimento das suas isotérmicas de sorção de água é fundamental na medida em que dá indicação da adequação e viabilidade deste material para este propósito, quanto a esta propriedade. Um dos maiores desafios inerentes neste tipo de embalagem, é a produção de um material que seja estável e preferencialmente não exiba sorção de água.

Existem diversos modelos matemáticos, descritos na literatura, para modelar sistemas higroscópicos de equilíbrio, como por exemplo os modelos Brunauer-Emmett-Teller (BET),⁵⁵ Smith,⁵⁶ Halsey,⁵⁷ Caurie,⁵⁸ Bradley⁵⁹ e Oswin.⁶⁰ O modelo BET é um dos mais usados, nomeadamente em materiais usados em aplicação do tipo embalagens alimentares, pelo que será descrito subsequentemente em detalhe.⁹

O modelo BET é uma extensão do modelo de Langmuir, este último assume que a superfície do material sólido é homogénea, isto é, todos os centros ativos têm igual afinidade com o soluto e não ocorrem interações entre as moléculas sorvidas, para além disso, assume a formação de uma monocamada de moléculas de soluto.^{49,50} O modelo BET difere do modelo de Langmuir porque introduz o conceito de sorção em multicamada (Figura 14).^{54,55}

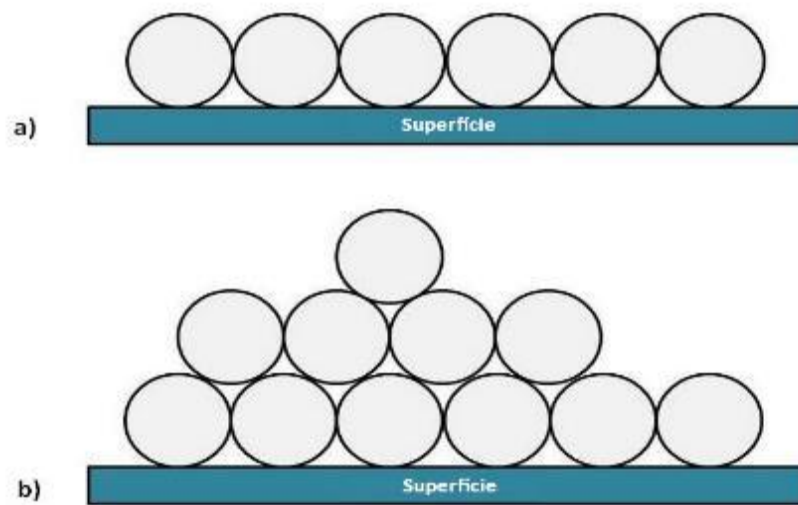


Figura 14 - Modelo de sorção de moléculas de gás sobre a superfície de um sólido. a) Modelo de Langmuir, b) Modelo de BET.

A equação BET é geralmente expressa da seguinte forma:

$$X_{eq} = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + C a_w)}$$

onde X_{eq} é o teor de humidade de equilíbrio, X_m é o teor de humidade na monocamada e C é uma constante relacionada com o calor de sorção.

2. Parte experimental

2.1 Reagentes

Os solventes clorofórmio (99,0 %), etanol (99,5 %), diclorometano (99,99 %) e metanol (99,5 %) foram adquiridos à Fisher Chemical; o ácido trifluoroacético (99,5 %), o butóxido de titânio (IV) (TBT, 97 %) e a enzima pancreática de suíno foram adquiridos à Sigma-Aldrich; o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (>99,0 %) e o ácido 2,5-furanodicarboxílico (>98 %) foram adquiridos à TCI Europe N.V. Os sais pentóxido de fósforo (98 %), acetato de potássio (99 %), cloreto de magnésio hexa-hidratado (99 %), nitrato de magnésio hexa-hidratado (98 %), nitrato de sódio (99 %), sulfato de amônio (99,9 %) foram adquiridos à Panreac e o hidróxido de potássio (85,5 %) foi adquirido à Pronalab. Todos os compostos foram usados diretamente não tendo sido previamente purificados. O 1,20-icosanodiol foi gentilmente cedido pelo Prof. M. Meier do Karlsruhe Institute of Technology (Alemanha) e a sua identidade foi confirmada através de análises de FTIR e de RMN de ^1H e de ^{13}C , tendo sido usado sem qualquer purificação adicional.

2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos na gama dos 500-4500 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} e 128 scans, utilizando o equipamento Perkin Elmer, equipado com um acessório horizontal de refletância total atenuada (ATR).

2.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram adquiridos num espectrômetro Bruker AMX 300 a operar a uma frequência de 300.13 MHz e 75.47 MHz respectivamente para ^1H e ^{13}C . Os desvios químicos foram registados em partes por milhão (ppm) relativamente à ressonância do tetrametilsilano, usado como referência interna.

2.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de estado sólido

Os espectros de RMN de ^{13}C de estado sólido foram obtidos num espectrômetro Bruker 400 com campo magnético de 9.4 T, com sonda de 4 mm e frequência de 9 kHz, em MAS, usando glicidina como referência.

2.2.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Os termogramas de DSC foram registados num calorímetro Setaram DSC92, tendo-se utilizado cadinhos de alumínio, sob atmosfera de azoto, no intervalo de temperaturas compreendido entre -40-250 °C e com uma velocidade de varrimento de 10 °C/min.

2.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas num equipamento Shimadzu TGA 50, usando cadinhos de alumina, sob atmosfera de azoto com fluxo de 20 mL/min. As amostras foram aquecidas a uma velocidade constante de 10 °C/min, desde os 20 até aos 800 °C.

2.2.6 Difração de Raio-X

Os difractogramas de Raio-X foram obtidos num equipamento Philips X'Pert MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405980 \text{ \AA}$) a 40 kV e 50 mA, entre 2θ igual a $3-50^\circ$, com um passo de 0.04° e um tempo por passo de 50 s.

2.2.7 Análise Elementar (AE)

A análise elementar de %C e %H foi efetuada num equipamento Leco CNHS 932, tendo sido realizadas três réplicas para cada amostra.

2.2.8 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

As análises foram realizadas utilizando o equipamento Triton 200 DMA Triton em modo de tensão. Os ensaios foram realizados a 1 e a 10 Hz e a temperatura variou entre -100 e 100°C a 2°C min^{-1}

2.2.9 Ângulos de contacto

A determinação dos ângulos de contacto com a água foi efetuada através do equipamento da DataPhysics OCA-Series, através do método "sessile drop", considerando a água o único líquido.

2.2.10 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

As micrografias de SEM da superfície dos filmes foram obtidas utilizando um microscópio HITACHI SU-70 operando a 4 kV. As amostras foram previamente revestidas de carbono num equipamento EMITECH K950 Evaporator.

2.2.11 Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)

A análise de cromatografia de exclusão de tamanho foi realizada usando o cromatógrafo equipado com um detetor de dispersão de luz PL-EMD 960, utilizando um conjunto de duas colunas PL HFIP (300 mm x 7.5 mm) e uma coluna de proteção de gel PL HFIP (50 mm x 7.5 mm), mantidos a 40 °C e previamente calibrados usando poliestireno como referência na gama de 4300-96000 g/mol. Utilizou-se clorofórmio como fase móvel com um fluxo de 0.7 mL/min. Todas as amostras de polímero foram dissolvidas em clorofórmio (cerca de 9 mg/mL) e filtradas através de membranas de PTFE de 0,2 µm antes da injeção.

2.3 Preparação do poli(2,5-furanodicarboxilato de icosileno) (PC20F)

2.3.1 Síntese do 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo (DMFDC)

O DMFDC foi sintetizado por esterificação de Fischer do FDCA (Figura 15), usando excesso de metanol na presença de HCl como catalisador, segundo um método previamente descrito.^{23,37}

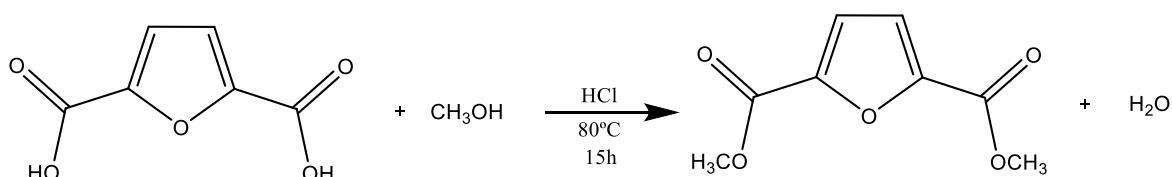


Figura 15 - Esquema reacional da síntese do DMFDC.

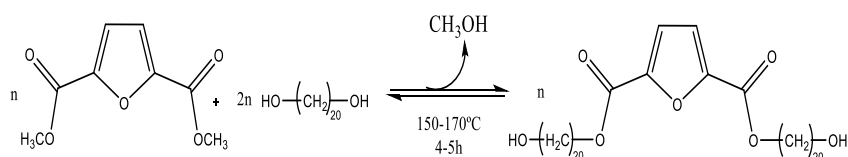
Num balão colocou-se 30 g de FDCA, 360 mL de metanol e 15 mL de HCl. A mistura reacional foi aquecida até à temperatura de 80 °C e deixou-se reagir durante aproximadamente 15 h sob agitação magnética. Seguidamente, a mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente, tendo-se formado um

precipitado branco, que foi filtrado, lavado com metanol e seguidamente seco numa estufa a 40 °C durante 4 dias. Obteve-se um rendimento de 51 %

2.3.2 Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de icosileno) (PC20F)

O PC20F foi sintetizado de acordo com um método previamente descrito³⁷ por politransesterificação do DMFDC com 1,20-icosanodiol (ICD) em duas etapas, usando TBT como catalisador (Figura 16). Na primeira etapa, foram colocados no reator 1 mol de DMFDC e 2 mol de ICD, juntamente com 400 ppm de TBT (relativamente ao número total de moles dos dois monómeros). A mistura reacional foi aquecida gradualmente, sob atmosfera de azoto, até atingir a temperatura de 150 °C permanecendo a essa temperatura durante cerca de 2h, e de seguida a 160 °C pelo mesmo período de tempo. Posteriormente, aumentou-se a temperatura até 170 °C durante mais 1 h. Na segunda etapa, diminuiu-se a temperatura para 150 °C e adicionou-se à mistura reacional mais 1.05 mol de DMFDC. Nesta etapa, também sob atmosfera de azoto, procedeu-se, como na etapa anterior, ao aquecimento gradual da temperatura de 150 °C até 170 °C, em intervalos de 10 °C/h. O metanol foi removido continuamente do processo por ação de vácuo. Seguidamente, elevou-se gradualmente a temperatura dos 210 °C até aos 230 °C (cerca de 10 °C por cada 30 minutos).

1ª Etapa - Transesterificação



2ª Etapa - Politransesterificação

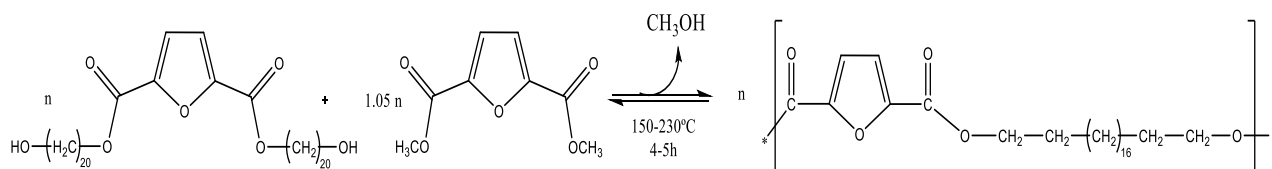


Figura 16 - Síntese do PC20F em duas etapas.

Por fim deixou-se arrefecer a mistura reacional até à temperatura ambiente, dissolvendo-se o material obtido em clorofórmio e precipitou-se o polímero em etanol. Posteriormente, o polímero obtido foi filtrado e seco numa estufa a 40 °C durante uma semana, sendo este um sólido branco. Obteve-se um rendimento de isolamento do PC20F de 44 % e com uma massa molecular ponderal (M_w) de 43700 g/mol e índice de polidispersão (\mathcal{D}) de 1.4. (Figura 17).



Figura 17 - Aspeto do homopolíéster PC20F.

2.4 Preparação de filmes e provetes a partir do PC20F

2.4.1 Técnica de evaporação de solvente

O poliéster foi dissolvido em clorofórmio em diferentes concentrações, tendo-se verificado que a concentração ótima de forma a obter um filme homogéneo correspondia a 40 mg/mL. A solução de polímero foi depositada num molde de teflon, com 2 cm de diâmetro, e evaporou-se o solvente à temperatura ambiente. Os filmes obtidos tinham massa compreendidas entre 16-19 mg e espessura compreendida entre 0.247-0.250 mm (Figura 18).



Figura 18 – Filme de PC20F produzido por evaporação de solvente.

Também por esta técnica foram obtidos filmes do PC20F contendo adicionalmente 30 % em massa de glicerol. Sucintamente, o PC20F e o glicerol foram dissolvidos numa mistura de diclorometano, clorofórmio e 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol na proporção de (70/20/10 em V/V/V %) A concentração ótima do PC20F obtida foi de 100 mg/mL. Os filmes obtidos tinham massas compreendidas entre 29-31 mg e espessura compreendida entre 0.251-0.265 mm.

2.4.2 Técnica de fusão

Preencheu-se um molde de aço com formato retangular (10 x 70 x 1 mm) (largura, comprimento, espessura) com PC20F em pó e aumentou-se a temperatura até à sua temperatura de fusão (~ 106 °C). Depois de o polímero estar completamente fundido e visualmente uniforme, colocou-se a tampa do molde e manteve-se a 110 °C durante 5 min. Seguidamente, deixou-se arrefecer o provete no molde até à temperatura ambiente e por fim retirou-se o espécimen do molde. A espessura da amostra obtida foi de aproximadamente 1 mm (Figura 19).



Figura 19 – Provete de PC20F produzido por fusão.

2.5 Ensaios de (bio)degradação de filmes de PC20F

Os testes de degradação do homopoliéster foram realizados por dois métodos: degradação hidrolítica e degradação enzimática. Para a realização destes testes, foram utilizados os filmes obtidos pela técnica de evaporação de solvente.

A perda de massa foi calculada da seguinte forma:

$$\text{perda de massa (\%)} = \frac{m_0 - m_d}{m_0} \times 100$$

onde m_0 e m_d representam respetivamente a massa do polímero antes e após degradação.

2.5.1 Degradação hidrolítica

Os filmes de PC20F foram colocados num porta-amostras com 10 mL de uma solução tampão de fosfato (pH~7.13) e incubadas a 37 °C. A cada 3 dias, as amostras foram retiradas da solução, lavados com água destilada em abundância, secas numa estufa a 40 °C durante 4 dias e pesadas. Este procedimento foi efetuado para os primeiros 9 dias de ensaio, posteriormente os filmes foram incubados por períodos de 6 dias, lavados e secos como referido anteriormente. Cada ensaio foi efetuado em triplicado.

2.5.2 Degradação enzimática

Os filmes de PC20F foram colocados num porta-amostras com 10 mL de uma solução tampão de fosfato (pH~7.13) contendo 10 mg de enzima pancreática suína. O procedimento experimental foi igual ao anteriormente descrito para avaliação da degradação hidrolítica. Cada ensaio foi efetuado em triplicado.

2.6 Isotérmicas de sorção de água do PC20F

2.6.1 Preparação das soluções aquosas saturadas

Para determinar as isotérmicas de sorção de água do PC20F foram preparadas soluções aquosas saturadas de diferentes compostos, nomeadamente de pentóxido de fósforo (P_2O_5), hidróxido de potássio (KOH), acetato de potássio (CH_3CO_2K), cloreto de magnésio hexa-hidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de magnésio hexa-hidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de sódio ($NaNO_3$), sulfato de amónia ($(NH_4)_2SO_4$) que permitem obter uma atmosfera envolvente com humidade relativa constante (Tabela 2).

Tabela 2 - Humidades relativas correspondentes a soluções aquosas saturadas de diferentes sais.

Sais	HR(%) ⁶¹
P_2O_5	0
KOH	7.89
CH_3CO_2K	22.15
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	32.64
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	52.30
$NaNO_3$	73.81
$(NH_4)_2SO_4$	80.85

2.6.2 Determinação das isotérmicas de sorção

Os filmes obtidos por evaporação de solvente (com e sem adição de glicerol) foram colocados numa câmara fechada a uma temperatura constante de 27 °C e contendo as soluções saturadas proporcionando uma humidade relativa constante.

Os filmes foram pesados regularmente durante uma semana para cada solução saturada, transferindo-os de seguida para uma câmara contendo uma solução saturada com uma humidade relativa imediatamente acima, e assim sucessivamente (Figura 20).

A determinação do teor de humidade relativa, X_{eq} , correspondente a cada amostra é feita através da seguinte equação:

$$X_{eq} = \frac{m_{amostra} - m_{amostra\ seca}}{m_{amostra\ seca}} \times 100$$

onde o valor de X_{eq} relaciona a massa da amostra seca, $m_{amostra\ seca}$ com a massa da amostra depois de exposta ao ambiente com determinada humidade relativa, $m_{amostra}$.



Figura 20 - Câmara utilizada para medição das isotérmicas de sorção, contendo os filmes de PC20F e a solução aquosa saturada.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos monómeros

Este trabalho teve como ponto de partida a caracterização dos monómeros utilizados na síntese do homopoliéster PC20F, recorrendo às técnicas de FTIR, RMN de ^1H e de ^{13}C .

3.1.1 Caracterização do 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo

O DMFDC foi sintetizado por esterificação de Fisher, tal como descrito anteriormente na Secção (2.3.1), e isolado com um rendimento de 51%. A caracterização do DMFDC via espectroscopia de FTIR (Figura 21 e Tabela 3) permitiu verificar o sucesso da sua síntese.

A interpretação dos espectros de FTIR dos monómeros baseou-se na bibliografia específica.^{62,63}

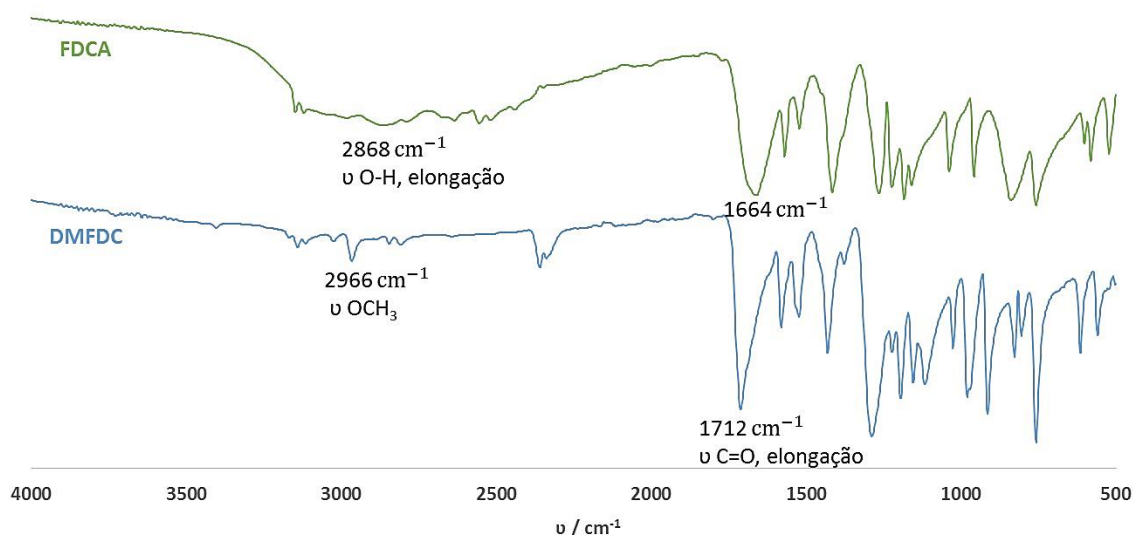


Figura 21 -Espectro de FTIR do FDCA e do DMFDC.

Tabela 3 – Atribuições das bandas espectrais de FTIR do FDCA e do DMFDC.

Atribuição	ν / cm^{-1}	
	FDCA	DMFDC
$\nu =\text{C-H}(\text{furano})$	3140;3120	3140;3112
$\nu \text{C-H} (\text{CH}_3)$	-	2966
$\nu \text{O-H}$	2868	-
$\nu \text{C=O} (\text{COOH})$	1664	-
$\nu \text{C=O} (\text{COOCH}_3)$	-	1712
$\nu \text{C=C} (\text{anel furânico})$	1570;1522	1580;1523
$\nu \text{C-O-}$	1265	1288
Respiração do anel	1038	1026
$\delta (\text{anel } 2,5\text{-disubstituído})$	960;839;759	980;827;758

Comparando os espectros de FTIR obtidos verifica-se que são comuns tanto ao espectro do FDCA como ao do seu diéster as bandas características correspondentes ao anel furânico disubstituído nas posições 2 e 5 ($980; 827; 758 \text{ cm}^{-1}$), bem como os modos vibracionais das ligações C=C do anel furânico (1580 e 1523 cm^{-1}) e as bandas correspondentes à respiração do anel (1026 cm^{-1}). As principais diferenças entre os espectros dos dois compostos permite confirmar a formação do DMFDC, nomeadamente, o desaparecimento da banda corresponde à elongação do grupo hidroxilo no caso do DMFDC mas presente no espectro do FDCA a cerca de 2868 cm^{-1} ; o deslocamento para números de onda superiores, de 1664 para 1712 cm^{-1} , da banda correspondente ao grupo carbonilo respetivamente de um ácido e de um éster. Adicionalmente, o espectro do DMFDC tem uma nova banda correspondente à elongação C-H do grupo metilo.

Os espectros de RMN de ^1H (Figura 22) e de ^{13}C (Figura 23) permitem a confirmação do sucesso da síntese do DMFDC. Nas Tabela 4 Tabela 5 encontram-se sumariadas as principais ressonâncias e respetivas atribuições com base na bibliografia.^{32,63}

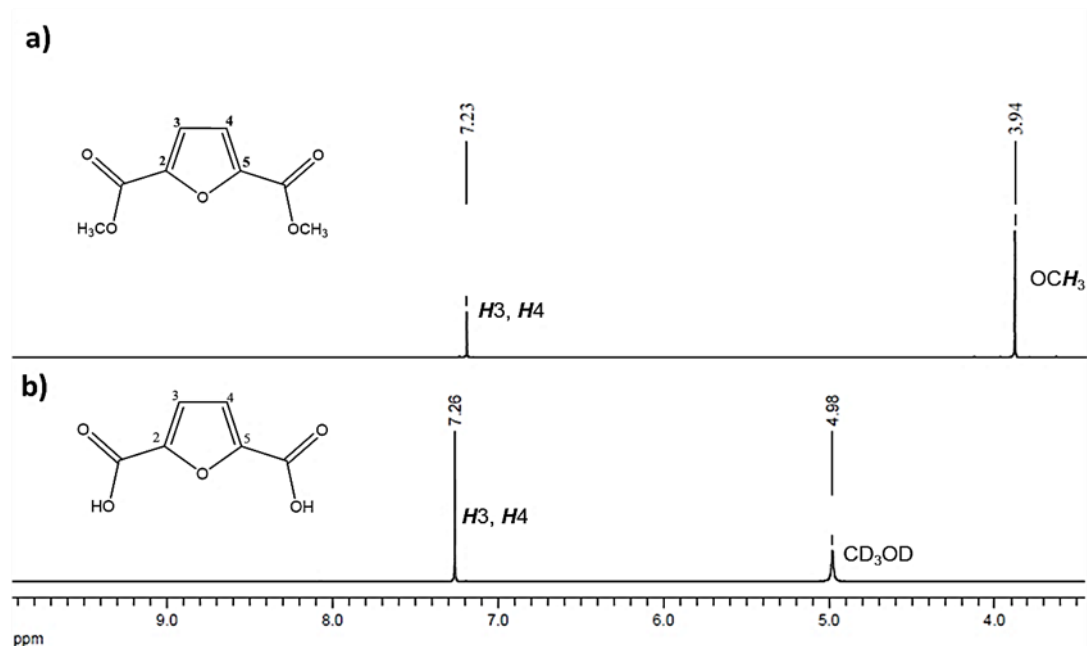


Figura 22 – Espectros de RMN de ^1H : a) DMFDC em CDCl_3 , b) FDCA em CD_3OD .

Tabela 4 - Principais ressonâncias do espectro RMN de ^1H do DMFDC.

δ /ppm	Multiplicidade	Atribuição	Área de integração	
			FDCA	DMFDC
7.23, 7.26	s	<i>H3, H4</i>	1.00	1.00
3.94	s	<i>OCH₃</i>	-	3.00

Os espectros de RMN de ^1H de ambos os monómeros apresentam uma ressonância a aproximadamente δ 7.23 ppm, na forma de singuleto, correspondente aos prótons *H3* e *H4* do anel furânico. A presença do grupo metilo do DMFDC dá origem, como previsto ao aparecimento de uma ressonância a cerca de δ 3.94 ppm. Adicionalmente, a razão das áreas de integração entre os prótons do anel aromático e dos grupos metilo encontra-se na proporção 1:3, que corresponde à proporção esperada de acordo com a estrutura do DMFDC.

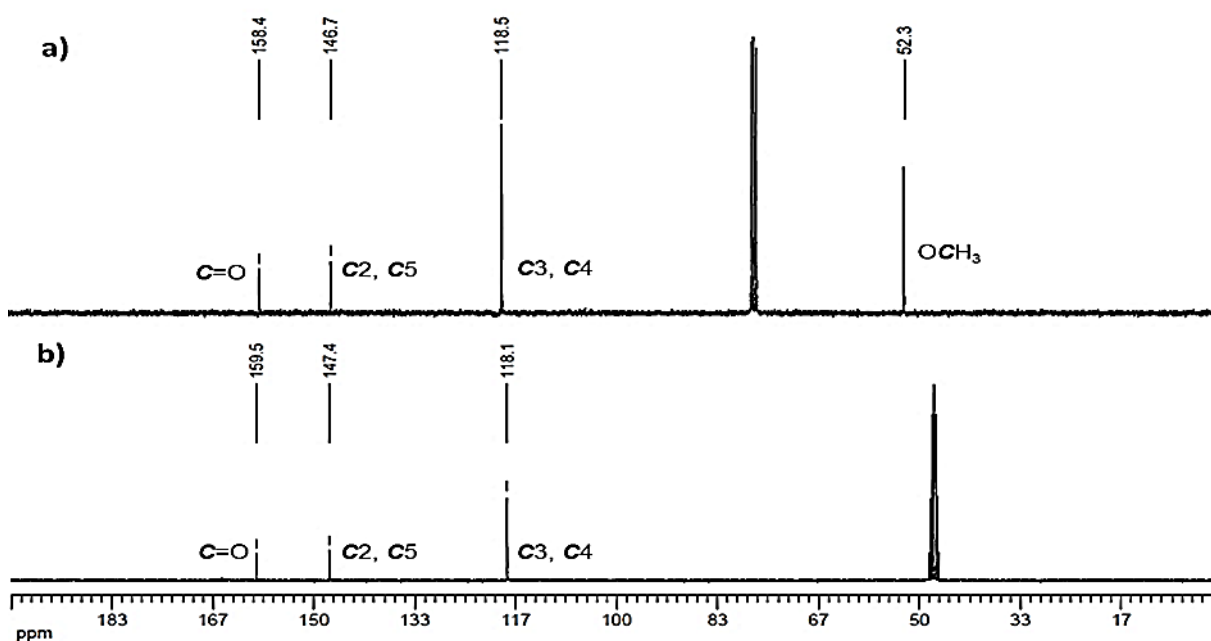


Figura 23 - Espectros de RMN de ¹³C: a) DMFDC em CDCl₃, b) FDCA em CD₃OD.

Tabela 5 - Principais ressonâncias do espectro RMN de ¹³C do DMFDC.

δ /ppm ^a	δ /ppm ^b	Atribuição
158.4	159.5	C=O
146.7	147.4	C2, C5
118.5	118.1	C3, C4
52.3	-	OCH ₃

^a Ressonâncias atribuídas ao DMFDC, ^b Ressonâncias atribuídas ao FDCA

Relativamente ao RMN de ¹³C, a ressonância a δ mais elevado corresponde à ressonância do carbono do grupo C=O de um éster ligado a um anel furânico a δ 159.5-158.4 ppm. As ressonâncias dos carbonos do anel furânico situam-se a δ 147.4-146.7 ppm para os carbonos das posições 2 e 5, e a δ 118.1-118.5 ppm para os carbonos das posições 3 e 4, conforme o esperado para os carbonos de um anel furânico dissubstituído. Finalmente, ressonância a δ 52.3 ppm é típica de um carbono de um éster metílico.

Globalmente, com base nos resultados das diferentes técnicas espectroscópicas é possível afirmar, com rigor, que o DMFDC foi sintetizado com sucesso.

3.1.2 Caracterização do 1,20-icosanodiol (ICD)

O ICD foi também caracterizado em detalhe para confirmar a sua estrutura por FTIR (Figura 24 e Tabela 6), RMN de ^1H (Figura 25 e Tabela 7) e de ^{13}C (Figura 26 e Tabela 8).

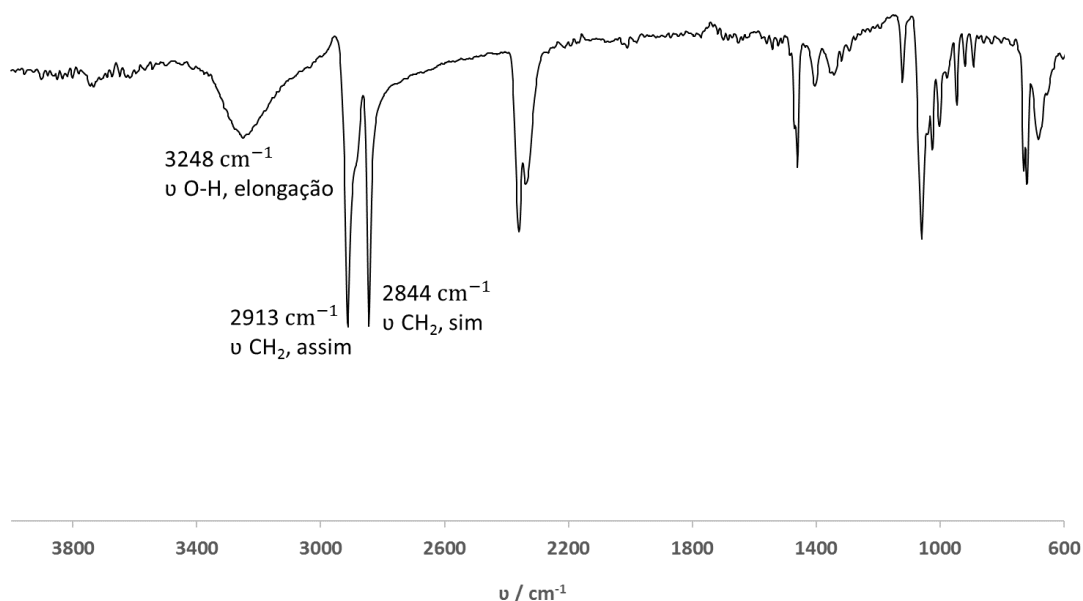


Figura 24 - Espectro de FTIR do ICD.

Tabela 6 - Atribuições das bandas espectrais de FTIR do ICD.

Atribuição	ν / cm^{-1}
ν O-H (alongação)	3248
ν C-H, assimétrica e simétrica (CH ₂)	2913, 2844
ν (CH ₂) _n , n ≥ 3	720

No espectro de FTIR do ICD observa-se a aproximadamente 3248 cm^{-1} a banda característica da alongação da ligação O-H de um grupo hidroxilo. Também se observam duas bandas bastante intensas correspondentes à alongação assimétrica e simétrica da ligação C-H dos grupos metileno, respetivamente a cerca de 2913 e a 2844 cm^{-1} .

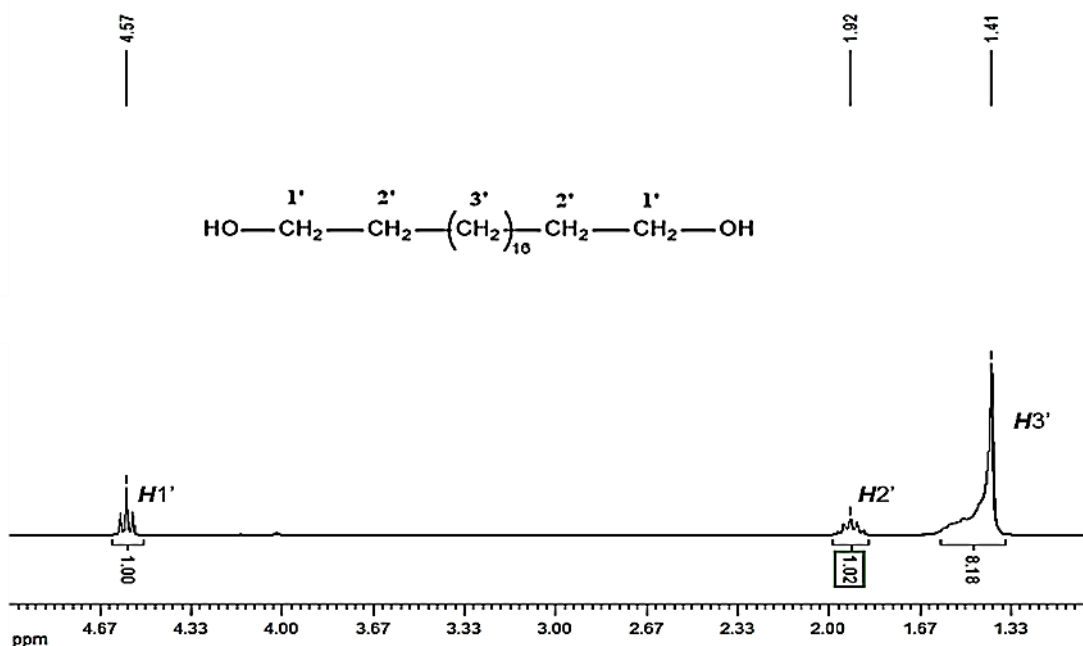


Figura 25 - Espectro de RMN de ^1H de ICD em TFA-d.

Tabela 7 - Principais ressonâncias do espectro RMN de ^1H do ICD.

δ /ppm	Multiplicidade ^a	Atribuição	Área de integração
4.57	t	$H1'$	1.00
1.92	m	$H2'$	1.02
1.63-1.35	m	$H3'$	8.18

^a Multiplicidade do sinal, sendo que t e m correspondem respetivamente a tripleto e multipeto.

O espectro de RMN de ^1H do ICD apresenta, como esperado, ressonâncias típicas dos protões dos grupos metileno em diferentes ambientes químicos. De facto, os protões que se encontram mais perto do oxigénio estão deslocados para δ superiores e vice-versa. Por conseguinte as ressonâncias a δ 4.57 e 1.92 ppm são atribuídas, respetivamente aos protões $H1'$, $H2'$. Já a δ 1.63-1.35 ppm surgem as ressonâncias atribuídas aos carbonos $H3'$

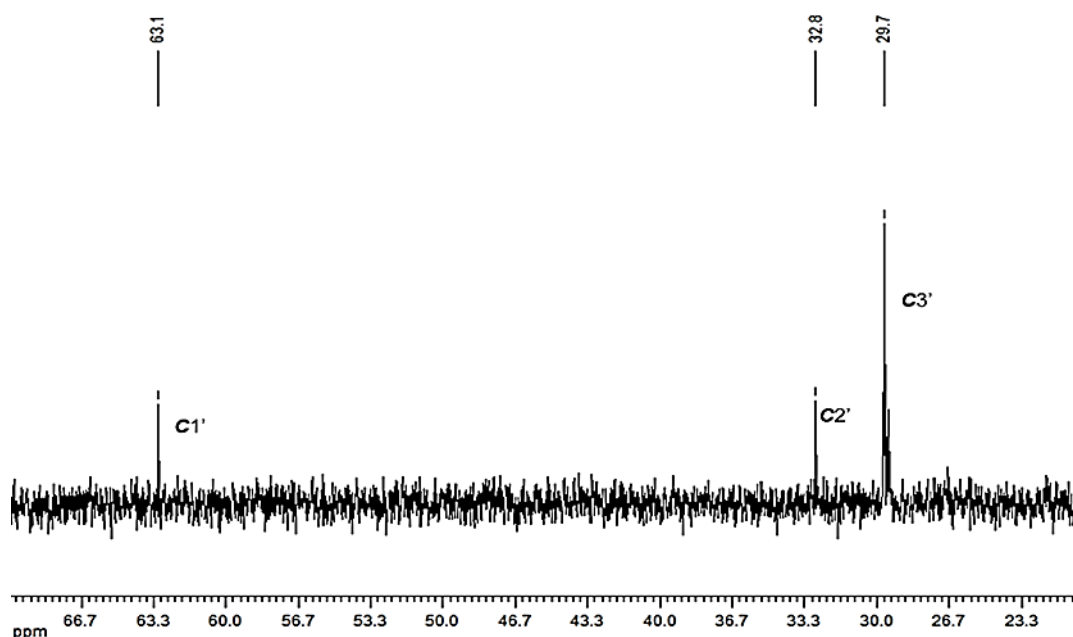


Figura 26 - Espectro de RMN de ^{13}C do ICD em TFA-d.

Tabela 8 - Principais ressonâncias do espectro RMN de ^{13}C do ICD.

δ/ppm	Atribuição
63.1	$\text{C1}'$
32.8	$\text{C2}'$
29.8-29.5	$\text{C3}'$

A interpretação do espectro de RMN de ^{13}C do ICD permite confirmar os resultados anteriores de RMN de ^1H . As diferentes ressonâncias a δ de 63.1, 32.8 ppm são atribuídas respetivamente aos carbonos $\text{C1}'$ e $\text{C2}'$. Por outro lado a δ 29.8-29.5 ppm surgem as ressonâncias atribuídas aos carbonos $\text{C3}'$.

3.2 Caracterização do poli(2,5-furanodicarboxilato de icosileno) (PC20F)

O PC20F foi sintetizado pela primeira vez neste trabalho, sendo isolado com um rendimento de 44% e com uma massa molecular média ponderal (M_w) de 43700 g/mol e índice de polidispersão (\mathcal{D}) de 1.4. Analisando estes resultados pode-se afirmar que eles então *grosso modo* estão dentro da gama de valores anteriormente reportados para polímeros semelhantes sintetizados pela mesma abordagem. Por exemplo no trabalho desenvolvido por *Bikiaris et*

al.³⁷ para a síntese do PDeF foram obtidos M_w a rondar os 57000 g/mol. Já o \bar{D} afasta-se ligeiramente do valor teórico para uma polimerização por passos, segundo a distribuição de Schultz-Flory,⁶⁴ pois deveria ser próximo de 2. Contudo, o valor de $\bar{D} < 2$, pode ser justificado pela etapa de purificação do poliéster por precipitação em etanol, em que oligómeros de menor peso molecular são eliminados, e conseqüentemente a polidispersão é menor.

Por ser um polímero novo é imperativo fazer uma caracterização detalhada do PC20F quer do ponto de vista estrutural quer no que concerne às suas propriedades térmicas, termo-mecânicas, biodegradação e sorção de água.

3.2.1 Caracterização estrutural do PC20F

O espectro de FTIR do PC20F encontra-se ilustrado na Figura 27 e as respectivas atribuições na Tabela 9.

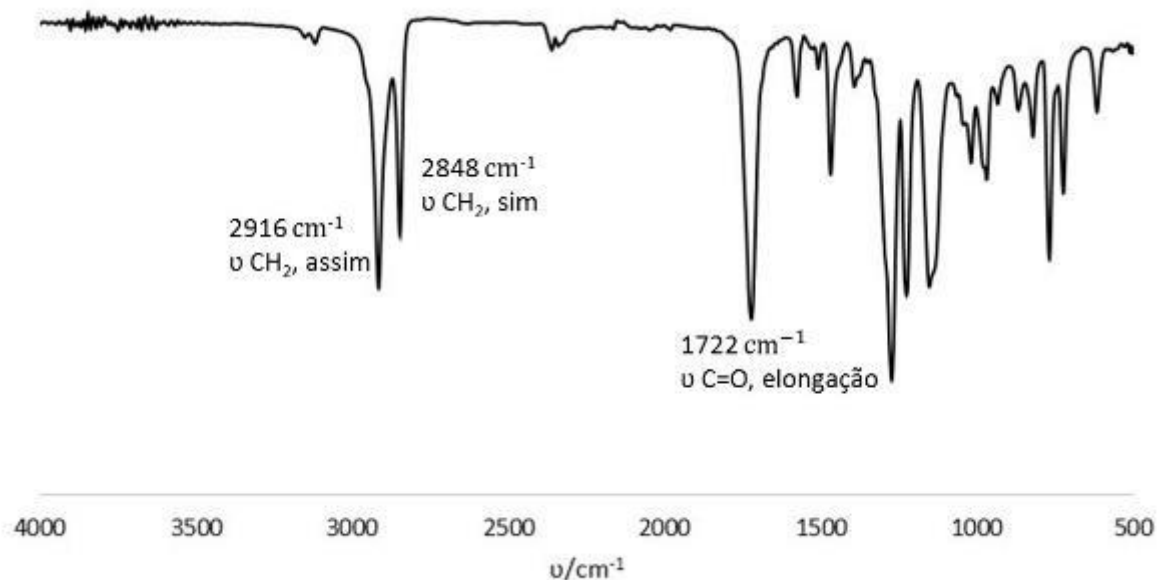


Figura 27 - Espectro de FTIR do PC20F.

Tabela 9 - Atribuições das bandas espectrais de FTIR do PC20F.

Atribuição	ν / cm^{-1}
ν =CH (furano)	3124;3122
ν C-H, assimétrica e simétrica (CH ₂)	2916;2848
ν C=O(COOCH ₃)	1722
ν C=C (anel furânico)	1574;1508
ν C-O-	1272
Respiração do anel	1018
δ (Anel 2,5-disubstituído)	966;816;766
(CH ₃) _n , n≥3	720

A análise do espectro de FTIR obtido do PC20F permite identificar a 1722 e 1272 cm^{-1} as vibrações de alongação respectivamente das ligações C=O e C-O de grupos éster, bem como, a cerca de 966, 816, 766 cm^{-1} os modos vibracionais característicos do anel furânico disubstituído nas posições 2 e 5, e as ligações C=C a 1574 cm^{-1} e a respiração do anel a 1018 cm^{-1} . Também se observam a cerca de 2916 e 2848 cm^{-1} as vibrações de alongação da ligação CH dos grupos metileno. O principal indicador que permite afirmar que a reação de politransesterificação ocorreu como pretendido, obtendo-se um polímero de peso molecular elevado, é o desaparecimento da vibração de alongação da ligação OH característica do ICD (Figura 24).

O espectro de RMN de ¹H do PC20F encontra-se representado na Figura 28 e na Tabela 10 estão sumariadas as principais atribuições das respectivas ressonâncias.



Figura 28 - Espectro de RMN de ^1H do PC20F em TFA-d.

Tabela 10 - Atribuição das ressonâncias e áreas de integração do espectro RMN de ^1H do PC20F.

δ/ppm	Multiplicidade	Atribuição	Área de integração
7.51	s	$H3, H4$	1.00
4.63	t	$H1'$	2.12
2.00	m	$H2'$	2.21
1.72-1.35	m	$H3'$	17.92

O espectro de RMN de ^1H do PC20F caracteriza-se pela presença de quatro ressonâncias atribuídas aos prótons, $H3$ e $H4$ do anel furânico ($\delta \sim 7.51$ ppm) e aos prótons alifáticos $H1'$, $H2'$ e $H3'$ correspondentes respectivamente dos grupos OCH_2 , OCH_2CH_2 e $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}$. Em relação aos prótons $H3$ e $H4$ verifica-se um deslocamento de δ de 7.23 para 7.51 ppm em relação ao observado para o DMFDC (Figura 22). Tal deve-se ao efeito induzido pelos grupos substituintes nas posições 2 e 5 sobre as posições 3 e 4 do anel, tal como já observado anteriormente por *Bikiaris et al.*³⁷, para outros poliésteres alifáticos.

O espectro de RMN de ^{13}C e RMN de ^{13}C de estado de sólido CP/MAS do PC20F encontra-se representado na Figura 29 e na Tabela 11 estão sumariadas as principais atribuições.

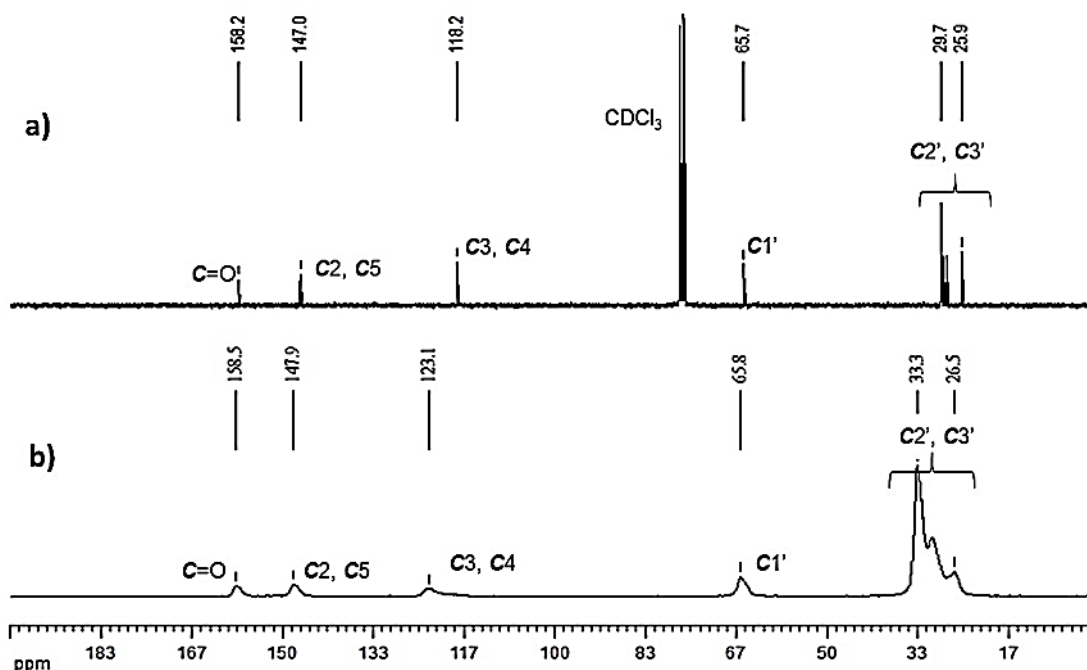


Figura 29 – a) Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 ; b) espectro de RMN de ^{13}C de estado sólido do PC20F.

Tabela 11 - Atribuição das ressonâncias do espectro RMN de ^{13}C do PC20F em CDCl_3 e em estado sólido.

δ/ppm^a	δ/ppm^b	Atribuição
158.2	158.5	C=O
147.0	147.9	C2, C5
118.2	123.1	C3, C4
65.7	65.8	C1'
29.7-25.9	33.3-26.5	C2', C3'

^a Ressonâncias determinadas por RMN de ^{13}C em CDCl_3 , ^b Ressonâncias determinadas por RMN de ^{13}C em estado sólido

O espectro de RMN de ^{13}C do PC20F em CDCl_3 caracteriza-se essencialmente pela presença das ressonâncias atribuídas ao carbono do grupo C=O com δ a 158.2 ppm, aos carbonos do anel furânico substituídos, respetivamente, nas posições C2, C5 e C3, C4 a δ 147.0 e 118.2 ppm e ao carbono alifático C1' a δ 65.7 ppm, bem como a um conjunto de ressonâncias a δ 29.7-25.9 ppm atribuídas aos carbonos C2' e C3'.

O espectro de RMN de ^{13}C de sólidos é muito semelhante ao de RMN de estado líquido, corroborando, portanto, a estrutura esperada.

A composição elementar do PC20F foi determinada por análise elementar de carbono e hidrogênio, sendo o valor de oxigênio determinado por diferença destes valores (Tabela 12).

Tabela 12- Resultados da análise elementar do PC20F.

	Valores experimentais (%)	Valores calculados (%)
%H	11.70	9.76
%C	70.63	71.84
%O	17.67	18.40

Os valores obtidos para o PC20F são da mesma ordem de grandeza dos valores calculados com base na sua estrutura (Figura 16). Pode, então, concluir-se que o PC20F foi sintetizado de acordo com esperado sendo a presença de oligômeros de baixo peso molecular pouco significativa.

3.2.2 Caracterização térmica e por difração de Raios-X do PC20F

O PC20F foi caracterizado em termos das suas propriedades térmicas através de TGA e DSC (Figura 30 e Figura 31). Estas técnicas dão importantes indicações do seu comportamento térmico relevantes para o seu manuseamento e futuras aplicações, tais como para embalagens.

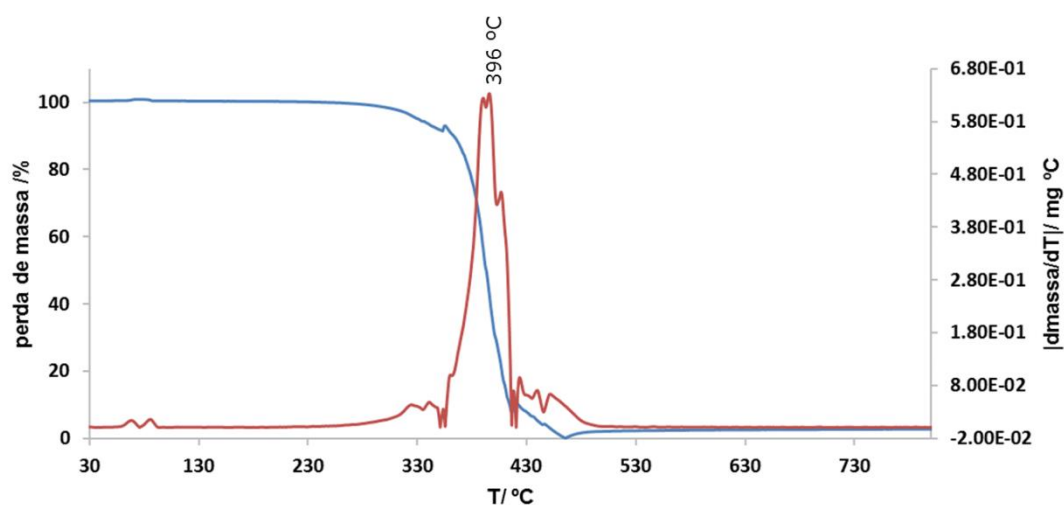


Figura 30 - Termograma de TGA do PC20F.

O PC20F é termicamente estável até aproximadamente 355 °C ($T_{d,5\%}$), com degradação máxima próxima dos 396 °C ($T_{d,max}$) (Tabela 13 na subsecção seguinte)

Para o DSC, o PC20F foi sujeito a um programa de varrimento com uma sequência de aquecimento entre -40 e 250 °C e respetivo arrefecimento rápido e novamente sujeito a um segundo aquecimento nas mesmas condições. O primeiro aquecimento foi realizado para eliminar o historial térmico do polímero, sendo os resultados aqui reportados correspondentes ao segundo aquecimento.

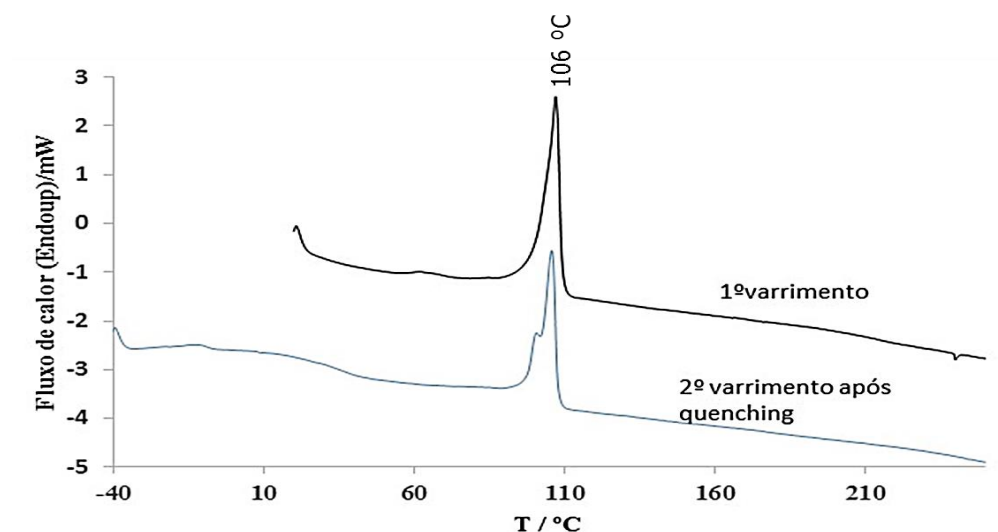


Figura 31 - Termograma de DSC do PC20F.

Analisando o termograma observa-se um pico bem definido correspondente T_f a aproximadamente 106°C. Este pico tem um “ombro” a aproximadamente 102 °C. A presença destes dois eventos pode dever-se a diferentes domínios cristalinos.

Finalmente, a análise de difração de raios-X (Figura 32) permite confirmar o carácter semi-cristalino do PC20F devido à presença de dois picos a $2\theta \approx 19.6$ e 23.5° e pela existência de um halo amorfo pronunciado a $2\theta \approx 21.6^\circ$.

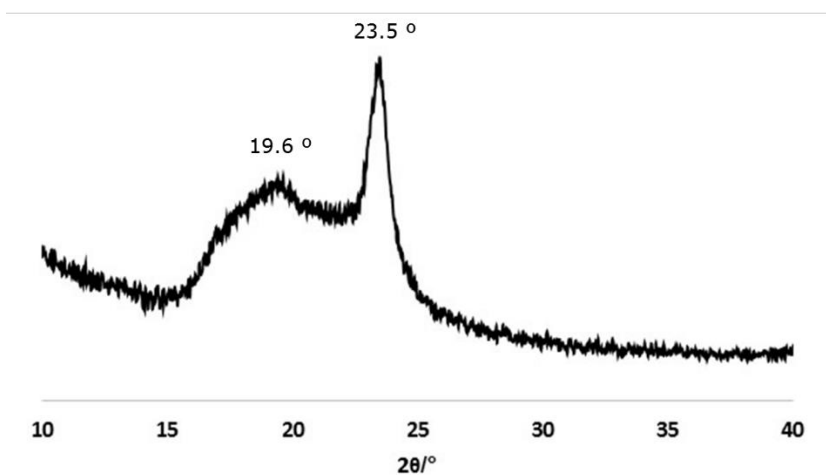


Figura 32 - Difractograma de raios-X do PC20F.

3.2.3 Caracterização termo-mecânica do PC20F por DMTA

O PC20F foi estudado por DMTA com o objetivo de analisar as suas propriedades termo-mecânicas (Figura 33).

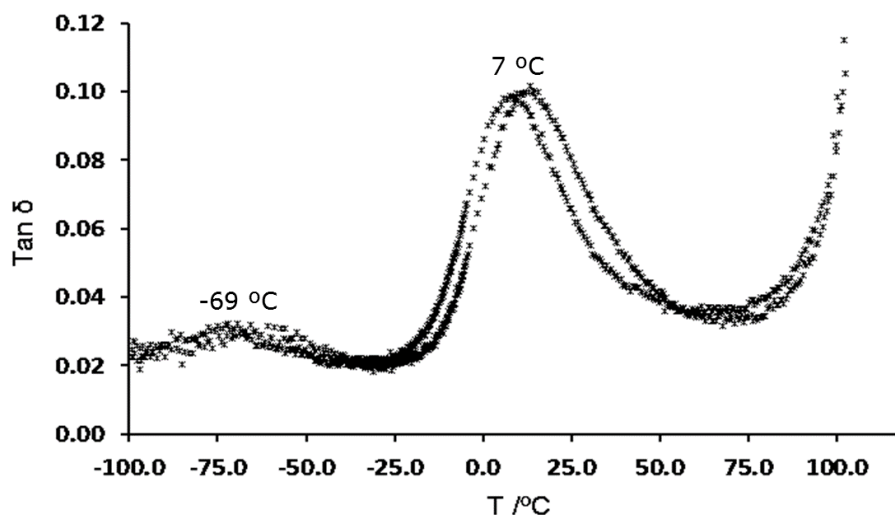


Figura 33 - Tan δ do PC20F a 1 e 10 Hz.

O termograma permite a observação de dois picos, o primeiro a aproximadamente a $-69\text{ }^{\circ}\text{C}$ representa uma transição beta (T_{β}), e o segundo a aproximadamente $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ representa uma transição alfa correspondente à T_g , na qual a parte amorfa do homopoliéster passa de um estado mais rígido para um estado de maior flexibilidade.

Na Tabela 13 encontram-se sumariadas todas as temperaturas características PC20F com o intuito de facilmente se comparar com os resultados obtidos com poliésteres semelhantes em trabalhos desenvolvidos previamente.

Tabela 13 - Tabela sumária dos principais parâmetros térmicos características do PC20F.

$T_{\beta}^{\text{DMTA}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_g^{\text{DMTA}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_f^{\text{DSC}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{d,\text{max}}^{\text{TGA}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{d,5\%}^{\text{TGA}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$
-68.8	7.3	106.2	396.1	355.4

Nos trabalhos desenvolvidos por *Bikiaris et al.*,³⁷ e rementendo para a Tabela 1, pode-se observar que o valor obtido para o PC20F de T_f encontra-se dentro da gama de valores obtido pelos trabalhos desenvolvidos previamente. A $T_{d,max}$ comparando-a com o valores que por norma são obtidos, ~ 375 °C, pode-se concluir que o este novo polímero sintetizado é termicamente mais estável do que aqueles que foram desenvolvidos até ao momento.

Fazendo agora uma comparação com poliésteres totalmente alifáticos, existem trabalhos de relevo desenvolvido por *Mecking et al.*,⁶⁵ onde este sintetiza o ICD, verifica-se que se obtém $T_f=108$ °C, isto provavelmente significa, que para o PC20F, a temperatura de fusão do material será mais afetada pela sua parte alifática do que pela sua parte aromática. Ainda no mesmo assunto, mas agora num trabalho desenvolvido por *Vilela et al.*,³⁵ com dióis e diácidos alifáticos de cadeia longa, verifica-se que os valores de $T_{d,5\%}$ e T_f encontram-se na mesma gama de valores aos obtidos neste trabalho no âmbito desta dissertação.

3.2.4 Medição de ângulos de contacto com a água

O ângulo de contacto da água com a superfície de um filme de PC20F é aproximadamente de 96.2° (Figura 34).

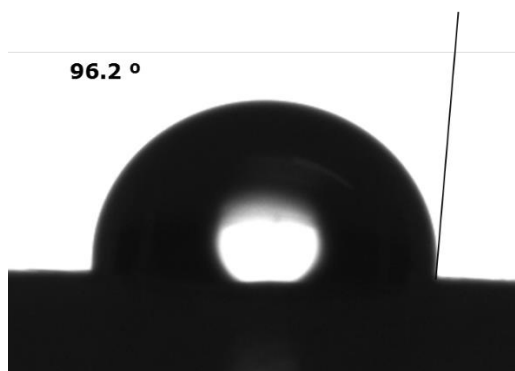


Figura 34 - Formato da gota de água em contacto com a superfície do PC20F.

Segundo a literatura,⁶⁶ ângulos de contacto superiores a 90° geralmente significam que a molhabilidade é desfavorável, ou seja, o fluido tende a minimizar o contacto com a superfície. Desta forma, como PC20F

apresentando um valor médio de ângulo de contato de 96.2° exibe um comportamento claramente hidrofóbico. Este valor é idêntico ao do polietileno ($\sim 96^\circ$),⁶⁷ que é largamente utilizado na produção de embalagens.

3.3 Ensaios de (bio)degradação de filmes do PC20F

Os ensaios de (bio)degradação foram realizados ao longo de aproximadamente 60 dias utilizando-se filmes de PC20F em contato com uma solução tampão de fosfato a pH 7 na ausência (degradação hidrolítica) e na presença da enzima suína pancreática (degradação enzimática). Periodicamente os filmes foram retirados da solução, lavados, secos e pesados. A equação utilizada para determinar as perdas de massa encontra-se na secção 2.5.

Os resultados de perda de massa dos filmes de PC20F ao longo do tempo encontram-se representados na Figura 35.

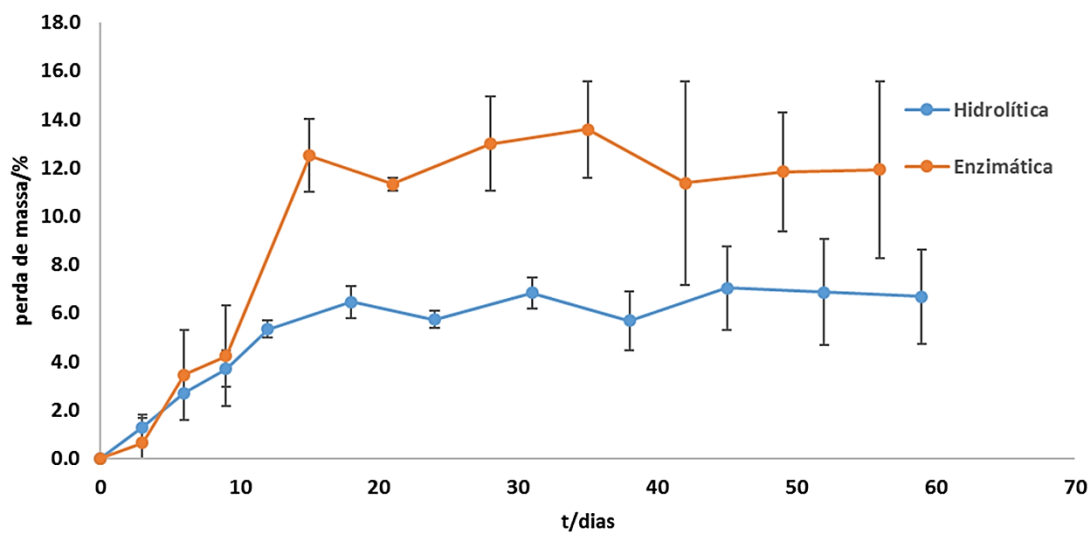


Figura 35 - (Bio)degradação dos filmes de PC20F ao longo do tempo.

Analisando os resultados obtidos observa-se, claramente, que os filmes tiveram as maiores perdas de massa em condições de degradação enzimática. De facto, a perda de massa máxima obtida para os filmes em contacto com a

solução tampão sem enzima foi de apenas 7%, enquanto na presença da enzima a perda de massa máxima atingiu os 12.5%, no final dos ensaios.

Globalmente o PC20F é potencialmente (bio)degradável. Como termo de comparação, existem trabalhos desenvolvidos neste grupo de investigação, nomeadamente o de *Matos et al.*,³² onde a incorporação na estrutura do PEF de monómero/oligómeros alifáticos, neste caso, o ácido polilático (PLA) permitiu verificar que com o aumento de PLA na estrutura, a perda de massa com o tempo em condições de degradação hidrolítica aumentavam. Este trabalho permite verificar que a estrutura PEF com maior percentagem de PLA teve uma perda de massa a rondar os 5 % passado 28 dias e uma perda de massa de cerca de 15% passado 56 dias, isto permite-nos concluir que o PC20F atingiu um valor próximo do resultado de *Matos et al.* mas em condições de degradação enzimática.

Foram recolhidas imagens de SEM dos filmes de PC20F antes e após degradação com o intuito de se observar as alterações ocorridas na sua superfície e assim confirmar a evidência de degradação e da sua extensão (Figura 36).

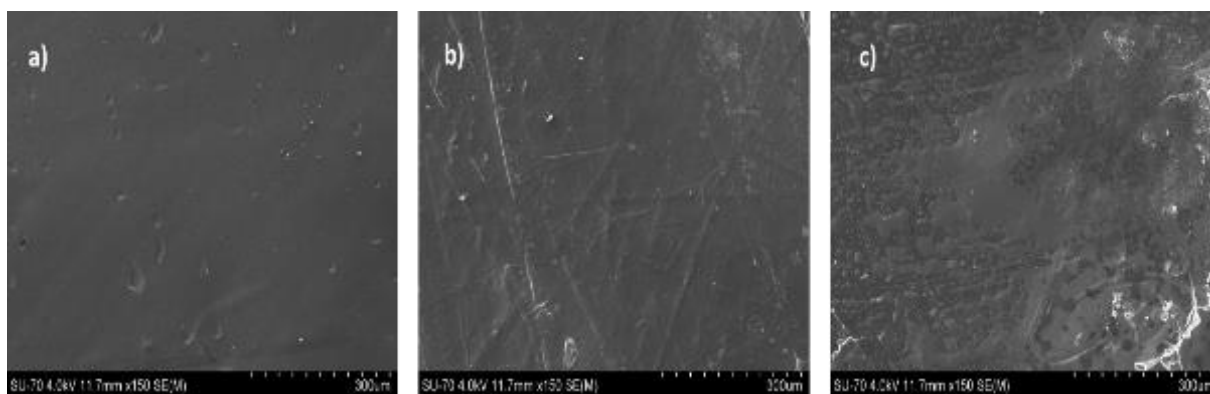


Figura 36 - Imagens de SEM dos filmes do PC20F. a) Filme original, b) Filme sujeito à degradação hidrolítica, c) Filme sujeito à degradação enzimática.

Verifica-se que a superfície do filme original (Figura 36 a)) é homogénea e sem grandes irregularidades. A irregularidade da superfície, indiciadora de degradação aumenta para as amostras sujeitas à degradação hidrolítica

(Figura 36 b)) e sobretudo no filme sujeito à degradação enzimática (Figura 36 c)).

Para se ter uma melhor noção do aspeto dos filmes sujeitos a degradação foi feita uma ampliação (Figura 37).

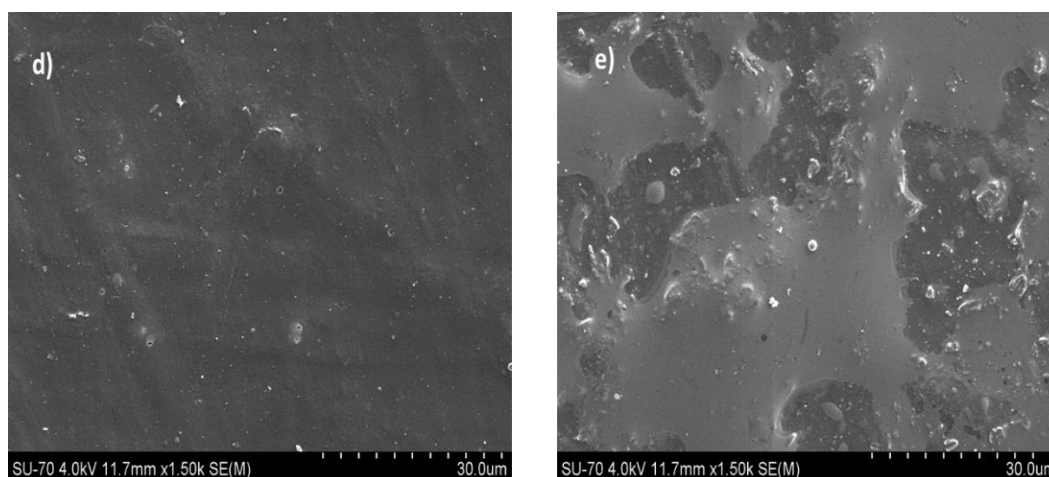


Figura 37 - Imagens de SEM dos filmes do PC20F. d) Filme sujeito à degradação hidrolítica, e) Filme sujeito à degradação enzimática.

Verifica-se claramente que o filme sujeito à degradação enzimática (Figura 37 d)) apresenta uma superfície com mais irregularidades do que no filme sujeito à degradação hidrolítica (Figura 37 e)).

Estes resultados corroboram os obtidos anteriormente para a perda de massa ao longo do tempo nos diferentes testes de degradação (Figura 35).

3.4 Isotérmicas de sorção de água do PC20F com e sem glicerol

O homopoliéster sintetizado é, como descrito anteriormente, um termoplástico hidrofóbico que apresenta propriedades térmicas e termo-mecânicas compatíveis *a priori* com a sua utilização em embalagens plásticas, nomeadamente em embalagens para alimentos. Neste sentido, o estudo das isotérmicas de sorção de água são um parâmetro muito importante,⁹ particularmente tendo-se em consideração que a presença de água influencia a preservação dos alimentos.⁹ Deste modo, neste trabalho foram determinadas as isotérmicas de sorção com a água dos filmes originais de

PC20F (Figura 38). A equação utilizada para determinar o teor de humidade no equilíbrio (X_{eq}) encontra-se na subsecção 2.6.2.

A temperatura usada para realizar as isotérmicas foi cerca de 27 °C, que é uma temperatura próxima da temperatura ambiente.

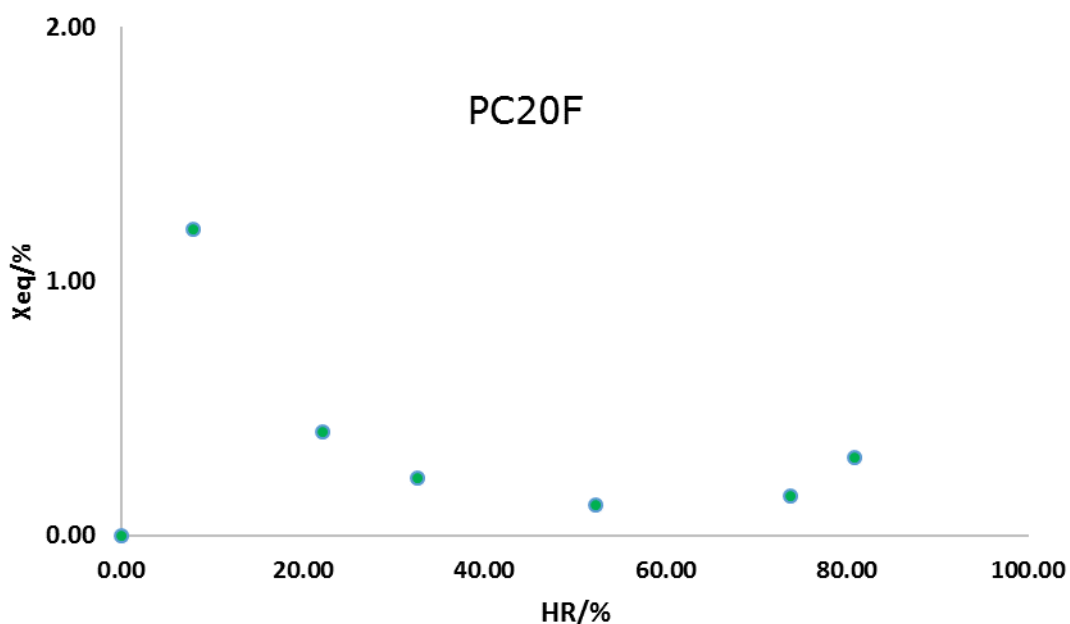


Figura 38 - Sorção de água pelo PC20F em função da humidade relativa do meio a 27 °C.

Analisando os dados experimentais obtidos pode concluir-se que o polímero não sorve água devido, essencialmente, ao seu carácter hidrofóbico. No sentido de previsivelmente melhorar as propriedades mecânicas do novo polímero preparam-se filmes de PC20F aos quais se adicionaram um plastificante utilizado rotineiramente, em concreto adicionou-se 30 % de glicerol (Figura 39). Nesta medida, e como o glicerol poderia alterar o perfil de sorção de água este também foi avaliado para este novo material.

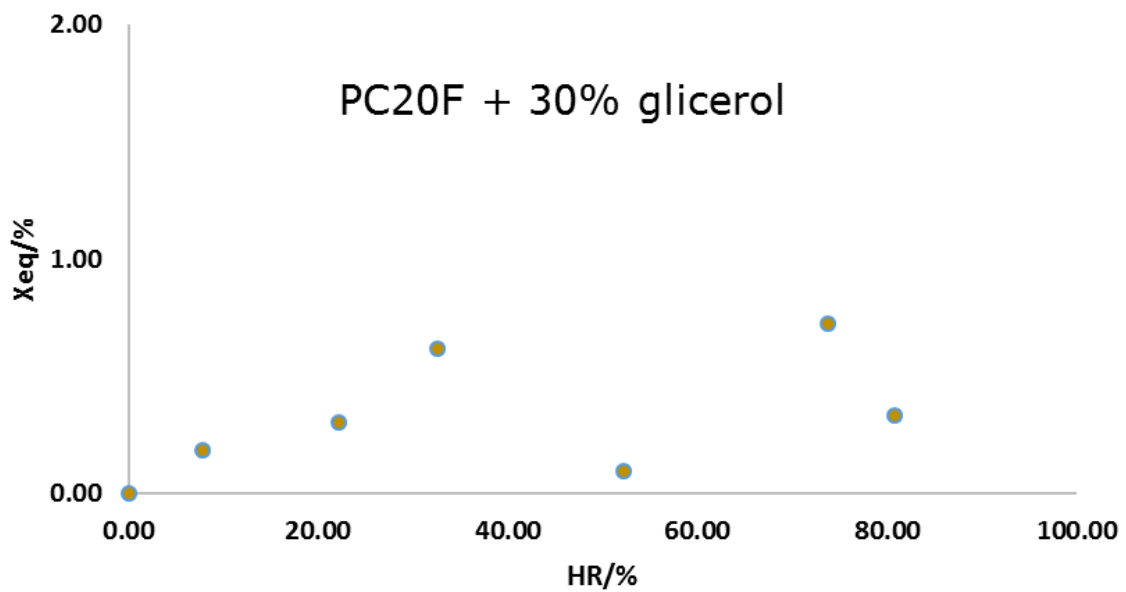


Figura 39 - Sorção de água pelo PC20F+30 % de glicerol em função da humidade relativa do meio a 27 °C.

Observa-se que o PC20F plastificado com 30% de glicerol apresenta o mesmo comportamento, isto é não sorve água. Este facto pode ser facilmente explicado, pois embora o glicerol seja um composto hidrofílico, a quantidade que é adicionada ao polímero não é suficiente para alterar o seu carácter essencialmente hidrofóbico.

Posto isto, prevê-se que o PC20F possa apresentar propriedades de barreira em relação à água promissoras por exemplo para embalagens de alimentos.

4. Conclusões

No âmbito desta dissertação sintetizou-se um novo poliéster, totalmente baseado em monómeros de fontes renováveis, o poli(2,5-furanodicarboxilato de icosileno). Este polímero foi isolado com 44 % de rendimento, massa molecular média ponderal de 43700 g/mol e um índice de polidispersão igual a 1.4.

O PC20F foi caracterizado em detalhe, quer ao nível estrutural, quer quanto às suas propriedades térmicas e termo-mecânicas. Destas análises pode concluir-se que o produto obtido é um homopoliéster que exhibe carácter semi-cristalino apresentando uma temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão de respetivamente ~ 7 e ~ 106 °C. Para além disso, demonstra elevada estabilidade térmica, sendo estável até à temperatura de aproximadamente ~ 355 °C, que em comparação com poliésteres semelhantes é um valor mais elevado. Para além destas propriedades, o PC20F é hidrofóbico.

Em termos de (bio)degradação, o material demonstra ter uma perda de massa de ~ 7 % em contacto com uma solução tampão de fosfato (degradação hidrolítica) e uma perda de massa de ~ 12.5 % em contacto com a solução tampão de fosfato e enzima pancreática suína (degradação enzimática), após aproximadamente 60 dias.

Quanto ao estudo das isotérmicas de sorção é de salientar que o PC20F não sorve água, mesmo quando misturado com 30% de glicerol, o que está plausivelmente associado ao seu carácter hidrofóbico.

Por fim, é de notar que este novo homopoliéster exhibe, no que concerne às propriedades estudadas, um enorme potencial para ser usado como um termoplástico em embalagens alimentares biodegradáveis.

5. Referências bibliográficas

1. Belgacem MN, Gandini A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources.*, Eds Elsevier, Amsterdam, 2008.
2. Galambos L, Hikino T, Zamagni V. *The Global Chemical Industry in the Age of the Petrochemical Revolution.* Cambridge University Press; 2007.
3. Lovins A, Datta EK, Bustnes O-E, Koomey J, Glasgow N. *Winning the Oil Endgame: Innovation for Profits, Jobs, and Security.*; 2005.
4. Vilela C, Sousa AF, Fonseca AC, et al. The quest for sustainable polyesters—insights into the future. *Polym. Chem.* 2014, 213, 2220-2227.
5. Van Wyk JPH. Biowaste as a resource for bioproduct development. *Environ. Earth Sci.* 2011, 19, 875-883.
6. Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, et al. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science (80-)*. 2006, 311, 484-489.
7. Kamm B, Gruber PR, Kamm M. *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions, Volume 1.*; 2006.
8. Beckham GT, Johnson CW, Karp EM, Salvachúa D, Vardon DR. Opportunities and challenges in biological lignin valorization. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2016. 42, 40-53.
9. Raj B, Raj AE, Kumar KR, Siddaramaiah. Moisture-sorption characteristics of starch/low-density polyethylene films. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 84, 1193-1202
10. BASF PlasticsPortal - Biodegradable polymers - ecoflex®. Available at: http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/portal/show/content/products/biodegradable_plastics/ecoflex. Consultado em: 18/10/2016.
11. Kamm B, Kamm M. Principles of biorefineries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004. 64, 45-137.
12. http://www.apren.pt/fotos/editor2/jose_ricardo_rodrigues_apren.pdf. Consultado em: 10/05/2016.
13. Pandey A, Hofer R, Larroche C, Taherzadeh M, Nampoothiri KM. *Industrial Biorefineries and White Biotechnology.*; 2015.
14. Demirbaş A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Convers. Manag.* 2001. 42, 1357-1378.
15. Bicker M, Hirth J, Vogel H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. *Green Chem.* 2003. 5, 280-284.
16. Kawaguchi H, Hasunuma T, Ogino C, Kondo A. Bioprocessing of bio-based chemicals produced from lignocellulosic feedstocks. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2016. 42, 30-39.
17. Fernando S, Adhikari S, Chandrapal C, Murali N. Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction. *Energy & Fuels* 2006. 20, 1727-1737.
18. Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.* 2007. 107, 502-2411.
19. Bozell JJ. Feedstocks for the Future - Biorefinery Production of Chemicals from Renewable Carbon. *CLEAN - Soil, Air, Water* 2008. 36, 641-647.
20. Gandini A. Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress. *Polym. Chem.* 2010. 1, 245-251.
21. Lewkowski J. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethyl-furfural

- and its derivatives. *Arkivoc* 2005. 2001, 17-54.
22. Putten R Van, Waal JC Van Der, Jong E De, Rasrendra CB, Heeres HJ, Vries JG De. Hydroxymethylfurfural , A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. 2013. 113, 1494-1597.
 23. Papageorgiou GZ, Papageorgiou DG, Terzopoulou Z, Bikiaris DN. Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties. *Eur. Polym. J.* 2016, 83, 202-229.
 24. Zia KM, Noreen A, Zuber M, Tabasum S, Mujahid M. Recent developments and future prospects on bio-based polyesters derived from renewable resources: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2015. 82, 1028-1040.
 25. R. Fittig and H. Heinzelman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1876, 9 1198.
 26. O. Sohst and B. Tollens, *Liebigs Ann.*, 1888, 245 1.
 27. Sousa AF, Vilela C, Fonseca AC, et al. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency. *Polym. Chem.* 2015. 6, 5961-5983.
 28. Lilga MA, Hallen RT, Gray M. Production of Oxidized Derivatives of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). *Top. Catal.* 2010. 53, 1264-1269.
 29. Gandini A, Silvestre AJD, Neto CP, Sousa AF, Gomes M. The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): An alternative material based on renewable resources. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2009. 47, 295-298.
 30. J. G. N. Drewitt and J. Lincocln. 1946.
 31. Papageorgiou GZ, Tsanaktsis V, Bikiaris DN. Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. 16, 58-7946.
 32. Matos M, Sousa AF, Fonseca AC, Freire CSR, Coelho JFJ, Silvestre AJD. A new generation of furanic copolyesters with enhanced degradability: Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)-co-poly(lactic acid) copolyesters. *Macromol. Chem. Phys.* 2014. 215, 2175-2184.
 33. Moore JA, Kelly JE. Polyesters Derived from Furan and Tetrahydrofuran Nuclei. *Macromolecules* 1978. 11, 568-573.
 34. Moore JA, Kelly JE. Polymerization of furandicarbonyl chloride with bisphenol A poly(2,5-furandiylcarbonyloxy-1,4-phenylenedimethylmethylene-1,4-phenyleneoxycarbonyl). *Polymer (Guildf)*. 1979. 20, 267-628.
 35. Vilela C, Silvestre AJD, Meier MAR. Plant Oil-Based Long-Chain C₂₆ Monomers and Their Polymers. *Macromol. Chem. Phys.* 2012. 213, 2220-2227.
 36. Pang K, Kotek R, Tonelli A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Prog. Polym. Sci.* 2006. 31, 1009-1037.
 37. Tsanaktsis V, Papageorgiou GZ, Bikiaris DN. A facile method to synthesize high-molecular-weight biobased polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and long-chain diols. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2015. 53, 2617-2632.
 38. Jiang M, Liu Q, Zhang Q, Ye C, Zhou G. A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2012. 50, 1026-1036.
 39. Tsanaktsis V, Terzopoulou Z, Nerantzaki M, Papageorgiou GZ, Bikiaris DN. New poly(pentylene furanoate) and poly(heptylene furanoate) sustainable polyesters from diols with odd methylene groups. *Mater. Lett.* 2016. 178, 64-67.

40. Gomes M, Gandini A, Silvestre AJD, Reis B. Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2011. 49, 3759-3768.
41. Thiyagarajan S, Vogelzang W, J. I. Knoop R, et al. Biobased furandicarboxylic acids (FDCAs): effects of isomeric substitution on polyester synthesis and properties. *Green Chem.* 2014. 16, 1957-1966.
42. Zhu J, Cai J, Xie W, et al. Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a Biobased Alternative to PBT: Synthesis, Physical Properties, and Crystal Structure. *Macromolecules* 2013. 46, 796-804.
43. Fehrenbacher U, Grosshardt O, Kowollik K, Tübke B, Dingenouts N, Wilhelm M. Synthese und Charakterisierung von Polyestern und Polyamiden auf der Basis von Furan-2,5-dicarbonsäure. *Chemie Ing. Tech.* 2009. 81, 1829-1835.
44. Terzopoulou Z, Tsanaktsis V, Nerantzaki M, et al. Thermal degradation of biobased polyesters: Kinetics and decomposition mechanism of polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and long-chain aliphatic diols. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2016. 117, 162-175.
45. Sharma SK, Mudhoo A, Clark JH. *A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis, Degradation and Applications.* Royal Society of Chemistry; 2011.
46. Mecking S. Nature or petrochemistry?-biologically degradable materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2004. 43, 85-1078.
47. Edlund U, Albertsson A-C. Polyesters based on diacid monomers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2003. 55, 585-609.
48. Staudt PB, Kechinski CP, Tessaro IC, Marczak LDF, de P. Soares R, Cardozo NSM. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. *J. Food Eng.* 2013. 114, 139-145.
49. Seader JD, Henley EJ. *Separation Process Principles.* Wiley; 2006.
50. Rao MA, Rizvi SSH, Datta AK, Ahmed J. *Engineering Properties of Foods, Fourth Edition.* Taylor and Francis; 2014.
51. Nollet LML. *Handbook of Food Analysis.* Marcel Dekker; 2004.
52. Dechow FJ. *Separation and Purification Techniques in Biotechnology.* Noyes Publications; 1989.
53. Figueiredo JL, Ribeiro FR, Lemos F, Orfão JJM, Fundação Calouste Gulbenkian.. Serviço de Educação (Lisboa P. *Catálise Heterogénea.* Fundação Calouste Gulbenkian. Serviço de Educação; 1989.
54. Andrade RD, Lemus R, Perez CE. Models of Sorption Isotherms for Food: Uses and Limitations. *Vitae-Revista La Fac. Quim. Farm.* 2011. 18, 324-333.
55. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938. 60, 309-319.
56. Smith, S. E. *J Am Chem Soc* 1947, 69 646.
57. Halsey, G. *J Chem Phys* 1948, 16 931.
58. Caurie, M. *J Food Technol* 1970, 5 301.
59. Bradley, R. S. *J Chem Soc* 1936 1467.
60. Oswin, C. R. *J Chem Ind* 1946, 64 419.
61. Greenspan L. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand. -A. Phys ics Chem.* 1976.
62. Coates J, Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd;

- 2006.
63. Silverstein RM (Robert M, Webster FX, Kiemle DJ). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons; 2005.
 64. Kricheldorf HR. *Polycondensation : History and New Results*.
 65. Trzaskowski J, Quinzler D, Bährle C, Mecking S. Aliphatic Long-Chain C20 Polyesters from Olefin Metathesis. *Macromol. Rapid Commun.* 2011. 32, 1352-1356.
 66. Yuan Y, Lee TR. Contact Angle and Wetting Properties. In: Springer Berlin Heidelberg; 2013.
 67. Mittal KL. *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion. Volume Two*.