

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE POLI(ÉSTERES-URETANAS) À BASE DE
POLIÓIS DE POLI(HIDROXIBUTIRATO) E
POLI(CAPROLACTONA)**

Sabrina de Sousa Alves

Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

**Campinas-SP
Maio de 2008**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

AL87s	<p>Alves, Sabrina de Sousa. Síntese de poli (ésteres-uretanos) à base de polióis de poli (hidroxibutirato) e poli (caprolactona) / Sabrina de Sousa Alves. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.</p> <p style="text-align: center;">Orientadora: Maria Isabel Felisberti.</p> <p style="text-align: center;">Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. PHB. 2. PCL. 3. Poli (ésteres-uretanos). I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Synthesis of poly(ester-urethanes) from poly(hydroxybutyrate) and poly(caprolactone) diols

Palavras-chaves em inglês: PHB, PCL, Poly (ester-urethanes)

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (orientadora), Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP), Dr. Antônio Carlos Quental (Suzano Petroquímica)

Data de defesa: 20/05/2008

Dedico este trabalho aos meus pais que me educaram e sempre apoiaram incondicionalmente a minha formação profissional.

AGRADECIMENTOS

À Bel, por tudo que me ensinou e orientou durante os anos de permanência no GPPol.

À Ciça, à Ju e ao Eduardo, por toda ajuda e troca de idéias durante este projeto.

Aos técnicos que me ajudaram na realização das análises: Fabi, Diva, Ricardo, Sônia, Tiago e Márcia.

Aos amigos do laboratório, pela convivência, apoio, amizade, risadas e cafés.

A todos os professores que tive, pela formação que me proporcionaram.

Ao meu amado, Dudu, por todo amor e compreensão.

À Metrohm Pensalab, principalmente à Marisol, por ter permitido que eu concluísse este trabalho.

Às minhas amigas da república “Um dia a casa cai”, pela amizade e apoio.

À Bina e à Tati, pela amizade e o carinho de sempre.

RESUMO

Materiais poliméricos com propriedades como biodegradabilidade e biocompatibilidade, como o poli(hidroxibutirato) (PHB) e a poli(caprolactona), vêm sendo amplamente estudados para aplicações com alto valor agregado, como a área biomédica.

A síntese de poliuretanas contendo blocos de PHB e PCL visa a obtenção de um material que mantenha as características de biodegradabilidade e biocompatibilidade e que possua propriedades mecânicas diferentes dos materiais de partida, o que viabiliza um aumento na gama de aplicações destes polímeros.

Neste trabalho, polióis de PHB e PCL com massa molar inferior a 6000 g mol^{-1} foram obtidos através de reações de glicólise. Diferentes rotas e condições experimentais, utilizando diferentes solventes, catalisadores, tempo e temperatura, foram testadas para esta reação. A caracterização destes oligômeros foi feita através de análise de RMN ^1H e ^{13}C , DSC, TGA, índice de hidroxila e GPC. Na segunda etapa do trabalho, foram realizadas reações dos oligômeros obtidos com hexametileno diisocianato (HDI), um isocianato de cadeia linear de baixo poder carcinogênico. As estruturas químicas das poliuretanas obtidas nesta reação foram caracterizadas por FTIR e RMN ^1H e ^{13}C , as propriedades térmicas caracterizadas por DSC, TGA e DMA, físicas através de GPC e teste de solubilidade para verificar existência de reticulação.

ABSTRACT

The synthesis of polyurethanes containing PHB and PCL blocks aims to obtain materials with controlled mechanical properties maintain biodegradable and biocompatible polymers such as poly(hidroxybutyrate) (PHB) and poly(caprolactone) (PCL) have been largely studied. The synthesis of polyurethanes containing blocks of PHB and PCL aims to obtain materials with controlled mechanical properties maintaing the biodegradability and biocompatibility. In this work, polyols of PHB and PCL with molar weight less than 6000 g mol^{-1} were obtained from glicolise reactions with ethylene glycol. The polyols were characterized by RMN ^1H and ^{13}C , DSC, TGA, hydroxyl index and GPC. Diferent routes and experimental conditions, using diferent solvents, catalysts, time and temperature were tested. In a second step of this research reactions between the polyols and hexamethylene diisocyanate (HDI), an alifatic isocyanate with low carcinogenic toxicity were conduced in order to obtin polyurethanes. The chemical structure of polyurethanes obtained was characterized by FTIR and RMN ^1H and ^{13}C , thermal properties were characterized by DSC, TGA and DMA em physical properties by GPC and solubility test.

Data de nascimento: 18/06/82
Estado civil: solteira
Endereço: Rua Dr. Shigeo Mori, 1550 – Cidade Universitária I
Campinas, SP – CEP: 13083-765
Telefone: (19) 8126-1641
e-mail: sla@terra.com.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- ☞ CURSO SUPERIOR – *UNICAMP* – *Universidade Estadual de Campinas*. Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas, concluído em dezembro de 2004.
- ☞ SEGUNDO GRAU – *ETFPEL (Atual CEFET-RS)*. Ensino Técnico em Química, concluído em janeiro de 2001.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

- Desde Julho/2007 – Metrohm Pensalab Instrumentação Analítica. Especialista em vendas técnicas e consultivas na área de soluções analíticas para laboratório de análises químicas.
- Março/2001 a Novembro/2004 – All Química Consultoria Júnior. Diretora de Projetos. Atividades: negociação, elaboração de orçamentos, gerenciamento de equipes, pós-venda.

ATIVIDADES EXTRACURRICULARES

- Março a Julho/2006 – Participação no Programa de Estágio Docente da UNICAMP (PED), ministrando aulas de exercícios da disciplina de Introdução à Espectroscopias em Análise de Medicamentos para o terceiro ano do curso de Farmácia.
- Agosto/2004 a Abril/2005 – GPPol – Grupo de Pesquisa em Polímeros. Iniciação Científica com projeto na área de caracterização de blendas de polietilenos com compósito de polietileno de baixa densidade e alumínio proveniente da reciclagem de embalagens multicamadas. – FAPESP Proc. Nº. 03/04112-6.

▪ ÍNDICE

ABREVIACÕES.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
I – INTRODUÇÃO.....	1
I.1 – PHB.....	1
I.1.1 – PROPRIEDADES.....	1
I.1.2 – BIODEGRADAÇÃO E BIOCOMPATIBILIDADE.....	3
I.1.3 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA.....	6
I.1.4 – APLICAÇÕES.....	9
I.1.5 – MODIFICAÇÕES DO PHB.....	10
I.2 – PCL.....	11
I.2.1 – PROPRIEDADES.....	11
I.2.2 – BIODEGRADAÇÃO E BIOCOMPATIBILIDADE.....	12
I.2.3 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA.....	13
I.2.4 – APLICAÇÕES.....	14
I.2.5 – MODIFICAÇÕES DA PCL.....	14
I.3 – MATERIAIS DE PHB E PCL.....	15
I.3.1 – COPOLÍMEROS DE PHB E PCL.....	15
I.3.2 – POLIURETANAS DE PHB E PCL.....	16
II – OBJETIVOS.....	18
III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	19
III.1 – MATERIAIS.....	19
III.2 – SÍNTESE DOS POLIÓIS POLIÉSTERES DE PHB E PCL...	19
III.2.1 – GLICÓLISE DO PHB.....	20
III.2.1.1 – COM CATALISADOR ACETATO DE ZINCO.....	20
III.2.1.2 – COM CATALISADOR DIBUTIL DIACETATO DE	

ESTANHO.....	20
III.2.2 – GLICÓLISE DA PCL.....	21
III.2.2.1 – COM CATALISADOR ACETATO DE ZINCO.....	21
III.2.2.2 – COM CATALISADOR ÓXIDO DE DIBUTIL	
ESTANHO.....	21
III.2.3 – PURIFICAÇÃO DOS PRODUTOS.....	22
III.4 – SÍNTESE DE POLIURETANAS.....	23
III.4.1 – POLIURETANAS À BASE DE PCLDIOL: PUPCL.....	23
III.4.2 – POLIURETANAS À BASE DE PHBDIOL: PUPHB.....	23
III.4.3 – POLIURETANAS À BASE DA MISTURA DE	
PHBDIOL E PCLDIOL: PUPHBCL.....	24
III.5 – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.....	24
III.5.1 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ¹ H	
e ¹³ C).....	24
III.5.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO	
DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	25
III.5.3 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	
(DSC).....	25
III.5.4 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	25
III.5.5 – ÍNDICE DE HIDROXILA (I _{OH}).....	26
III.5.6 – CROMATOGRAFIA POR PERMEACÃO EM GEL	
(GPC).....	26
III.5.7 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	27
III.5.8 – TESTE DE SOLUBILIDADE.....	27
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
IV.1 – GLICÓLISE DO PHB.....	29

IV.1.1 – GLICÓLISE DO PHB UTILIZANDO ACETATO DE ZINCO COMO CATALISADOR.....	36
IV.1.2 – GLICÓLISE DO PHB UTILIZANDO DIACETATO DIBUTIL ESTANHO COMO CATALISADOR E DIGLIMA COMO SOLVENTE.....	39
IV.2 – GLICÓLISE DA PCL.....	42
IV.2.1 – ESTUDO DA EFICIÊNCIA DAS REAÇÕES DE GLICÓLISE E EFEITO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DO MATERIAL.....	48
IV.2.1.1 – GLICÓLISE DA PCL UTILIZANDO ACETATO DE ZINCO COMO CATALISADOR.....	48
IV.2.1.2 – GLICÓLISE DA PCL UTILIZANDO ÓXIDO DE DIBUTIL ESTANHO COMO CATALISADOR.....	52
IV.3 – POLIURETANAS.....	55
IV.3.1 - ANÁLISE DE RMN ¹ H DOS DIÓIS DE PHB E PCL E POLIURETANAS.....	57
IV.3.2 – ANÁLISE DE FTIR DAS POLIURETANAS.....	61
IV.3.3 – TESTE DE SOLUBILIDADE.....	62
IV.3.4 – ANÁLISE DE GPC DAS POLIURETANAS.....	64
IV.3.5 – ANÁLISE DE DSC DAS POLIURETANAS.....	65
IV.4 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	67
IV.5 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	70
V – CONCLUSÃO.....	73
VI – BIBLIOGRAFIA.....	74
VII – ANEXO A.....	80

ABREVIACÕES

aPHB – PHB atático	PHA – poli(hidroxicanoatos)
CHCl₃ – clorofórmio	PHB – poli(hidroxiacetato)
DMA – do inglês, Análise Dinâmica-Mecânica	PHBdiol – poli(hidroxiacetato) diol
DMF – dimetilformamida	PHBV – poli(hidroxiacetato-co-hidroxiacetoacetato)
DSC – do inglês, Calorimetria Diferencial de Varredura	PHBHx – poli(hidroxiacetato-co-hidroxiacetato)
E' – módulo de armazenamento	P(6-HH) – poli(6-hidroxiacetato)
E'' – módulo de perda	PU – poliuretano
EG – etileno glicol	PUPCL – poliuretano de PCL
FTIR – do inglês, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	PUPHB – poliuretano de PHB
GPC – do inglês, Cromatografia por Permeação em Gel	PUPHBCL – poliuretano de PHB e PCL
HDI – hexametileno diisocianato	RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
ΔH_f – entalpia de fusão	RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
i-PP – polipropileno isotático	T_f – temperatura de fusão
I_{OH} – Índice de hidroxila	T_g – temperatura de transição vítrea
M_n – massa molar média numérica	TGA – do inglês, Análise Termogravimétrica
M_w – massa molar média ponderada	THF – tetrahidrofurano
PCL – poli(caprolactona)	
PCLdiol – poli(hidroxiacetato) diol	
PEG – poli(etileno glicol)	

ÍNDICE DE TABELAS:

Tabela 1:	Legenda dos produtos e condições experimentais.....	22
Tabela 2:	Deslocamentos químicos dos principais sinais nos espectros de RMN ^1H do PHB e produtos das reações com etileno glicol e atribuições.....	33
Tabela 3:	Deslocamentos químicos dos principais sinais obtidos nos espectros de RMN ^{13}C do PHB e produtos das reações em etileno glicol e atribuições.....	35
Tabela 4:	Temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), obtidas a partir das curvas de DSC para o PHB e seus produtos da glicólise apresentadas nas Figuras 7 e 8.....	41
Tabela 5:	Deslocamentos químicos dos principais sinais obtidos nos espectros de RMN ^1H da PCL e produtos das reações e atribuições.....	45
Tabela 6:	Deslocamentos químicos dos principais sinais obtidos nos espectros de RMN ^{13}C da PCL e produtos das reações e atribuições.....	47
Tabela 7:	Dados obtidos através de análise de GPC dos produtos da glicólise da PCL.....	49
Tabela 8:	Dados obtidos através das curvas de DSC para o PCL e seus produtos da glicólise.....	52
Tabela 9:	Dados obtidos através de análise de I_{OH} e GPC dos produtos da glicólise da PCL.....	53
Tabela 10:	Massas molares médias obtidas por GPC dos oligômeros	

	utilizados na preparação das poliuretanas.....	56
Tabela 11:	Atribuição dos sinais dos espectros de RMN ¹ H do PHBdiol, PUPHB, PCLdiol, PUPCLc, PUPCLsc e PUPHBCL segundo legenda da Figura 3.....	59
Tabela 12:	Solubilidade dos produtos de glicólise e poliuretanas obtidas	63
Tabela 13:	Dados obtidos através de análise de GPC das PUs sintetizadas.....	64
Tabela 14:	Temperaturas de transição vítrea (T _g), fusão (T _f) e entalpia de fusão (ΔH _f) para os dióis e poliuretanas obtidas a partir deles.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura molecular geral dos PHAs. $m = 1, 2$ ou 3 , sendo mais comum $m = 1$	1
Figura 2:	Mecanismo de β -eliminação e produtos gerados da degradação térmica do PHB.....	8
Figura 3:	Estruturas químicas dos reagentes utilizados e possíveis produtos.....	28
Figura 4:	Reação do poli(hidroxibutirato) com etileno glicol.....	29
Figura 5:	Espectros de RMN ^1H para: PHB, PHBdiol produto da reação conduzida em etileno glicol e PHBdiol produto de reação conduzida em diglima.....	30
Figura 6:	Espectro de RMN ^{13}C do PHB e seus produtos de glicólise em etileno glicol para 1 e 2h de reação.....	34
Figura 7:	Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento, à taxa de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, de produtos de reação de glicólise do PHB em: a) clorofórmio e clorobenzeno e b) etileno glicol.....	37
Figura 8:	Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ dos produtos de reação de glicólise do PHB em diglima.....	40
Figura 9:	Reação da policaprolactona com etileno glicol.....	42
Figura 10:	Reação da PCL com PCLdiol, produzindo PCL-EG-PCL.....	43
Figura 11:	Espectros de RMN ^1H para: a) PCL; b) PCLdiol 1h e c) PCLdiol 2h.....	44

Figura 12:	Espectro de RMN ^{13}C do PCL e seus produtos de glicólise.....	46
Figura 13:	Curvas de DSC obtidas para PCL e seus produtos de glicólise do: a) 2º aquecimento e b) resfriamento, ambos a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	51
Figura 14:	Resultado de massa molar dos produtos de glicólise da PCL. a) Massa molar média numérica obtida por índice de hidroxila em função do tempo de reação; b) Massa molar ponderada obtida por GPC em função do tempo de reação de acordo com a legenda: () cadeias com maior massa molar e (•) cadeias com menor massa molar.....	54
Figura 15:	Reação de obtenção da PUPHBCL.....	56
Figura 16:	Espectros de RMN ^1H obtidos do: a) PHBdiol diglima e PUPHB; b) PCLdiol, PUPCLc e PUPCLsc.....	58
Figura 17:	Espectros de RMN ^1H obtidos do PUPHB, PUPCLc e PUPHBCL.....	60
Figura 18:	Espectros de FTIR obtidos para PUPHB, PUPCLc, PUPCLr e PUPHBCL, em destaque região do grupo uretânico.....	61
Figura 19:	Reação de reticulação de poliuretanas.....	62
Figura 20:	Curvas referentes ao 2º aquecimento de DSC a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para: a) PCLdiol, PUPCLr, PUPCLc e PUPCLsc; b) PHBdiol e PUPHB; c) PCLdiol, PHBdiol e PUPHBCL.....	65
Figura 21:	Módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') em função da temperatura para PUPCLc e PUPCLr.....	68
Figura 22:	Módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') em função	

	da temperatura para PUPCLc, PUPHBCL e PUPHB.....	69
Figura 23:	Curvas termogravimétricas em atmosfera de argônio dos materiais precursores e produtos sintetizados. a) curva de perda de massa e b) primeira derivada das curvas.....	71

I – INTRODUÇÃO

I.1 – PHB

I.1.1 – PROPRIEDADES

Poli[(R)-3-hidroxicanoatos] (PHAs) são poliésteres biodegradáveis de alta massa molar produzidos por uma grande variedade de organismos procarióticos. Dependendo dos substratos e organismos utilizados na produção, há variação no número de carbonos da cadeia principal do monômero e também da cadeia lateral (R) que pode variar de um grupo metila a estruturas funcionais contendo insaturações, halogênios, ou grupos cianeto e epóxi. [1]

A Figura 1 mostra a estrutura dos PHAs.

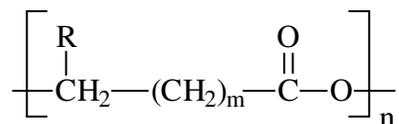


Figura 1: Estrutura molecular geral dos PHAs. $m = 1, 2$ ou 3 , sendo mais comum $m = 1$.

Os PHAs são obtidos por processo fermentativo de microorganismos e servem como depósito intracelular de carbono e energia, sendo acumulado em grânulos no citoplasma de bactérias.[2-4] Em geral, a sua produção ocorre em dois passos. O primeiro consiste no crescimento microbiano na presença dos elementos necessários (C,N,P), enquanto em um segundo instante as células crescem sob condições limitantes e em excesso de substrato de carbono.[1,2,4]

Apesar de aproximadamente 150 diferentes ácidos hidroxicanoicos terem sido identificados como constituintes de poliésteres de origem bacteriana,[5] apenas três tipos de PHAs foram produzidos em larga escala

para exploração comercial, que são o poli(hidroxibutirato) (PHB), poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) e o poli(hidroxibutirato-co-hidroxihexanoato) (PHBHx).[1]

Uma alternativa para a produção de PHB e seus copolímeros é a produção integrada de polímero e álcool, visto que ele é obtido como subproduto da fermentação do açúcar de cana para a produção de etanol utilizando bactérias como *Ralstonia eutropha* ou *Bhurkolderia SP* em usinas sucroalcooleiras. Neste caso, a fonte de substrato para a produção é de baixo custo, tornando sua produção mais viável. [4]

O polímero mais conhecido da família dos PHAs é o PHB [6], um poliéster linear saturado, biodegradável, candidato em potencial para a redução da poluição causada pelo rejeito de polímeros sintéticos pós-uso[7] e para a aplicação em áreas tais como a agricultura e a médica. Dependendo da massa molar, o PHB se comporta como um termoplástico convencional. [7,8] O PHB com massa molar média ponderada de $281.000 \text{ gmol}^{-1}$ e polidispersidade de 2,3 possui temperatura de transição vítrea em torno de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de fusão em torno de $180 \text{ }^\circ\text{C}$. [9,10]

O PHB obtido bioquimicamente por reações intracelulares nos microorganismos é 100% isotático, apresentando alta cristalinidade (em torno de 70%). [8,10] Suas propriedades são semelhantes às do polipropileno isotático (i-PP), porém é um material mais duro e quebradiço que o i-PP, apresentando baixa resistência ao impacto, características estas que limitam a sua aplicação. [4,7,11]

O PHB sintetizado quimicamente é um tópico importante para a ciência de polímeros. Hori et al. obtiveram o poli([R]-3-hidroxibutirato) ([R]-PHB) a partir da polimerização por abertura de anel da [R]- β -butirolactona ([R]- β BL), com retenção da configuração e com baixa racemização. A manutenção da

estereoseletividade na polimerização da [R]- β -butirolactona depende da localização da ligação envolvida na abertura do anel. A clivagem da ligação entre o oxigênio e a carbonila conduz à produção de [R]-PHB, enquanto a abertura do anel através da clivagem da ligação entre o oxigênio e o carbono β conduz à produção de [S]-PHB e [RS]PHB. Diferentes catalisadores levam a diferentes sítios preferenciais para a clivagem de ligação na abertura de anel da [R]- β -butirolactona.[12] A polimerização do monômero racêmico ([RS]- β BL) resulta [RS]-PHB, um polímero atático ou altamente sindiotático.[12,13] Diferentemente do PHB natural opticamente ativo ([R]-PHB), o [RS]-PHB apresenta características elastoméricas devido à sua baixa cristalinidade.[13]

I.1.2 – BIODEGRADAÇÃO E BIOCAMPATIBILIDADE

A biodegradabilidade de um material polimérico refere-se ao potencial do polímero de ser degradado por um agente biológico. A biodegradação ocorre em certas condições, em um determinado tempo, com resultados mensuráveis. [1]

Biodegradação é um processo natural no qual compostos orgânicos são convertidos em moléculas mais simples, mineralizados e redistribuídos aos ciclos elementares da natureza, tais como o de carbono, de enxofre e de nitrogênio. Pode ocorrer por ataques de fungos, bactérias e suas enzimas, sendo que a decomposição por bactérias ocorre tanto aerobicamente quanto anaerobicamente, enquanto a decomposição por fungos ocorre somente aerobicamente. [1,10]

O PHB é degradado no meio ambiente através de enzimas PHB depolimerases provenientes de diversas bactérias. A PHB depolimerase

hidrolisa o PHB formando oligômeros hidrossolúveis que podem posteriormente ser absorvidos pelas bactérias como fonte de energia. A hidrólise enzimática se inicia na superfície do PHB. [15-17]

Organismos que produzem PHA depolimerase foram isolados de vários meios como solo, lodo ativado, compostagem, água de lago, e água do mar. Suas enzimas PHA depolimerase foram purificadas e suas estruturas e propriedades foram estudadas, tendo sido confirmada a sua eficiência em promover a biodegradabilidade dos PHAs no meio ambiente. Um mecanismo de biodegradação do PHB em meios aquáticos proposto é de que inicialmente a PHB depolimerase hidrolise o PHB, tornando-o um oligômero solúvel em água, e que estes oligômeros sejam incorporados por bactérias para serem utilizados como fonte de energia e na geração de biomassa. [14]

A PHB depolimerase possui dois domínios: o sítio ativo e o domínio ligante, responsável por se fixar no substrato. É a partir da fixação do domínio ligante à fase sólida que a enzima catalisa a hidrólise das ligações ésteres do PHB, tanto em sua fase cristalina, quanto na fase amorfa. [16,18]

A fase amorfa possui maior taxa de degradação devido à maior mobilidade das cadeias. Em virtude disso, quanto mais cristalino o PHB se apresenta, menor a taxa de sua degradação.[15-17]

No solo, a quantidade de fungos, em geral, é maior do que a quantidade de bactérias, sendo os fungos os maiores responsáveis pela decomposição de matéria orgânica neste ambiente. No entanto, enquanto a degradação bacteriológica de poliésteres tem sido amplamente investigada, os aspectos microbiológicos e ambientais da degradação de poliésteres por fungos ainda são obscuros. Até o ano de 2003, mais de 80 tipos de PHA depolimerase extracelular produzidos por organismos eucarióticos e procarióticos foram purificados e caracterizados. A maioria destas enzimas são específicas para

degradação de PHAs formados por monômeros com três a cinco átomos de carbono. [3]

Lenz et. al. estudaram o comportamento de degradação enzimática de oligômeros de PHB por enzimas produzidas por bactérias e fungos e concluiu que oligômeros com mais de duas unidades monoméricas, cíclicos ou lineares, são rapidamente degradados. [20]

Estudos da atividade de degradação em PHB atático (aPHB) indicam que a PHB depolimerase não é capaz de degradar o [R,S]PHB (aPHB) puro, porém, o aPHB é degradado pela enzima quando está na forma de blenda ou copolímero, estando o segundo componente no estado vítreo ou possuindo fase cristalina. Isto se deve ao fato de a enzima necessitar de uma fase vítrea ou cristalina para se fixar ao polímero e então promover o processo de degradação, que ainda nestas condições possui uma taxa maior de degradação na fase amorfa da blenda ou copolímero.[21-23]

A biocompatibilidade é um termo utilizado para definir a interação entre uma determinada substância e o ambiente fisiológico onde essa se encontra. Afirmar que determinado material é biocompatível significa dizer que os efeitos do material no organismo ocorrem de maneira satisfatória. Ou seja, a substância é bem assimilada pelo meio onde está inserida e essa assimilação não gera resíduos tóxicos. [10]

Para a utilização de polímeros para aplicações médicas é desejável que os produtos de degradação do polímero tomem parte de ciclos biológicos. Caso isto não ocorra, a biocompatibilidade pode ser conseguida desde que a concentração de produtos fracamente tóxicos no estado estacionário permaneça abaixo do nível admissível durante todo o tempo de utilização do material. [24]

A busca por polímeros biocompatíveis que apresentem características que permitam a manipulação apropriada para uma dada aplicação e a

minimização da migração deste material para outras regiões que não a de interesse é o principal foco para materiais biomédicos. A aplicação de polímeros requer resposta positiva da aceitação biológica ao material implantado e ausência de interações fisiológicas. [25]

A hidrólise em meio aquoso é a principal via de degradação dos polímeros *in vivo*. Os poliésteres naturais, como os PHAs, apresentam baixa taxa de degradação nestas condições, o que os torna interessantes para aplicações biomédicas. [10]

Testes de degradação através de hidrólise realizada por ensaios *in vitro*, com a utilização de solução tampão de fosfato, mostram que o mecanismo de degradação do PHB e de copolímeros de PHB e PHV se dá por quebra de cadeia aleatória nos grupos éster, não dependendo da cristalinidade do material.[15]

I.1.3 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA

O PHB apresenta diferentes comportamentos de degradação térmica de acordo com seu grau de pureza. Testes feitos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) indicam o início de degradação térmica a partir de 170 °C,[26] com a geração de produtos pouco voláteis. Análise termogravimétrica (TGA) indica temperaturas superiores de degradação, visto que esta técnica detecta perda de massa do material a partir da formação de produtos de degradação voláteis.[27]

Kopinke *et al.* investigaram o comportamento de degradação térmica de PHB puro e com resíduo de biomassa. As análises de TGA indicam que o PHB com impurezas possui temperatura inicial de degradação a 177 °C enquanto o PHB puro inicia sua degradação a 255 °C. Ambos deram origem aos mesmos

produtos de degradação, mudando apenas a proporção entre eles. A proporção de produção de ácido crotônico em relação aos oligômeros é superior para o PHB puro. Porém, não fica esclarecido como estas impurezas afetam a degradação do PHB. [27]

A temperatura de início de degradação do PHB varia de acordo com a taxa de aquecimento do material. Desta forma, os parâmetros tempo e temperatura, devem ser considerados ao se estabelecer as condições ideais para processar ou reagir o PHB, evitando assim, a degradação térmica e mantendo as características originais do PHB.[28]

A degradação térmica do PHB se dá por um mecanismo aleatório, não radicalar, de cisão de cadeias chamado de cis-eliminação ou de rearranjo de McLafferty. Esse mecanismo envolve a formação de um estado de transição cíclico de seis membros, com a formação de ácido crotônico e oligômeros com grupo éster crotônico presente, como mostrado na Figura 2.[27,29,30]

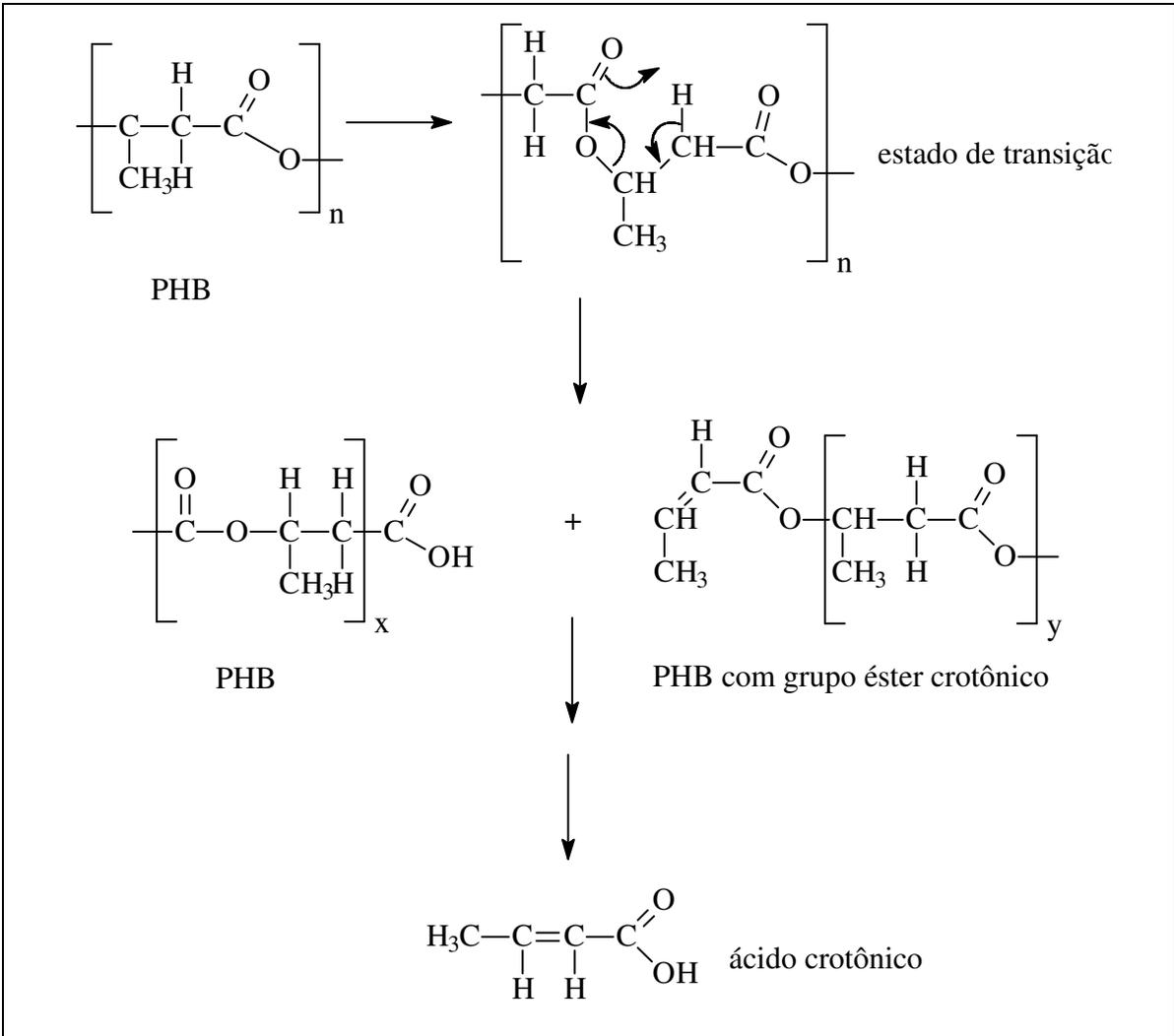


Figura 2: Mecanismo de β -eliminação e produtos gerados da degradação térmica do PHB.

Por este mecanismo observou-se que a degradação térmica do PHB conduz à formação de dímeros ou trímeros em maior proporção do que de oligômeros maiores, gerando um material com alta polidispersidade. [30]

I.1.4 – APLICAÇÕES

Os polihidroxicanoatos podem ser utilizados em aplicações como filmes, embalagens flexíveis, artigos termo-formados, não tecidos, revestimento de papel, síntese de papel, e sistemas de revestimentos. No entanto, o custo de produção dos PHAs é ainda muito alto para aplicação em produtos de baixo valor agregado. Aplicações de alto valor agregado, especialmente aplicações biomédicas e de química fina, são opções mais realistas para os PHAs.[1]

Por ser um material relativamente novo, ainda estão sendo estudadas maneiras de utilizá-lo.

O uso de PHAs na área médica começou com o desenvolvimento de suturas cirúrgicas compostas de polímeros que degradam no corpo humano formando produtos que são reabsorvidos pelo organismo. Outros exemplos de aplicações com estas características são: pinos para transplantes ortopédicos e encapsulamento de medicamentos para liberação controlada de fármacos. [31]

Apesar das poucas aplicações já desenvolvidas, os PHAs têm potencial para uso em aplicações que já utilizam outros biomateriais, como por exemplo:

- a) substituição de tecidos doentes, válvulas e artérias coronárias artificiais, reconstrução dental e lentes intra-oculares;
- b) assistência ou reparação de tecidos, incluindo suturas, fraturas ósseas e reparos de ligamentos e tendões;
- c) substituição total ou parcial de funções de órgãos, como na hemodiálise, oxigenação, bombeamento de sangue (coração artificial), e liberação de insulina;

- d) liberação controlada de drogas ao corpo, tanto para locais pré-determinados, quanto a taxas pré-determinadas.[7,9]

Na agricultura, os PHAs são usados em produtos de liberação de reguladores de crescimento de plantas ou de pesticidas.

Na indústria, pesquisas com o PHB estão centradas em produtos de rápido descarte, como barbeadores, embalagens de cosméticos, copos e talheres descartáveis, sacolas plásticas e laminação em papel para embalagens “longa vida”. [31]

I.1.5 – MODIFICAÇÕES DO PHB

Visto que o PHB isotático é um material quebradiço, devido à sua alta cristalinidade, vêm sendo realizados muitos estudos que objetivam melhorar as suas propriedades para viabilizar e expandir a sua aplicação, mas que mantenham suas características de biodegradabilidade e biocompatibilidade.

Modificações físicas e químicas vêm sendo estudadas para a melhoria das propriedades mecânicas e aumento da aplicabilidade do PHB.

Dentre as modificações físicas, vêm sendo estudados o comportamento térmico e mecânico de PHB com aditivos como nucleantes e plastificantes no processamento e blendas com outros termoplásticos. [10,21,32-39]

Galego et al. estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de poli(hidroxitirato-co-hidroxi valerato)/hidroxiapatita verificando que estes materiais apresentam tensão na compressão de 62 MPa, valor que pode ser comparado com o do osso humano que apresenta 137,8 MPa quando denso e 41,4 MPa quando esponjoso. Este resultado mostrou que estes compósitos apresentam potencial para fins ortopédicos. [25]

Dentre as modificações químicas estão sendo estudadas a diminuição da massa molar de PHAs para uso de oligômeros como plastificantes e a funcionalização de oligômeros para posteriores reações de copolimerização e de produção de poliuretanas. [6,40-53]

I.2 – PCL

I.2.1 – PROPRIEDADES

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL), também chamada de poli(6-hidroxihexanoato) (P(6-HH)), é um poliéster sintético de cadeia linear que é de grande interesse para área de biomateriais devido às suas propriedades mecânicas e sua biocompatibilidade.[24,49]

Industrialmente, seu custo de produção não é muito elevado, uma vez que pode ser obtido por polimerização da ϵ -caprolactona (CL), um monômero relativamente barato, que pode ser obtido pela tradicional reação de oxidação Bayer-Villing a partir de ciclohexanona. [13,54,55] Além disto, duas novas rotas estão sendo desenvolvidas para a produção do monômero. A primeira consiste na polimerização do ácido peroxicarboxílico (como 3-cloroperbenzóico ou ácido peracético) em acetona a 40 °C, e a segunda chamada de “síntese verde”, requer peróxido de hidrogênio como oxidante e zeólita de estanho como catalisador. [55]

A PCL é um polímero passível de processamento através de formas convencionais de transformação de termo-plásticos (extrusão, injeção), bem como pode ser solubilizado em uma grande variedade de solventes orgânicos. Possui baixa temperatura de fusão (55 a 60 °C) e temperatura de transição

vítrea (-60 °C), é hidrofóbico e possui cristalinidade em torno de 50%, [55] além de possuir habilidade de formar blendas miscíveis com uma grande variedade de polímeros. [54]

I.2.2 – BIODEGRADAÇÃO E BIOCAMPATIBILIDADE

A PCL sofre degradação microbiana e enzimática, [55] devido às suas ligações ésteres, passíveis à hidrólise, seguidas de cadeia alifática. No entanto, a taxa de degradação é bastante lenta (de 2 a 3 anos) em relação a outros polímeros biodegradáveis, como o PHB. [54,55]

A degradação da PCL foi estudada em diversos meios como águas de rio, lago e mar, lodo de esgoto, solo, e composto [56-59] indicando que quanto maior a quantidade de microorganismos no meio, maior a taxa de degradação da PCL. Ainda, a degradação da PCL em ambientes aeróbicos é mais rápida do que em ambientes anaeróbicos. Observou-se em ensaios de biodegradação enzimática da PCL que há um aumento do grau de cristalinidade com a diminuição da massa molar ao longo do tempo de degradação, indicando que a taxa de degradação da porção amorfa do polímero é maior que a taxa de degradação da parte cristalina, [59,60] mas que a área superficial inicial do polímero não causa mudança significativa na sua taxa de degradação. [60,61]

Albertson et al. compararam a degradação da PCL em ambientes bióticos e abióticos, observando que a hidrólise química é mais lenta em ambientes abióticos, e que ocorre através de um mecanismo de cisão aleatória ao longo da cadeia, enquanto a hidrólise por microorganismos se dá, preferencialmente, perto das pontas de cadeia. Observaram também que na hidrólise química a mudança de temperatura tem maior influência na taxa de degradação do que o pH. [59]

O fato de a PCL possuir uma taxa de hidrólise química muito baixa costuma ser uma desvantagem para aplicações médicas, exceto para uso na liberação controlada de drogas. [55]

Tsuji e Suzuyoshi estudaram a degradação de filmes de PCL e de PHB em água do mar parada [62] e em movimento[63]. Os resultados apontam que a PCL possui maior taxa de degradação que o PHB na água do mar parada enquanto a tendência contrária é observada em água mar em movimento. Isto se deve ao fato de a dinâmica da água do mar provocar degradação mecânica, causando quebras no PHB no centro e entre seus esferulitos, diminuindo seu grau de cristalinidade, o que aumenta sua taxa de degradação. Enquanto a PCL não sofre influência deste esforço mecânico provocado pela água, isto porque a sua temperatura de transição vítrea é muito baixa ($- 60^{\circ}\text{C}$), o que permite a dissipação da energia mecânica recebida através de movimentos ao longo da cadeia sem provocar ruptura do material.

I.2.3 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA

O estudo da degradação térmica da PCL indica que o início de degradação se dá em torno de 230°C . [64] Como a sua temperatura de degradação térmica é muito superior à sua temperatura de fusão, não há problemas de degradação durante seu processamento.

Dois mecanismos de degradação térmica são propostos para a PCL, um de cisão aleatória de cadeias, produzindo ácido 5-hexanóico, e outro de mecanismo “unzipping” ocorrendo a cisão a partir das pontas de cadeia, produzindo o monômero cíclico da caprolactona. Aparentemente, os dois ocorrem durante a degradação térmica, sendo que o segundo é mais favorecido a temperaturas mais altas.[65]

I.2.4 – APLICAÇÕES

Devido à baixa taxa de degradação, alta permeabilidade a diversas drogas e vacinas e por ser um material atóxico, a PCL foi inicialmente investigada para aplicação no uso em sistemas de liberação controlada de drogas de longa duração no corpo humano. [7,43,54,55]

No início da década de 80, a PCL começou a ser utilizada como veículo de liberação controlada do contraceptivo subcutâneo Copranor[®]. [30] O implante de PCL permite uma taxa constante de liberação do levonorgestrel (um hormônio princípio ativo do medicamento) durante um ano, enquanto não apresenta sinais de degradação. Sua remoção é fácil porque não provoca a formação de cápsula fibrosa. [54]

I.2.5 – MODIFICAÇÕES DA PCL

Modificações físicas e químicas da PCL são estudadas para melhoria de propriedades da PCL visando aplicações específicas. A PCL também é utilizada na modificação de outros materiais, para melhoria de propriedades, principalmente as mecânicas.

Copoliésteres com distribuição de monômeros randômica [37] e em bloco [6,37,39,43,52,66] foram sintetizados. A rota de síntese de copolimerização mais utilizada é a de polimerização in situ da ϵ -caprolactona em segmentos de blocos de outros monômeros. Polióis de PCL com hidroxilas nas posições α e ω e de baixa massa molar tem sido utilizados como segmentos não rígidos de poliuretanas para adesivos e tintas. [55]

I.3 – MATERIAIS DE PHB E PCL

I.3.1 - COPOLÍMEROS DE PHB E PCL

Borkenhagen et al. testaram o desempenho *in vivo* do copolímero obtido pela co-condensação do poli[ácido (R)-3-hidroxi-butírico-co-ácido (R)-3-hidroxi-valérico]-diol (formando o domínio cristalino) com o poli[glicolídeo-co-(ϵ -caprolactona)]-diol (formando o domínio amorfo) como canaleta de orientação de nervos. Os resultados dos testes apontaram que este material oferece vantagens frente a outros polímeros utilizados atualmente para esta finalidade, devido ao seu baixo grau de intumescimento em meio biológico e as suas propriedades elastoméricas. Porém, estudos da sua toxicologia ainda precisam ser realizados. [67]

A copolimerização entre o PHB e a PCL vem sendo estudada empregando-se diferentes rotas sintéticas. Uma delas consiste em reações de transesterificação dos polímeros originais. A transesterificação em diferentes proporções dos polímeros e sob diferentes condições experimentais resulta em materiais com propriedades distintas, consequência das variações das estruturas químicas dos materiais resultantes, que apresentam segmentos de cadeia dos polímeros com diferentes massas molares em diferentes proporções. [49]

Impallomeni et al. prepararam o copolímero P(HB-co-CL) por uma reação de transesterificação entre os homopolímeros PHB e PCL conduzida em solução de tolueno/ dicloroetano (3:1) e catalisadas por ácido 4-tolueno sulfônico monohidratado. Os copolímeros obtidos apresentaram diferentes composições, massas molares médias ponderadas (5.000 a 20.000 g mol^{-1}), distribuição de massa molar entre 1,4 a 1,8 e extensão de transesterificação em

função da composição da mistura reacional inicial e do tempo de reação. Os copolímeros apresentaram distribuição de seqüências de PHB e PCL diferenciadas, sendo que os comprimentos médios dos blocos PHB e PCL, assim como o grau de aleatoriedade, foram determinados por RMN ^{13}C . O comportamento de fusão dos copolímeros mostrou-se altamente dependente de características de copolímeros como composição, massa molar e sua distribuição, etc. Entretanto, as curvas de DSC mostraram um pico referente à fusão do PHB e outros picos entre a fusão do PCL e PHB. Isto mostra que parte do PHB não sofreu quebra de cadeia. [6]

Abe et al. sintetizaram P[(RS)-HB-co-CL] através de copolimerização seqüencial. Primeiro foi obtido o P[(RS)-3HB] atático, pela polimerização por abertura de anel do (RS)- β butirolactona ((RS)- β BL), utilizando como catalisador $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{H}_2\text{O}$ (1/0,6) em solução em 1,2-dicloroetano. A reação se deu a 60°C por 5 dias. Então a ϵ -caprolactona foi adicionada e a reação foi terminada pela adição de metanol após 5 dias de reação a 40°C . O copolímero foi recristalizado utilizando clorofórmio e etanol. Os copolímeros resultantes apresentaram massa molar média numérica entre 45.000 e 82.000 g mol^{-1} . Dados de RMN ^{13}C e de DSC mostraram que os copolímeros são constituídos por blocos de PCL e PHB, os quais formam fases distintas, apresentando transição vítrea em temperaturas esperadas para os homopolímeros. [37]

I.3.2 – POLIURETANAS DE PHB E PCL

O desenvolvimento de poliuretanas (PUs) para aplicações biomédicas vem sendo amplamente estudado devido às excelentes propriedades mecânicas e boa compatibilidade com o sangue. Em contrapartida, devido às ligações

ésteres de poli(ésteres-uretanos) serem passíveis de hidrólise, e portanto, sendo materiais passíveis de degradação *in vivo*, encontram limites em seu uso em implantes de longa duração. Assim, os componentes destes materiais devem ser escolhidos com mais critério, para que os produtos de degradação dos mesmos sejam minimamente tóxicos ao corpo humano. Devido a uma suposta natureza carcinogênica de diisocianatos aromáticos, os diisocianatos alifáticos são mais utilizados na produção de poliuretanas para aplicações biomédicas.[68]

Hirt et al. estudaram a síntese de PUs baseadas em blocos de PHB e PCL utilizando diferentes diisocianatos na presença e ausência de catalisador. Eles observaram que os diferentes isocianatos utilizados na junção dos blocos não influenciam no comportamento mecânico do material. [45]

Espumas de PHB, PCL e polietileno glicol (PEG) foram sintetizadas por Lin et al. O estudo destes materiais indicou que o aumento da fração de PHB diminui a massa molar da espuma obtida, para o mesmo tempo de reação quando comparado com misturas reacionais mais ricas em PCL, porém estes fatores podem ser controlados com a quantidade de PEG e catalisador adicionados. [50]

Saad et al. sintetizaram poliuretanas com diferentes composições baseadas em polióis de PHB, PCL com diferentes comprimentos de cadeia e HDI. As PUs obtidas possuem massa molar superior a 52000 g mol^{-1} . Os resultados das análises térmicas e mecânicas destes materiais sugerem que estas propriedades podem ser controladas alterando a fração de PHB no material. [48]

Estão sendo estudadas também poliuretanas de poli(hidroxitirato-co-hidroxitirato) e poli(glicolídeo-co-caprolactona), [47] poli(hidroxitirato) e PHB, [51] e PHB e poli(hidroxitirato-co-hidroxitirato). [44]

II – OBJETIVOS

Materiais biocompatíveis e biodegradáveis vêm sendo amplamente estudados.

O PHB é um polímero com alto potencial para ampliação de produção no Brasil, por ser subproduto do processo de fermentação do açúcar a álcool. Além disso, é biocompatível e biodegradável, porém possui propriedades mecânicas que limitam suas aplicações.

A PCL já é amplamente utilizada para aplicações biomédicas por sua biocompatibilidade e também é um material biodegradável.

Este trabalho tem como objetivo produzir poliuretanas em bloco de PHB e PCL, a partir de oligômeros com hidroxilas terminais e massa molar controlada de PHB e PCL através de reações de transesterificação com etileno glicol, e posterior reação com isocianato alifático (HDI) para obtenção poliuretanas.

III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 – MATERIAIS

O PHB utilizado foi fornecido pela PHB Industrial S/A, com massa molar média ponderada, \overline{M}_w , de 600.000 g mol⁻¹ (informação fornecida pelo fabricante). Possui temperatura de fusão, T_f , de 176 °C, e temperatura de transição vítrea, T_g , de 5 °C. A determinação da T_f e T_g foram feitas neste trabalho com as condições experimentais descritas a seguir.

A PCL utilizada foi fornecida pela Aldrich com a identificação 440744-500G, com \overline{M}_w de 85.000 g mol⁻¹, T_f de 60 °C e T_g de -60 °C.

Foram utilizados também etileno glicol, clorofórmio e piridina fornecidos pela Synth; éter de petróleo fornecido pela Ecibra; hexametileno diisocianato (HDI) fornecido pela Rhodia; diglima (2-metoxietil éter), acetato de zinco e óxido de dibutil estanho, fornecidos pela Sigma-Aldrich; e etanol comercial anidro. Não foram feitas purificações prévias.

III.2 – SÍNTESE DOS POLIÓIS POLIÉSTERES DE PHB E PCL

Foram realizadas reações de glicólise do PHB e PCL, com etileno glicol em diferentes condições experimentais. Foram realizadas glicólise utilizando diferentes solventes e temperaturas de reação, presença/ausência e tipo de catalisador, bem como diferentes tempos de reação.

III.2.1 – GLICÓLISE DO PHB

III.2.1.1 – COM CATALISADOR ACETATO DE ZINCO

Foram realizadas reações de glicólise do PHB com etileno glicol (EG) em solvente inerte (clorofórmio ou clorobenzeno) na proporção molar de PHB:EG:solvente 1,4:1:3, utilizando acetato de zinco como catalisador na proporção de 1,7 mol% em relação ao número de mol de unidades monoméricas de PHB. As reações foram conduzidas sob refluxo e agitação, a 61°C quando utilizado clorofórmio como solvente e 132°C quando utilizado clorobenzeno como solvente. As reações foram conduzidas por tempos variados de até 168h.

Também foram realizadas reações de glicólise do PHB com etileno glicol (EG) na proporção molar de PCL:EG de 1:4, utilizando acetato de zinco como catalisador na proporção de 0,5 mol%, em relação ao número de mol de unidades monoméricas de PCL. As reações foram conduzidas sob agitação entre 155 e 170°C. As reações foram conduzidas por 1 e 2h.

III.2.1.2 – COM CATALISADOR DIBUTIL DIACETATO DE ESTANHO

As reações de glicólise do PHB com etileno glicol catalisadas com dibutilacetato de estanho foram realizadas utilizando a razão molar PHB:EG de 1:2 e a razão entre a massa de PHB e o volume de solvente de 8:10. Inicialmente adicionou-se o catalisador na concentração de 0,02 mol L⁻¹. Após

8 horas de reação foi retirada uma amostra e adicionado mais catalisador, totalizando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, prolongando-se a reação por mais 184 h a $135 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.2.2 – GLICÓLISE DA PCL

III.2.2.1 – COM CATALISADOR ACETATO DE ZINCO

Foram realizadas reações de glicólise do PCL, $M_n = 85.000 \text{ g mol}^{-1}$, com etileno glicol (EG) na proporção molar de PCL:EG de 1:4, utilizando acetato de zinco como catalisador na proporção de 0,5 mol%, em relação ao número de mol de unidades monoméricas de PCL. As reações foram conduzidas sob agitação em duas condições de temperaturas: entre 120 e $130 \text{ }^\circ\text{C}$ e em temperatura controlada a $135 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.2.2.2 – COM CATALISADOR ÓXIDO DE DIBUTIL ESTANHO

Foram realizadas reações de glicólise do PCL, $M_n = 85.000 \text{ g mol}^{-1}$, com etileno glicol (EG) na proporção molar de PCL:EG de 1:4, utilizando óxido de dibutil estanho como catalisador na proporção de 0,5 mol%, em relação ao número de mol de unidades monoméricas de PCL. As reações foram conduzidas sob agitação a $135 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30, 60, 90, 120 e 180 minutos.

III.2.3 – PURIFICAÇÃO DOS PRODUTOS

Os polióis poliésteres à base de PHB (PHBdiol) e de PCL (PCLdiol) foram purificados através de solubilização do produto em clorofórmio e posterior precipitação em etanol comercial, sendo este procedimento repetido três vezes. Os materiais foram secos em estufa a vácuo. Na tabela 1 estão listados os polióis sintetizados neste trabalho, assim como as condições de síntese.

Tabela 1: Legenda dos produtos e condições experimentais.

Código	Polímero	Solvente	Proporção molar (pol:EG:sol)	Catalisador	Teor de catalisador (mol L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
PHBdiol 1h 155-170 °C	PHB	etileno glicol	1:4:0	A	0,5	155 - 170	60
PHBdiol 1h 157 °C	PHB	etileno glicol	1:4:0	A	0,5	157	60
PHBdiol 2h 155-170 °C	PHB	etileno glicol	1:4:0	A	0,5	155 – 170	120
PHB CHCl ₃ 48h	PHB	clorofórmio	1,4:1:3	A	0,5	61	2880
PHB CHCl ₃ 168h	PHB	clorofórmio	1,4:1:3	A	0,5	61	10080
PHB clorobenzeno 28h	PHB	clorobenzeno	1,4:1:3	A	0,5	135	1680
PHB diglima 8h	PHB	diglima	1:2:1,25	B	0,02	135	480
PHB diglima 192h	PHB	diglima	1:2:1,25	B	0,1	135	11520
PCLdiol 1hA	PCL	etileno glicol	1:4:0	A	0,5	122 – 135	60
PCLdiol 1hB	PCL	etileno glicol	1:4:0	A	0,5	135	60
PCLdiol 1hC	PCL	etileno glicol	1:4:0	A	0,5	135	60
PCLdiol 2hA	PCL	etileno glicol	1:4:0	A	0,5	122 – 135	120
PCLdiol 2hB	PCL	etileno glicol	1:4:0	A	0,5	135	120
PCLdiol 2hS	PCL	etileno glicol	1:4:0	-	0	135	120
PCL 30	PCL	etileno glicol	1:4:0	C	0,5	135	30
PCL 60	PCL	etileno glicol	1:4:0	C	0,5	135	60
PCL 90	PCL	etileno glicol	1:4:0	C	0,5	135	90
PCL 120	PCL	etileno glicol	1:4:0	C	0,5	135	120
PCL 180	PCL	etileno glicol	1:4:0	C	0,5	135	180

A – Acetato de zinco; B – diacetato dibutil estanho e C – óxido de dibutil estanho

III.4 – SÍNTESE DE POLIURETANAS

Foram sintetizados três conjuntos de poliuretanas através de reações de polióis poliésteres e hexametileno diisocianato:

1. À base de PCLdiol
2. À base de PHBdiol
3. À base da mistura de PHBdiol e PCLdiol

III.4.1 – POLIURETANAS À BASE DE PCLDIOL: PUPCL

Misturas equimolares de PCLdiol e hexametileno diisocianato (HDI) foram solubilizadas em CHCl_3 na razão entre a massa de polímero e volume de solvente de 1:3. Com exceção de uma formulação, nas demais foi adicionado óxido de dibutil estanho (0,05% em massa em relação à massa total de polímero). A reação foi conduzida por 168h à temperatura ambiente e o solvente eliminado por evaporação.

Foram preparadas três poliuretanas a partir de PCLdiol obtido pela rota utilizando etileno glicol como solvente e acetato de zinco como catalisador: PUPCLc (a partir de PCLdiol 2hA) e PUPCLr (a partir de PCLdiol 1hC) com catalisador e PUPCLsc (a partir de PCLdiol 2hA) sem uso de catalisador.

III.4.2 – POLIURETANAS À BASE DE PHBDIOL: PUPHB

Misturas equimolares de PHBdiol e HDI foram solubilizadas em CHCl_3 com adição de óxido de dibutil estanho (0,05% em massa em relação à massa

total de polímero). A reação foi conduzida por 168h à temperatura ambiente e o solvente eliminado por evaporação. Foi preparado uma poliuretana a partir de PHB diglima 192h.

III.4.3 – POLIURETANAS À BASE DA MISTURA DE PHBDIOL E PCLDIOL: PUPHBCL

Misturas equimolares de PHB diglima 192h, PCLdiol 2hA e HDI foram solubilizadas em CHCl_3 com adição de óxido de dibutil estanho (0,05% em massa em relação à massa total de polímero). A reação foi conduzida por 168h à temperatura ambiente e o solvente eliminado por evaporação. Foi preparada uma poliuretana a partir de PHBdiol obtido pela rota utilizando diglima como solvente e diacetato dibutil estanho como catalisador e PCLdiol obtido pela rota utilizando etileno glicol como solvente e acetato de zinco como catalisador.

III.5 – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

III.5.1 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ^1H e ^{13}C)

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram adquiridos em um espectrômetro Varian Inova 500 MHz, à temperatura ambiente. As amostras dos dióis foram dissolvidas em clorofórmio deuterado na concentração de 10 mg mL^{-1} e as poliuretanas em benzeno deuterado na mesma concentração; os solventes também foram utilizados como padrões internos.

III.5.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os produtos da reação dos dióis com isocianato foram analisados por espectroscopia de infravermelho. O equipamento utilizado foi o espectrômetro de infravermelho Bomem MB 100. As amostras foram preparadas de diferentes formas, dependendo de suas características físicas: por dispersão em KBr na proporção de 1/100, filme fino sob janelas de NaCl e filme puro. Foram realizadas 16 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

III.5.3 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A análise de DSC foi realizada no MDSC 2910 TA Instruments, segundo o programa: 1) primeiro aquecimento da temperatura ambiente até 200 °C ; 2) isoterma por 2 minutos; 3) resfriamento até -100 °C ; 4) segundo aquecimento de -100 °C a 200 °C . As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C/min sob atmosfera inerte de argônio.

III.5.4 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica dos materiais foi realizada no equipamento TGA 2050 da TA Instruments. As amostras com aproximadamente 7 mg foram

aquecidas de 30 a 900 °C a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera inerte de argônio.

III.5.5 – ÍNDICE DE HIDROXILA (I_{OH})

Cerca de 2g de produtos das reações de PHB e PCL com etileno glicol foram pesados em erlenmeyers e colocados para reagir sob refluxo (115-125 °C) por uma hora e meia com 10 mL de reagente acetilante recém preparado. O reagente acetilante consiste de uma solução 12,3%v/v de anidrido acético em piridina. Depois de resfriado até a temperatura ambiente, foram adicionados 5 mL de água destilada e 25 mL de acetona em cada erlenmeyer. As amostras foram tituladas com solução aquosa de NaOH 0,5 M, previamente padronizada, utilizando fenolftaleína como indicador. Para a determinação do valor do branco, foi titulado um volume de 10 mL de reagente acetilante sem amostra. O índice de hidroxila é determinado através da equação abaixo.

$$I_{OH} = \frac{(V_{branco} - V_{amostra}) \times 0,5036 \times 56,11}{\text{massa da amostra}}$$

III.5.6 – CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL (GPC)

Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia de permeação em gel (GPC). A massa molar média (\overline{M}_w), a massa molar média ponderada (\overline{M}_n) e a polidispersidade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) dos polímeros foram medidas em um cromatógrafo de permeação em gel Waters 510 utilizando um detector refratômetro diferencial Waters 410. A separação foi realizada em coluna Waters Ultrastyrigel de poli(estireno-co-divinilbenzeno) com porosidade de 10 µm e dimensão de 7,8 x 300 mm. THF grau HPLC foi usado como fase móvel com

fluxo de 1 mLmin^{-1} a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Padrões de poliestireno utilizados estão na faixa de massa molar de 450 g mol^{-1} a $18.100 \text{ g mol}^{-1}$.

III.5.7 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico-mecânica foi realizada no equipamento – DMTA V - Rheometric Scientific, no modo tensão, sob frequência de 1 Hz , $0,01 \text{ mm}$ de amplitude a uma taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, de -100 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Os corpos de prova foram preparados por corte do produto seco, com as dimensões de $6 \times 4,8 \times 0,35 \text{ mm}$. Foram realizados os ensaios nas amostras: PUPCLc, PUPCLr, PUPHB e PUPHBCL.

III.5.8 – TESTE DE SOLUBILIDADE

Foram realizados teste de solubilidade, em todas as amostras de poliuretana, colocando aproximadamente $0,15 \text{ g}$ de amostra em 4 mL dos solventes: clorofórmio, benzeno, dimetilformamida e tetrahidrofurano. As soluções foram aquecidas a temperaturas próximas a de ebulição dos solventes por 4 horas com agitação intermitente. O volume de solvente foi mantido constante. O critério utilizado para solubilidade foi a observação visual de uma solução sem turbidez.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3 encontram-se sumarizadas as estruturas químicas de reagentes e possíveis produtos das reações realizadas neste projeto.

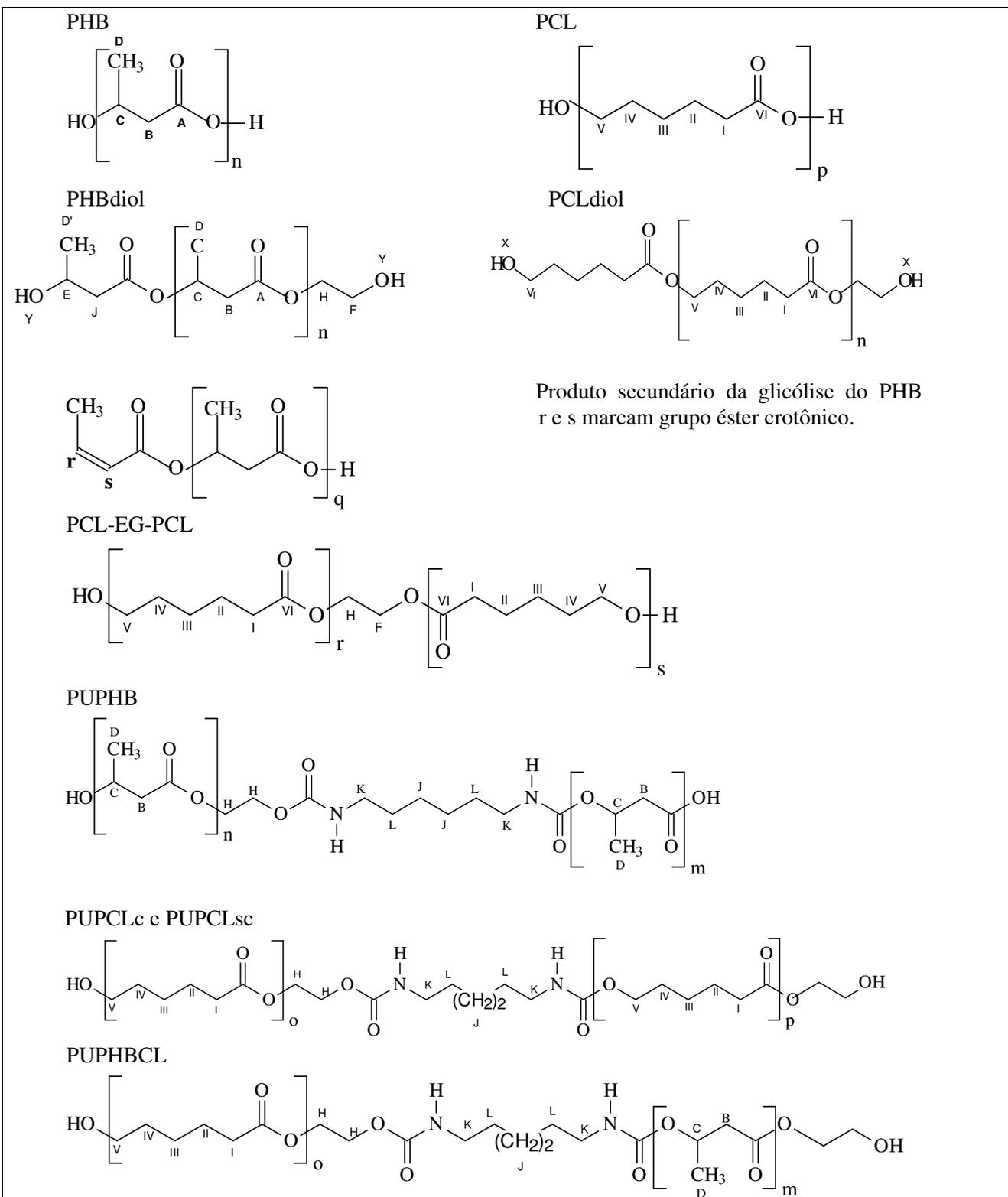


Figura 3: Estruturas químicas dos reagentes utilizados e possíveis produtos.

IV.1 – GLICÓLISE DO PHB

A reação de glicólise de poliésteres consiste da quebra de ligações ésteres da cadeia polimérica devido à reação destes sítios reativos com funções hidroxila provenientes de um álcool.

Neste trabalho, a reação de glicólise do polihidroxibutirato (PHB) foi conduzida em presença de etileno glicol, um diálcool, para obtenção de pré-polímeros funcionalizados de menor massa molar que o PHB original, como mostrado na Figura 4.

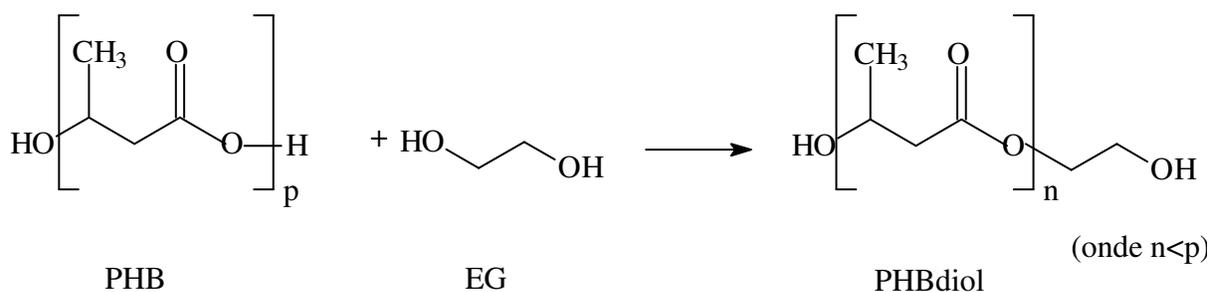


Figura 4: Reação do poli(hidroxibutirato) com etileno glicol.

As reações de glicólise do poli(hidroxibutirato) foram conduzidas em diferentes condições, alterando o solvente do meio reacional, e por sua vez a temperatura de reação, bem como alterando o catalisador.

A obtenção de oligômeros do PHB, produtos da glicólise utilizando como solvente etileno glicol e diglima, separadamente, com hidroxilas terminais foram confirmados através de análises de RMN ¹H e ¹³C.

Os espectros de RMN ¹H para o PHB e seus produtos de glicólise são apresentados na Figura 5. A atribuição dos sinais apresentados nos espectros remetem às estruturas apresentadas na Figura 3.

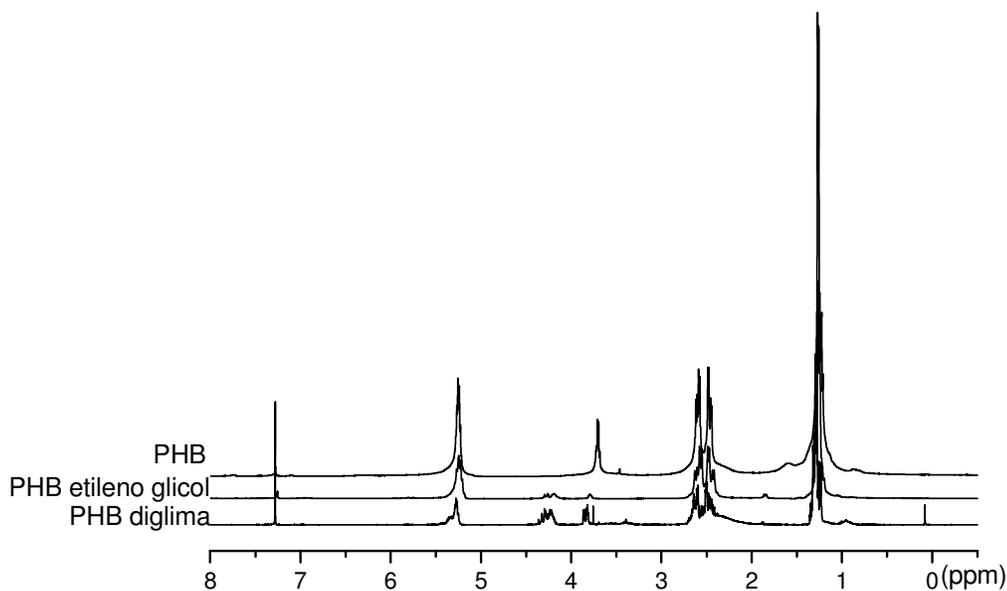


Figura 5: Espectros de RMN ^1H para: PHB, PHBdiol produto da reação conduzida em etileno glicol e PHBdiol produto de reação conduzida em diglima.

As atribuições dos sinais apresentados nos espectros de RMN ^1H da Figura 5 são listadas na tabela 2.

No espectro de RMN ^1H obtido do PHB são observados sinais característicos do mesmo: a 1,25 ppm referente ao grupo metila do polihidroxibutirato (D); a 2,58 ppm referente ao grupo CH_2 do PHB (B); a 5,24 ppm referente ao grupo CH do PHB (C). Estes sinais são coincidentes aos relatados por Impallomeni et al na caracterização de copolímeros de PHB e PCL[6] e por Rozsa et al na caracterização de PHB[2]. Além destes sinais, foi observado um quadrupeto a 3,71 ppm e um triplete a 1,24 ppm sobreposto ao

dubleto a 1,25 ppm que foram atribuídos a impurezas provenientes da síntese do polímero, visto que o PHB não foi purificado e o material é de origem biológica.

A análise do espectro do produto da reação do PHB com etileno glicol indica que houve a quebra da cadeia polimérica via glicólise, visto que houve o aparecimento de sinal referente ao CH₂ do etileno glicol ligado ao grupo éster do PHB (H) a 4,20 ppm para o produto obtido a 1h de reação. Além deste sinal é observado o sinal a 1,22 ppm referente ao grupo metila de ponta de cadeia (D'), e a 5,31 ppm ressonam prótons do grupo hidroxila de ponta de cadeia (Y).

Nos espectros dos produtos obtidos observa-se um dubleto a 5,81 ppm (s) e um quinteto a 6,95 ppm (r) de baixa intensidade referentes a hidrogênios ligados a carbonos insaturados, o que aponta que as condições de reação provocaram degradação térmica do PHB produzindo preferencialmente produtos com configuração trans (produto de degradação térmica do PHB apresentado na Figura 1). Estes deslocamentos coincidem com os relatados por Kopinke et al na caracterização dos produtos de decomposição do PHB por pirólise. [27]

Pelos espectros de RMN ¹H apresentados na Figura 13 conclui-se que ambas as rotas de glicólise, tanto utilizando diglima quanto etileno glicol como solvente, foram eficientes para funcionalização do PHB. Esta conclusão baseia-se no aparecimento de sinais não provenientes do PHB inicial em torno de 3,8 ppm, referente à presença de grupos CH₂ ligados à hidroxila, e do sinal em 4,2 ppm referente a hidroxilas secundárias (provenientes do hidroxibutirato) e primárias (provenientes do etileno glicol) das pontas de cadeia.

Analisando esses espectros entre 5,5 e 7,2 ppm é possível observar as diferenças dos produtos da glicólise em etileno glicol e em diglima, tendo em

ambos os casos sinais característicos do grupo éster crotônico, evidenciado pelo dubleto e tripleto que indicam a presença de grupo vinílico no produto obtido. Houve, porém, uma diferença na intensidade relativa destes sinais nos produtos obtidos pelas duas rotas experimentais. No espectro do produto obtido pela rota utilizando o próprio etileno glicol como solvente e acetato de zinco como catalisador, a integração dos sinais indica que o grupo crotonato representa 1% da quantidade de metilas presentes na cadeia polimérica do polihidroxitirato. Enquanto a rota utilizando diglima e diacetato dibutil estanho leva à formação destes produtos em quantidade não mensurável devido à intensidade destes sinais possuírem relação sinal/ruído muito baixa, não permitindo integração dos sinais confiáveis. Estes resultados indicam que a reação de glicólise em diglima é mais seletiva, diminuindo a quebra de cadeia por reação secundária que leva a formação de um produto indesejável, como o ácido crotônico.

Tabela 2: Deslocamentos químicos dos principais sinais nos espectros de RMN ^1H do PHB e produtos das reações com etileno glicol e atribuições.

PHB		PHBdiol em etileno glicol		PHBdiol em diglima	
δ (ppm)	H*	δ (ppm)	H*	δ (ppm)	H*
1,25	D	1,22	D'	1,24	D'
2,58	B	1,27	D	1,28	D
5,24	C	2,58	B	2,55	B
		3,80	F	3,81	F
		4,20	H	4,23	H
		5,26	C	5,27	C
		5,32	Y	5,34	Y
		5,81	s	5,80	S
		6,95	r	6,96	R

*As atribuições referem-se às estruturas químicas apresentadas na Figura 3.

Os espectros de RMN ^{13}C obtidos para os produtos de glicólise do PHB em etileno glicol para 1 e 2h de reação são apresentados na Figura 6.

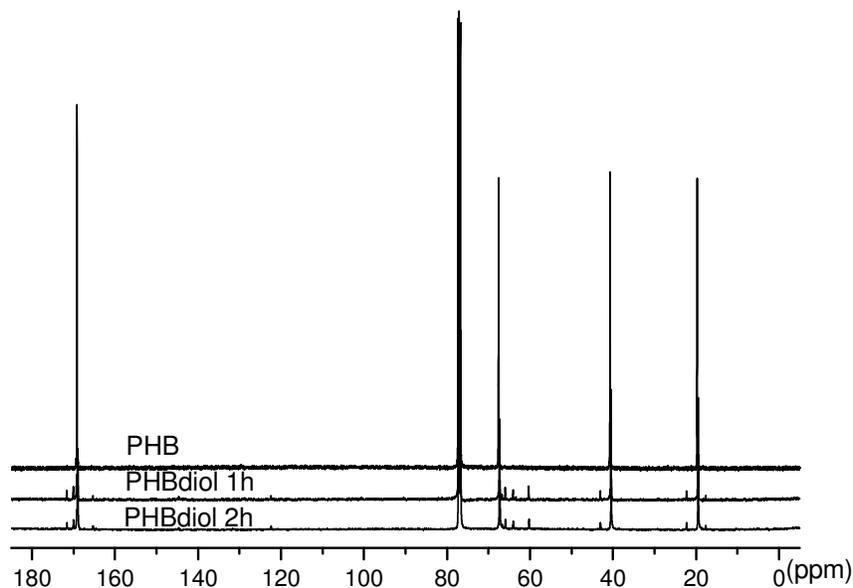


Figura 6: Espectro de RMN ^{13}C do PHB e seus produtos de glicólise em etileno glicol para 1 e 2h de reação.

As atribuições dos sinais dos espectros mostrados na Figura 6 encontram-se na Tabela 3.

No espectro de RMN ^{13}C obtido do PHB, os sinais característicos dos grupos CH_3 (D); CH_2 (B); CH (C) e COO (A) das unidades monoméricas do polihidroxibutirato foram detectados a 19,69 (D); 40,71 (B); 67,56 (C) e 169,13 ppm (A), próximos aos relatados por S. Hiki et al. [13], Impallomeni et al. [6] e Roza et al. [2]

Os carbonos mais próximos às pontas de cadeia sofrem influência das hidroxilas terminais alterando seus deslocamentos químicos. Desta forma, nos espectros obtidos dos produtos de reação do PHB com etileno glicol foram encontrados sinais correspondentes aos carbonos da unidade de hidroxibutirato ligada às pontas de cadeia. Os produtos obtidos em uma e duas horas de reação

apresentaram, respectivamente, os seguintes deslocamentos químicos: a 22,33 e a 22,30 ppm característicos do grupo CH₃ (D'); a 43,08 e a 43,06 ppm do grupo CH₂ (J); a 60,33 e a 60,27 ppm do grupo CH (E) e a 65,99 e a 65,95 ppm do CH₂ proveniente do etileno glicol, ligado ao grupo éster do hidroxibutirato (H).

A análise dos espectros de RMN ¹³C para os produtos de glicólise do PHB em etileno glicol permite identificar a redução da massa molar pelo aparecimento dos sinais dos carbonos próximos às pontas de cadeia (D', E e J), porém não é possível identificar diferenças entre as massas molares destes produtos devido à dificuldade de integração destes picos.

Tabela 3: Deslocamentos químicos dos principais sinais obtidos nos espectros de RMN ¹³C do PHB e produtos das reações em etileno glicol e atribuições.

PHB		PHBdiol 1h		PHBdiol 2h	
δ	C*	δ (ppm)	C*	δ	C*
(PPM)				(PPM)	
19,69	D	19,68	D	19,45	D
40,71	B	22,33	D'	22,30	D'
67,56	C	40,49	B	40,46	B
169,13	A	43,08	J	43,06	J
		60,33	E	60,27	E
		65,99	H	65,95	H
		67,37	C	67,34	C
		168,98	A	168,94	A

* As atribuições referem-se às estruturas químicas apresentadas na Figura 3.

IV.1.1 – GLICÓLISE DO PHB UTILIZANDO ACETATO DE ZINCO COMO CATALISADOR

Foram realizadas diversas reações de glicólise para o PHB utilizando solventes diferentes, o que implicou em temperaturas de reação diferentes, como clorofórmio ($T_{eb} = 61\text{ °C}$), clorobenzeno ($T_{eb} = 132\text{ °C}$), e etileno glicol entre 155 e 170 °C (as reações em etileno glicol foram conduzidas em temperatura abaixo da $T_{eb} = 190\text{ °C}$).

A reação de glicólise do PHB deve resultar em produtos com menor massa molar. Uma forma rápida e eficaz de se verificar a queda da massa molar do PHB é o monitoramento de sua temperatura de fusão, o que é esperado diminuir com a diminuição do comprimento de cadeia. A técnica de DSC foi escolhida para tal, pois, além de rápida, tem um custo menor do que outros métodos analíticos para monitorar a eficiência da reação (RMN, GPC). As curvas obtidas por DSC para o segundo aquecimento de alguns produtos obtidos da glicólise do PHB à taxa de 10 °Cmin^{-1} são apresentadas na Figura 7a e b.

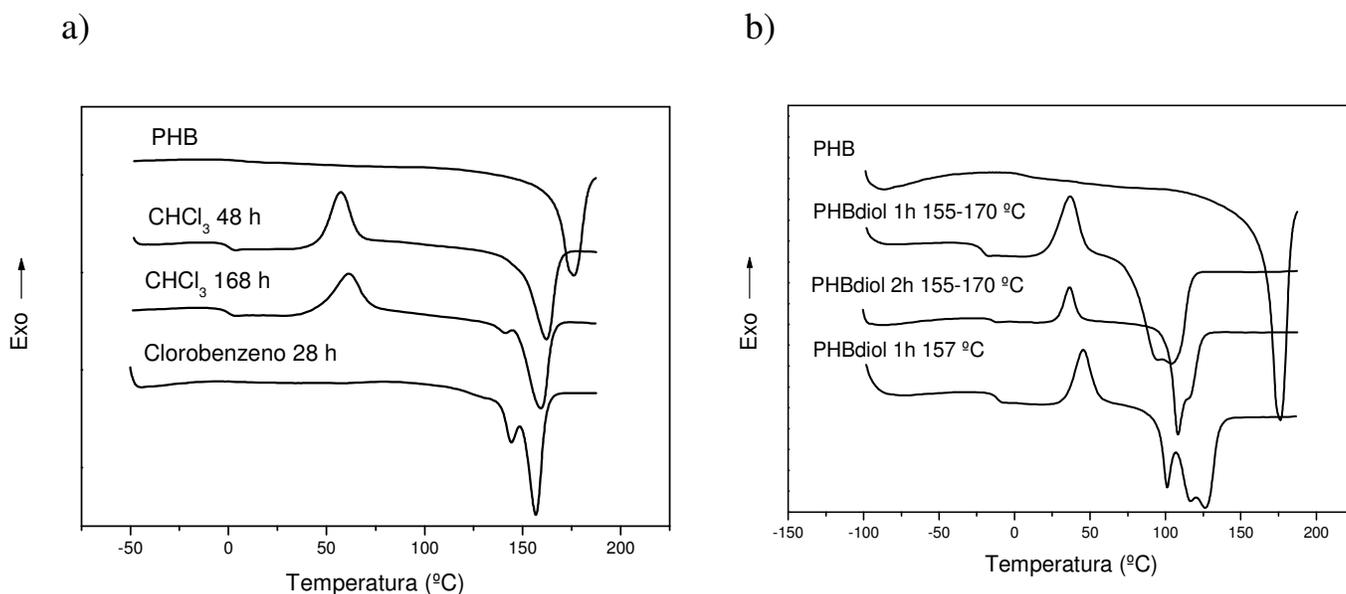


Figura 7: Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento, à taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de produtos de reação de glicólise do PHB em: a) clorofórmio e clorobenzeno e b) etileno glicol.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f) obtidas para as curvas apresentadas na Figura 7, bem como a entalpia de fusão (ΔH_f) são apresentadas na Tabela 4.

Como pode ser observado pelas Figuras 7 a e b, os produtos da glicólise apresentam temperatura de fusão menor do que o PHB de partida. A queda da temperatura de fusão está relacionada à diminuição da massa molar.

Observa-se na Figura 7 a, que quando a reação foi conduzida em clorofórmio ($61\text{ }^{\circ}\text{C}$), por 48 h e 168 h, a queda da temperatura de fusão foi menos pronunciada do que na reação conduzida em clorobenzeno por 28 h, sob temperaturas mais elevadas ($135\text{ }^{\circ}\text{C}$). Desta forma, conclui-se que o aumento

da temperatura de condução da reação mostrou-se mais eficiente na redução de massa molar que o aumento do tempo de reação a temperaturas inferiores.

Os produtos da glicólise realizada em clorofórmio apresentam transição vítrea nítida em torno de 0 °C, como consequência do baixo grau de cristalinidade, uma vez que os polióis cristalizam durante o 2º aquecimento.

O pico de cristalização a frio pode ser observado em torno de 50 °C. O PHB original assim como o produto da glicólise em clorobenzeno não apresenta cristalização a frio. Assim, mesmo não havendo uma queda acentuada de massa molar (e, portanto, de ponto de fusão) do PHB submetido à glicólise em clorofórmio, algum grau de modificação foi inserido ao longo da cadeia, acarretando em diminuição da taxa de cristalização durante a etapa de resfriamento de DSC.

A Figura 7b apresenta as curvas de DSC obtidas para os produtos da reação de glicólise conduzida utilizando o próprio etileno glicol como solvente. A temperatura de fusão para esses produtos é significativamente inferior, em relação ao PHB original e aos demais produtos obtidos em reações conduzidas utilizando clorofórmio e clorobenzeno como solventes, indicando que houve redução da massa molar mais pronunciada para os produtos das reações conduzidas em etileno glicol. Este resultado era esperado, devido ao aumento de temperatura do meio reacional. Também são observadas a transição vítrea e a cristalização a frio dos polióis.

A diminuição de temperatura de fusão indica uma mudança na espessura de lamela dos cristais.

Nas amostras de produto de glicólise em que foi observado uma significativa diminuição da temperatura de fusão e, portanto, de massa molar, observou-se também uma diminuição na temperatura de transição vítrea.

O PHB original apresenta um pico de fusão mais estreito e intenso, indicando uma distribuição uniforme no que diz respeito à espessura de lamelas. O alargamento dos picos de fusão dos produtos ou mesmo o surgimento de mais de um pico de fusão, bem como a diminuição das temperaturas de fusão indicam uma acentuada queda de massa molar e uma maior diversidade de espessura de lamelas dos cristais formados pelos produtos da glicólise do PHB. O produto da reação conduzida rigorosamente a 157 °C, resultou em menor diminuição da temperatura de fusão e no aparecimento de três picos na curva de DSC, possivelmente referente à famílias de cristais com diferentes espessuras de lamelas. Este resultado indica não só uma queda menos acentuada de massa molar, mas também sugere uma polidispersidade mais alta em relação aos produtos anteriores. Cadeias de PHB maiores formam cristais com lamelas mais espessas, que fundem a temperaturas maiores, enquanto cadeias menores formam cristais com lamelas menos espessas, que fundem a temperaturas menores. Entretanto, a manutenção da temperatura de reação mais baixa é interessante para esta reação para evitar a degradação térmica que o PHB sofre em torno de 170 °C.

IV.1.2 – GLICÓLISE DO PHB UTILIZANDO DIACETATO DIBUTIL ESTANHO COMO CATALISADOR E DIGLIMA COMO SOLVENTE

Foram realizadas reações de glicólise do PHB utilizando diacetato dibutil estanho como catalisador e bis(2-metoxietil éter) (diglima) como solvente. As reações foram conduzidas a 135 °C por 8 e 192 h.

Os produtos destas reações foram analisados por DSC. As curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para o PHB e para os produtos de reação são apresentadas na Figura 8.

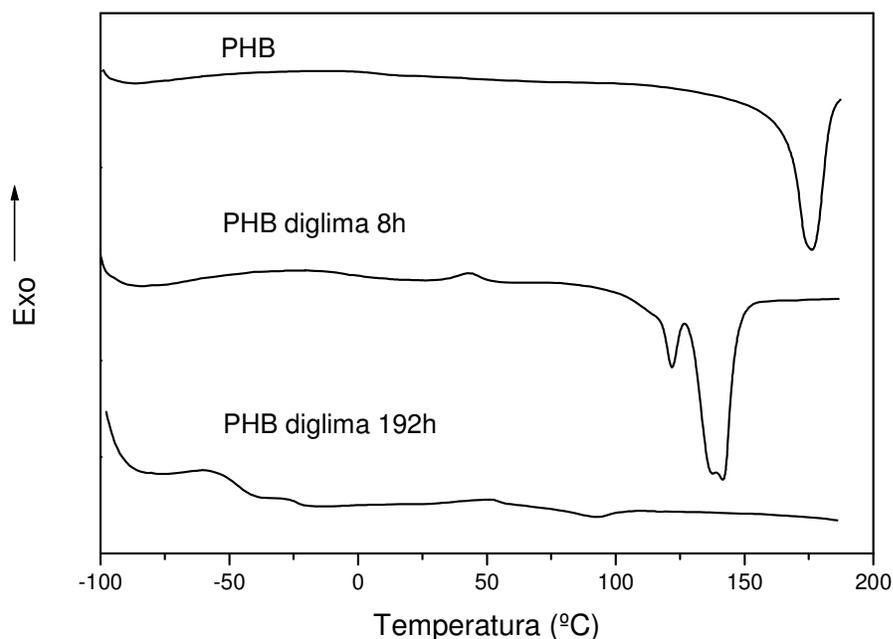


Figura 8: Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ dos produtos de reação de glicólise do PHB em diglima.

A curva correspondente ao produto de reação de glicólise do PHB em diglima por 8 horas apresentou picos de fusão a temperaturas superiores ao observado para os produtos de reação em etileno glicol. Após 192 horas de reação obteve-se um produto com fração cristalina bastante reduzida, o que pode ser observado pela diminuição da área do pico de fusão e abaixamento da temperatura de fusão para valores inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, além do aparecimento de duas transições vítreas, o que indica uma significativa diminuição da massa molar do polímero e possivelmente uma distribuição bimodal de massa molar.

Os dados de temperatura de fusão (T_f), de transição vítrea (T_g) e entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 8 são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), obtidas a partir das curvas de DSC para o PHB e seus produtos da glicólise apresentadas nas Figuras 7 e 8.

Amostra/ tempo/solvente	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
PHB	5	176	102
PHB, 48h, CHCl_3	0	162	78
PHB, 168h, CHCl_3	-1	159	68
PHB, 28h, clorobenzeno		159	61
PHBdiol 1h 155 – 170 °C	- 22	105	82
PHBdiol 2h 155 – 170 °C	- 15	108	96
PHBdiol 1h 157 °C	- 12	101, 117, 126	78
PHB diglima 8h		121,137,142	
PHB diglima 192 h	-39, -25	40	

O índice de hidroxila para o produto de reação de glicólise do PHB conduzida utilizando diglima foi de $192,8 \text{ mg}_{\text{KOHg}}^{-1}$, e a estimativa de massa molar média de $\overline{M}_n = 580 \text{ g mol}^{-1}$.

A curva de GPC (anexo A) para o produto de glicólise do PHB em diglima por 192h indicou uma distribuição de massa molar bimodal. Os dados obtidos por análise de GPC foram: $\overline{M}_n = 1235 \text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w = 1390 \text{ g mol}^{-1}$ e polidispersidade = 1,1 para o pico correspondente a 92% das cadeias e $\overline{M}_w = 442 \text{ g mol}^{-1}$ para o pico correspondente a 8% das cadeias.

Esta diferença pode ser atribuída a diferentes fatores:

- presença de glicol residual que causaria um aumento no valor do I_{OH}
- os valores de massa molar obtidos por GPC são relativos a um padrão, no caso, o poliestireno. Como as dimensões moleculares refletem as interações polímero-solvente, é possível que as discrepâncias nos valores de M_n determinados por GPC e I_{OH} se devam às diferenças de interações entre os polióis (mais hidrofílicos) e o solvente (THF).

IV.2 - GLICÓLISE DA PCL

Neste trabalho, a reação de glicólise da policaprolactona foi conduzida em excesso de etileno glicol, diminuindo a massa molar do polímero, como mostrado na figura 9.

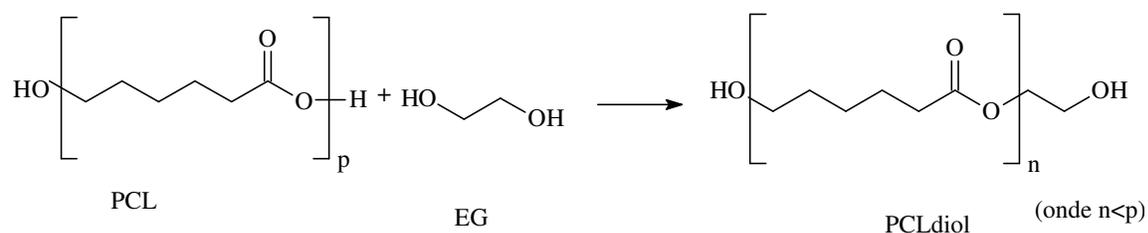


Figura 9: Reação da policaprolactona com etileno glicol.

As funções hidroxila terminais dos polióis resultantes, tornam-os aptos a reações posteriores.

Uma possibilidade de reação paralela a esta, é a condensação envolvendo as hidroxilas terminais do PCLdiol e o ácido carboxílico final de outra cadeia de PCL, dando origem ao produto PCL-EG-PCL com massa molar superior a do PCLdiol e maior quantidade de defeitos de cadeia. Esta reação é apresentada na Figura 10.

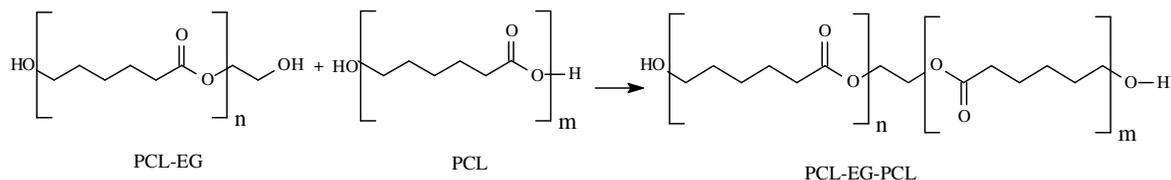


Figura 10: Reação da PCL com PCLdiol, produzindo PCL-EG-PCL.

As reações de glicólise da policaprolactona foram conduzidas na presença de catalisador, a diferentes temperaturas e também à temperatura fixa sem a presença de catalisador.

A obtenção do polioliol oligomérico de PCL, produto da glicólise, foi confirmada através de análises de RMN ^1H e ^{13}C .

Os espectros de RMN ^1H obtidos para a PCL e seus produtos de glicólise são apresentados na Figura 11. Na tabela 5 são apresentados os deslocamentos químicos (δ) para os principais sinais apresentados nos espectros da PCL e dos polióis de PCL. As atribuições dos sinais apresentados nos espectros remetem às estruturas apresentadas na Figura 3.

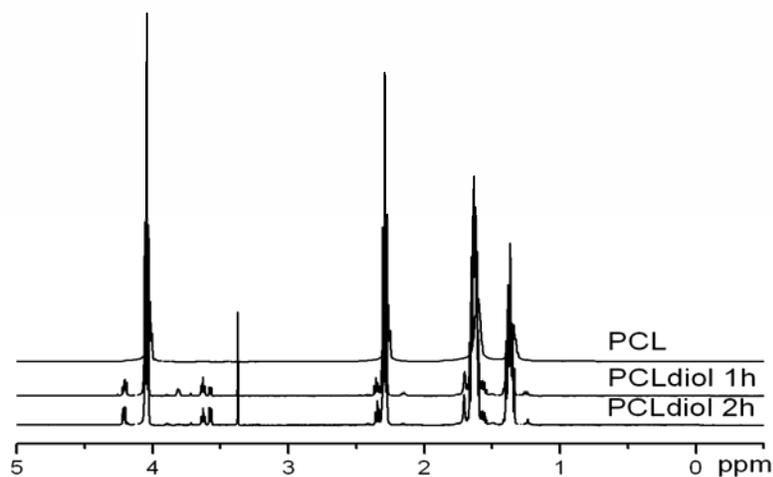


Figura 11: Espectros de RMN ^1H para PCL, PCLdiol 1h e PCLdiol 2h.

O espectro obtido da PCL apresentou sinais característicos aos seus prótons com deslocamentos químicos e atribuições dadas na Tabela 5. Esses sinais têm deslocamento químicos próximos aos relatados por Impallomeni et al [6] para PCL.

Nos produtos das reações da PCL com etileno glicol observam-se os sinais característicos aos presentes no espectro da PCL apresentando um leve deslocamento químico (de 0,02 a 0,03 ppm).

Observam-se também sinais a 2,37 e 2,36 ppm referentes aos hidrogênios ligados ao carbono próximo às hidroxilas terminais na posição F do PHB. O sinal a 3,39 ppm refere-se às hidroxilas terminais de cadeia, na posição X, e o sinal a 3,64 ppm refere-se aos hidrogênios na posição H, oriundos do etileno glicol ligado ao polímero.

Não foram observados nos produtos das reações entre a PCL e EG sinais referentes aos hidrogênios do etileno glicol (4,68 ppm para o próton da

hidroxila e 3,68 ppm para os prótons dos grupos CH₂)[69], o que indica que os métodos de purificação aplicados eliminaram o excesso de etileno glicol nos produtos após a reação.

Tabela 5: Deslocamentos químicos dos principais sinais obtidos nos espectros de RMN ¹H da PCL e produtos das reações e atribuições.

PCL		PCLDIOL 1h		PCLDIOL 2h	
δ (ppm)	H*	δ (ppm)	H*	δ (PPM)	H*
1,35	III	1,38	III	1,38	III
1,62	II, IV	1,65	II,IV	1,65	II, IV
2,28	I	2,30	I	2,31	I
4,03	V	2,37	F	2,33	F
		3,39	X	3,39	X
		3,64	H	3,64	H
		4,06	V	4,06	V

* As atribuições referem-se às estruturas químicas apresentadas na Figura 3.

Os espectros de RMN ¹³C obtidos para os produtos são apresentados na Figura 12.

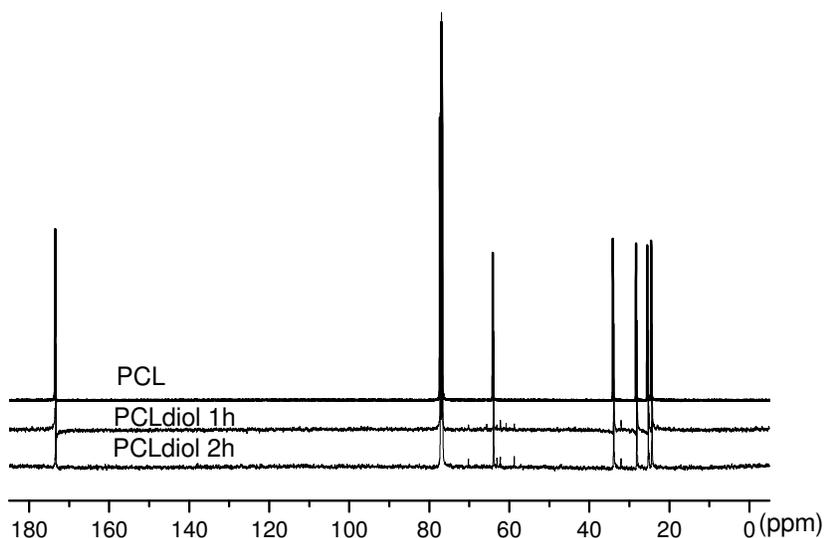


Figura 12: Espectro de RMN ^{13}C do PCL e seus produtos de glicólise.

As atribuições dos sinais nos espectros de RMN ^{13}C estão listadas na Tabela 6.

No espectro de RMN ^{13}C obtido do PCL, os sinais característicos dos grupos CH_2 nas posições I, II, III, IV e V, e COO (VI) das unidades monoméricas da policaprolactona foram detectados em 24,47 (III), 25,43 (II), 28,24 (IV), 34,01 (I), 64,04 (V) e 173,45 ppm (VI), próximos aos encontrados por Impallomeni et al. [6]. Nos espectros dos produtos da reação do PCL com etileno glicol após 1 e 2 horas, são observados sinais próximos a estes: 24,39 e 24,41 ppm (III), 25,34 e 25,36 ppm (II), 28,15 e 28,18 ppm (IV) 33,94 e 33,95 ppm (I), 63,98 ppm (V), 173,42 e 173,41 ppm (VI). Além destes, observa-se sinais referentes a carbonos próximos às pontas de cadeia devido à inserção de etileno glicol e em 58,80 e 58,82 ppm, referentes ao CH_2 do etileno glicol ligado à hidroxila (F); em 62,23 e 62,34 ppm referente ao CH_2 do PCL ligado à

hidroxila na ponta de cadeia (V_f) e em 70,30 e 70,32 ppm referente a grupos CH_2 do etileno glicol (H) ligado ao grupo éster da policaprolactona. O aparecimento destes sinais de CH_2 evidencia a diminuição da massa molar dos produtos.

Tabela 6: Deslocamentos químicos dos principais sinais obtidos nos espectros de RMN ^{13}C da PCL e produtos das reações e atribuições.

PCL		PCLDIOL 1h		PCLDIOL 2h	
δ (PPM)	C*	δ (ppm)	C*	δ (ppm)	C*
24,47	III	24,39	III	24,41	III
25,43	II	25,34	II	25,36	II
28,24	IV	28,15	IV	28,18	IV
34,01	I	33,94	I	33,95	I
64,04	V	58,80	F	58,82	F
173,45	VI	62,23	V_f	62,34	V_f
		63,98	V	63,98	V
		70,30	H	70,32	H
		173,42	VI	173,41	VI

* As atribuições referem-se às estruturas químicas apresentadas na Figura 3.

IV.2.1 – ESTUDO DA EFICIÊNCIA DAS REAÇÕES DE GLICÓLISE E EFEITO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DO MATERIAL

IV.2.1.1 – GLICÓLISE DA PCL UTILIZANDO ACETATO DE ZINCO COMO CATALISADOR

As massas molares dos dióis obtidos foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC). As amostras indicadas pelo código A na figura 13 e na tabela 7 referem-se a reações conduzidas a temperaturas entre 122 e 130 °C. As amostras B e C foram produzidas com controle de temperatura em torno de 135 °C, sob as mesmas condições experimentais. A amostra indicada pelo código PCLDIOL 2h S corresponde ao produto da glicólise da PCL com etileno glicol conduzida a 135 °C, por 2 h, sem a adição de catalisador. Na Tabela 4 são apresentados os dados obtidos por GPC para os produtos da glicólise da PCL. (As curvas de GPC encontram-se no anexo A).

Tabela 7: Dados obtidos através de análise de GPC dos produtos da glicólise da PCL.

PRODUTO	GPC		
	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	Polidispersidade
PCLDIOL 1h A	2800	3200	1,1
		700	
PCLDIOL 1h B	6200	8100	1,3
PCLDIOL 1h C	5600	7400	1,3
PCLDIOL 2h A	4400	5400	1,2
		850	
PCLDIOL 2h B	4800	6200	1,3
PCLDIOL 2h S	4800	6400	1,3

Os resultados de GPC para o PCLdiol obtido sem controle rígido de temperatura mostram dois picos, indicando distribuição bimodal de massa molar. Para os demais produtos de glicólise da PCL, obtidos em condições com controle mais rígido de temperatura, observa-se apenas um pico.

Analisando os resultados obtidos, podemos comparar diversos fatores que influenciam as características do produto final, como o tempo de reação, o controle de temperatura e a presença de catalisador.

A comparação dos resultados obtidos para os produtos de reações conduzidas sob as mesmas condições experimentais (PCLDIOL 1hB e 1hC), observa-se que o controle rígido de temperatura durante a reação de glicólise

da PCL dá origem a um produto com distribuição de tamanho de cadeia mais uniforme, visto que as amostras PCLdiol 1hB e PCLdiol 1hC possuem distribuição unimodal de massa molar, com valores de massas molares média numérica e ponderada próximas, indicando que estas reações são reprodutíveis.

Os resultados de GPC mostram que os produtos de reações conduzidas sob temperatura controlada em diferentes tempos (PCLdiol 1hB, PCLdiol 1hC e PCLdiol 2hB) apresentam redução da massa molar mais acentuada com o aumento do tempo de reação, o que indica que sob condições de excesso de etileno glicol, a reação da Figura 9 (página 42) é preferencial em relação à reação paralela apresentada na Figura 10 (página 43). Estas amostras foram escolhidas para traçar esta comparação devido ao fato de terem sido obtidas sob as mesmas condições experimentais, variando apenas o tempo de reação.

A influência do catalisador acetato de zinco na eficiência da reação foi avaliada comparando o resultado de massa molar dos produtos PCLdiol 2hB e PCLdiol 2hS. Os valores de massa molar destes produtos, que foram obtidos com o mesmo tempo de reação e sob a mesma temperatura, foram muito próximos, indicando que a adição de acetato de zinco ao meio reacional não influenciou significativamente a cinética de reação de glicólise da PCL. Como a PCL foi obtida sinteticamente, é possível que o resíduo de catalisador presente no polímero proveniente de sua síntese, provavelmente octanoato de estanho [55], tenha sido suficiente para catalisar a glicólise.

As curvas de DSC referentes ao resfriamento e o segundo aquecimento para a PCL e seus produtos de reação em presença e ausência de catalisador são apresentadas na Figura 13.

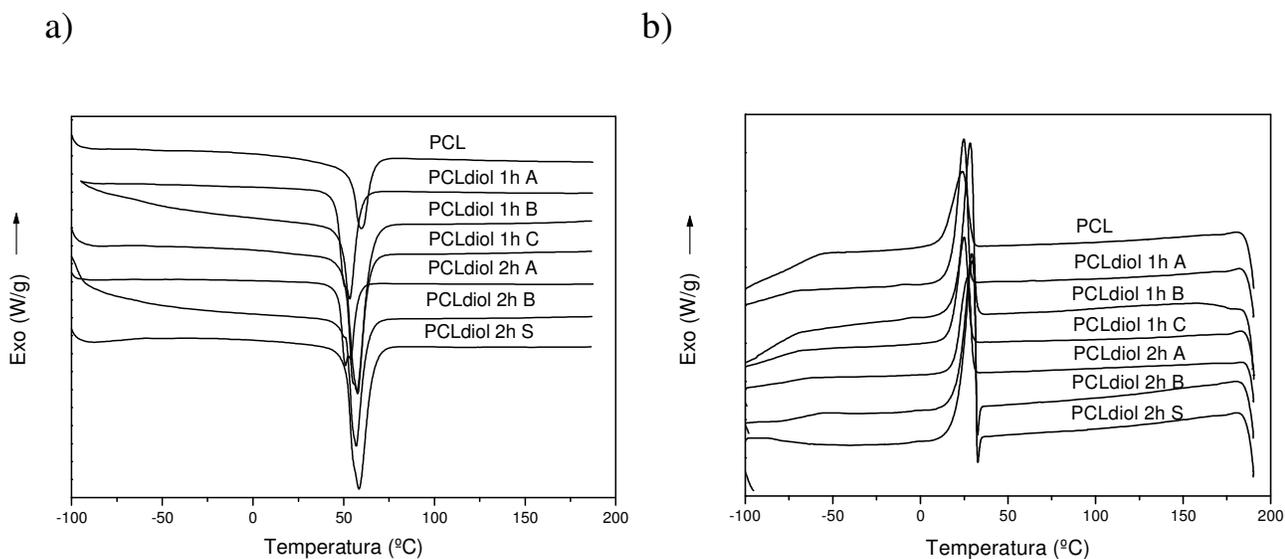


Figura 13: Curvas de DSC obtidas para PCL e seus produtos de glicólise do: a) 2º aquecimento e b) resfriamento, ambos a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Na análise das curvas de DSC dos produtos da glicólise da PCL em comparação com a PCL original, não é observada mudança significativa nas temperaturas de cristalização e de fusão. Entretanto, a entalpia de fusão é maior para os produtos de glicólise do que da PCL original, indicando um aumento no grau de cristalinidade do material com a diminuição da massa molar. A diminuição da massa molar pode, em princípio, facilitar a cristalização, levando ao aumento do grau de cristalinidade. Entretanto, se durante a glicólise foram introduzidos defeitos na cadeia polimérica, o grau de cristalinidade deve abaixar. Um estudo complementar da morfologia e cristalinidade do material poderia auxiliar na explicação deste fenômeno.

Os dados de temperatura de cristalização (T_c), fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos através das curvas apresentadas na Figura 13 são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Dados obtidos através das curvas de DSC para a PCL e seus produtos da glicólise.

Amostra/ tempo/código	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
PCL	24	60	67
PCLdiol 1h A	25	53	94
PCLdiol 1h B	28	58	91
PCLdiol 1h C	25	57	77
PCLdiol 2h A	27	51	89
PCLdiol 2h B	30	57	77
PCLdiol 2h S	30	58	77

IV.2.1.2 – GLICÓLISE DA PCL UTILIZANDO ÓXIDO DE DIBUTIL ESTANHO COMO CATALISADOR

A reação de glicólise da policaprolactona foi acompanhada por algumas horas.

Em um primeiro momento observou-se o comportamento de solubilidade do meio reacional sem a adição de catalisador por 2 horas e meia. Não houve solubilização total do polímero no etileno glicol, o que poderia prejudicar a uniformidade do produto obtido. Poucos minutos após adicionar o óxido de dibutil estanho, como catalisador, observou-se total solubilização do polímero, provavelmente devido ao aceleração da reação de cisão de cadeia e diminuição da massa molar.

Na tabela 6 são apresentados os resultados da análise de GPC dos produtos obtidos da glicólise da PCL em função do tempo de adição do catalisador, nesta tabela são apresentadas as massas molares referentes aos principais picos da curva de GPC (vide anexo A), assim como I_{OH} e a massa molar calculada a partir deste valor em função do tempo de reação.

Tabela 9: Dados obtidos através de análise de I_{OH} e GPC dos produtos da glicólise da PCL.

Produto e tempo de reação (min)	Índice de Hidroxila		GPC		
	I_{OH} ($\text{mg}_{\text{KOH}}\text{g}^{-1}$)	\overline{M}_n^* (g mol^{-1})	\overline{M}_n (g mol^{-1})	\overline{M}_w (g mol^{-1})	Polidispersidade
PCL30	130	857	929	18758 964	1,04
PCL60	185	605	6287	8026 881	1,27
PCL90	186	602	5309	6768 902	1,27
PCL120	154	727	4878	6007 911	1,23
PCL180	156	718	4359	5252 976	1,21

* calculado a partir do I_{OH} .

Os resultados obtidos da estimativa de massa molar por índice de hidroxila e análise de GPC são apresentados na Figura 14.

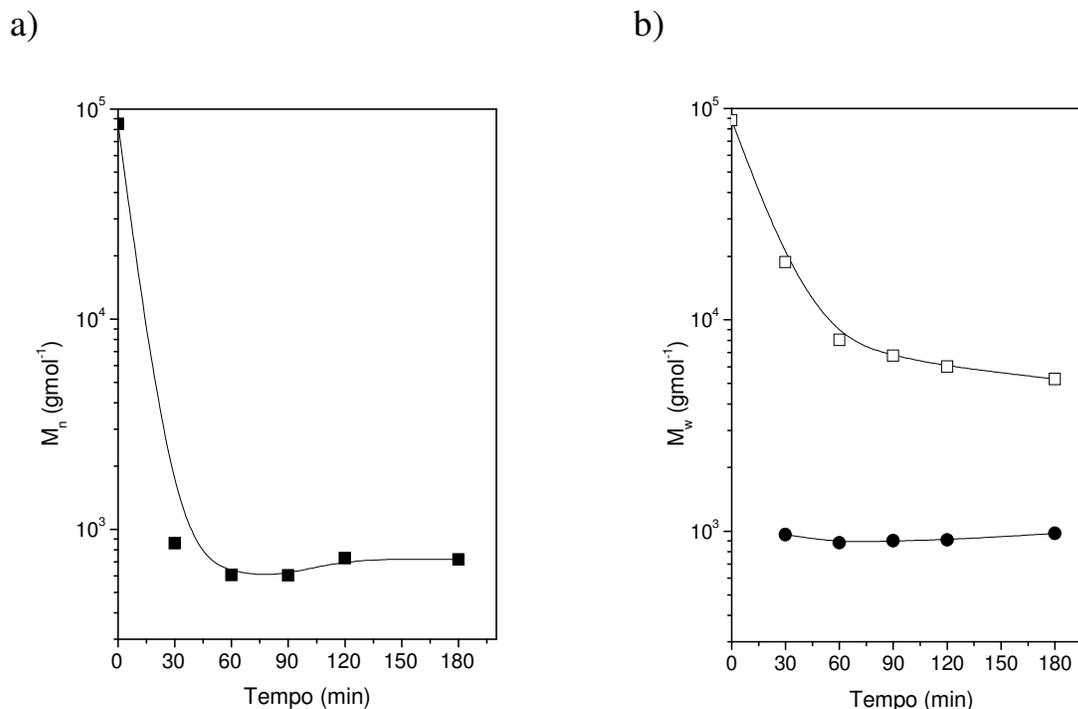


Figura 14: Resultado de massa molar dos produtos de glicólise da PCL. a) Massa molar média numérica obtida por índice de hidroxila em função do tempo de reação; b) Massa molar ponderada obtida por GPC em função do tempo de reação de acordo com a legenda: (□) cadeias com maior massa molar e (●) cadeias com menor massa molar.

O índice de hidroxila indica que a massa molar da PCL sofre queda acentuada nos primeiros 30 minutos de reação, atingindo valor mínimo entre 60 e 90 minutos de reação e apresenta um leve aumento após este tempo. Isto pode ser resultado de reações paralelas com a hidroxila terminal do PCldiol com outra molécula de PCL, causando crescimento de cadeia, como na reação mostrada na Figura 10.

A análise das amostras por GPC (anexo A), como mostrado na Figura 14 b, indica que os produtos de glicólise da PCL apresentam distribuição bimodal de tamanhos de cadeia com uma grande diferença de massas molares entre esses grupos a partir de 30 minutos de reação. Verifica-se que desde o princípio da reação há o surgimento de grupos de cadeias com \overline{M}_w inferior a 1000 g mol^{-1} , sendo que a proporção relativa desse grupo aumenta até 120 minutos de reação em detrimento da quebra das cadeias do grupo de maior massa molar como pode ser observado pela área dos picos das curvas de GPC do anexo A. Este grupo de cadeias com maior massa molar continuou sofrendo queda de \overline{M}_n e \overline{M}_w em todo tempo de reação analisado. Em 180 minutos o aumento da abundância relativa do grupo de cadeias com massa molar superior (de acordo com a curva obtida, mostrada no Anexo A) sugere que a reação paralela, devido à recombinação de cadeias menores de PCL formando PCL-EG-PCL, seja favorecida.

IV.3 – POLIURETANAS

A reação destes dióis com isocianatos leva à formação de poliuretanas, um polímero que mantém os segmentos de poliésteres unidos por ligações uretânicas, permitindo o aumento da massa molar, dando origem a um material com propriedades distintas dos materiais de origem.

Neste trabalho, focamos a produção de uma poliuretana com segmentos de PHB e PCL, utilizando o hexametileno diisocianato (HDI), um isocianato alifático, segundo a reação apresentada na Figura 15.

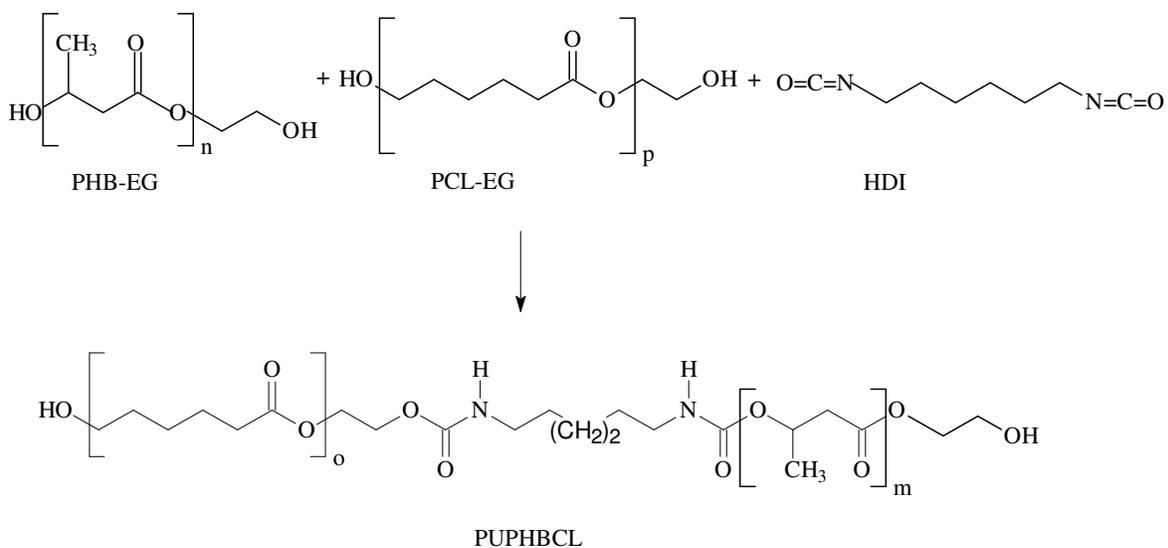


Figura 15: Reação de obtenção da PUPHBCL.

Na tabela 10 são apresentadas as massas molares médias, obtidas por GPC, dos oligômeros utilizados na preparação de cada poliuretano.

Tabela 10: Massas molares médias obtidas por GPC dos oligômeros utilizados na preparação das poliuretanas.

PU	Oligômero utilizado	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)
PUPCLc	PCLdiol	4360
PUPCLsc	PCLdiol	4360
PUPCLr	PCLdiol	5600
PUPHB	PHBdiol	1235
PUPHBCL	PCLdiol	4360
	PHBdiol	1235

IV.3.1 – ANÁLISE DE RMN ^1H DOS DIÓIS DE PHB E PCL E POLIURETANAS

São apresentados na Figura 16 os espectros de RMN ^1H obtidos para o PHBdiol obtido da glicólise em diglima por 192h e de seu produto de reação com HDI, a poliuretana PUPHB, bem como do PCLdiol obtido da glicólise em etileno glicol por 2h (PCLdiol 2hA) e dos seus produtos de reação com HDI com uso do catalisador, PUPCLc, e sem uso de catalisador PUPCLsc.

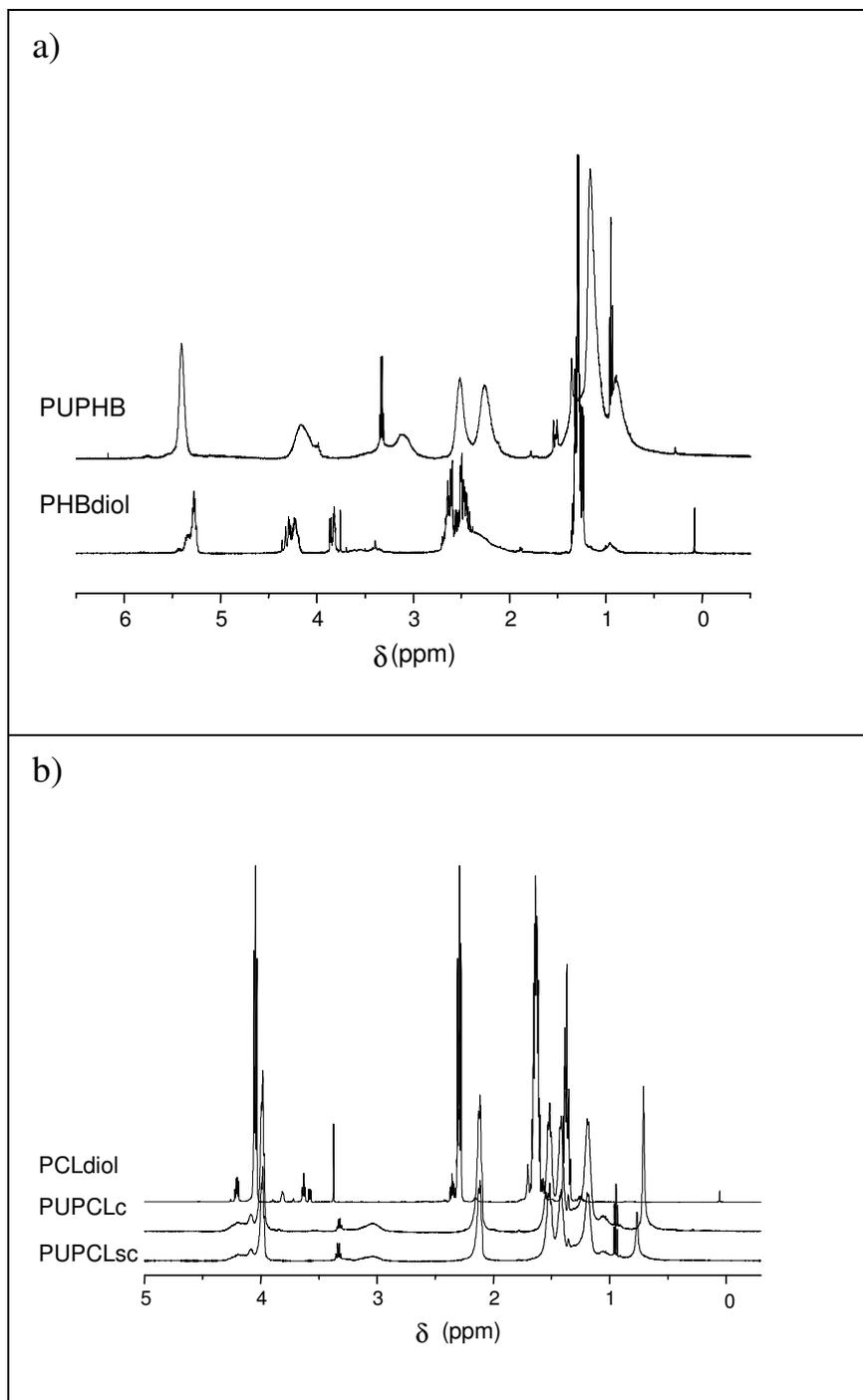


Figura 16: Espectros de RMN ¹H obtidos do: a) PHBdiol diglima e PUPHB; b) PCLdiol, PUPCLc e PUPCLsc.

As atribuições dos sinais dos espectros mostrados na Figura 16 são dadas na Tabela 11 e remetem às estruturas de cada produto apresentadas na Figura 3.

Tabela 11: Atribuição dos sinais dos espectros de RMN ^1H do PHBdiol, PUPHB, PCLdiol, PUPCLc, PUPCLsc e PUPHBCL segundo legenda da Figura 3.

PHBdiol		PUPHB		PCLdiol		PUPCLc		PUPCLsc		PUPHBCL	
At.	δ (ppm)	At.	δ (ppm)	At.	δ (ppm)	At.	δ (ppm)	At.	δ (ppm)	At.	δ (ppm)
D	1,28	J	0,93	III	1,38	J	0,69	J	0,78	J	0,97
B	2,41	D	1,15	II, IV	1,65	L	0,93	L	0,96	D,III	1,19
F	3,82	L	1,34	I	2,30	III	1,17	III	1,20	L	1,36
Y	4,22	B	2,38	V	4,06	II	1,40	II	1,43	II	1,43
H	4,28	N-H	3,11	F	2,37	IV	1,50	IV	1,53	IV	1,53
C	5,27	K	3,31	Y	3,39	I	2,10	I	2,13	I	2,12
		H	4,15	V	4,06	N-H	3,02	N-H	3,04	B	2,41
		C	5,39	H	4,21	K	3,31	K	3,34	N-H	3,13
						V	3,97	V	3,99	K	3,35
						H	4,25	H	4,18	V	3,99
										H	4,21
										C	5,42

Os espectros obtidos para as poliuretanas apresentam todos os sinais presentes nos polióis de partida com deslocamento para valores inferiores de

deslocamento químico (ppm). Isto caracteriza uma alteração nas ligações vizinhas a estes prótons, provocando uma alteração na blindagem dos mesmos, o que reflete na alteração de seus deslocamentos químicos. Além disto, por volta de 3 ppm há o aparecimento de sinal característico de ligação N-H. Estas alterações nos espectros confirmam a obtenção das poliuretanas.

Na figura 17 são apresentados os espectros de RMN ^1H da poliuretana de PHB e PCL (PUPHBCL), de PHB (PUPHB) e PCL (PUPCL).

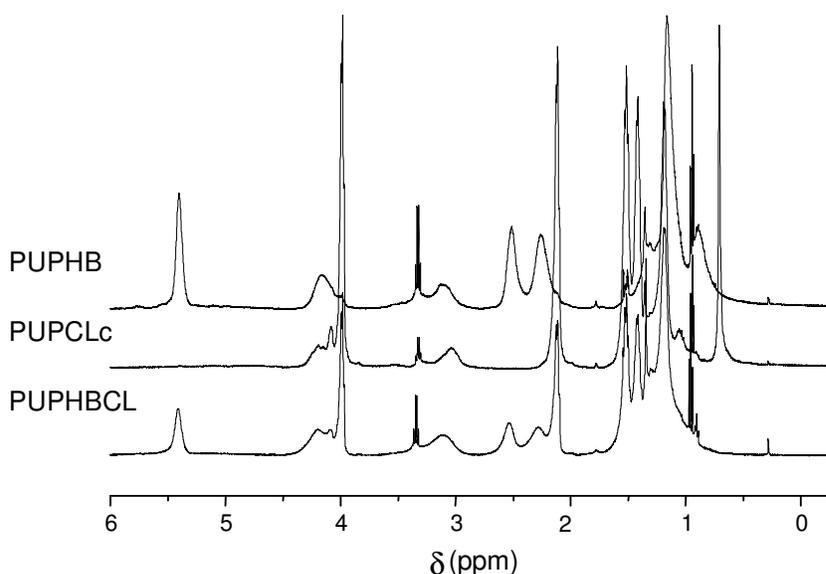


Figura 17: Espectros de RMN ^1H obtidos do PUPHB, PUPCLc e PUPHBCL.

Analisando os espectros apresentados na Figura 17 é observado que o espectro obtido para PUPHBCL apresenta os picos tanto presentes no espectro da poliuretana de PHB, quanto os presentes no espectro da poliuretana de PCL, além do sinal a 3,1 ppm referente ao próton da ligação N-H presente no grupo uretânico. Desta forma, tem-se a confirmação de que a poli(éster-uretana) de

polihidroxitirato e policaprolactona foi obtida. A proporção entre a PCL e PHB adicionado no meio reacional foi de 63 %mol de PCL e 37 %mol de PHB (calculado a partir da estimativa de massa molar por GPC e massa utilizada no preparo). A proporção de PCL e PHB na PUPHBCL obtida foi calculada a partir das integrações dos picos da metila do PHB (5,42 ppm) e do grupo CH₂ na posição V da PCL (3,99 ppm): assim, a composição da poliuretana obtida é de 25,6 %mol de PHB e 74,4 %mol de PCL. Considerando que estas proporções foram calculadas utilizando métodos diferentes, pode-se considerar que a composição da poliuretana obtida é próxima à da mistura de polióis feita no preparo da reação.

IV.3.2 - ANÁLISE DE FTIR DAS POLIURETANAS

Os espectros obtidos por FTIR para os dióis e produtos de reação dos dióis com isocianato são apresentados na Figura 18.

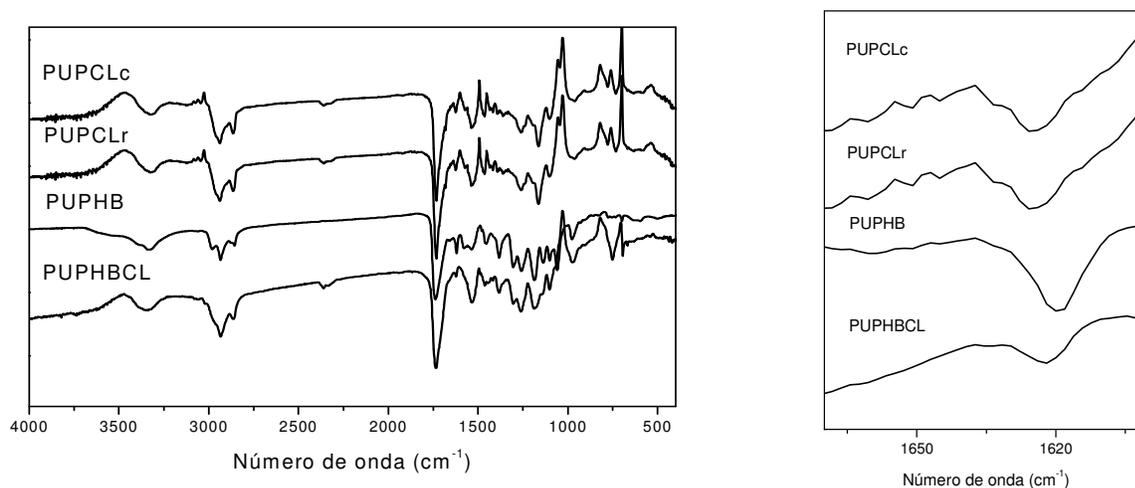


Figura 18: Espectros de FTIR obtidos para PUPHB, PUPCLc, PUPCLr e PUPHBCL. Em destaque região do grupo uretânico.

As poliuretanas PUPHB, PUPCL e PUPHBCL apresentaram picos referentes ao grupo uretânico[70] em torno de 1620 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} , como destacado na Figura 18.

Os sinais referentes a estiramento N-H, esperados em torno de 3400 cm^{-1} , não apareceram devido a estes estiramentos terem sido sobrepostos ao estiramento da ligação O-H das hidroxilas ainda presentes nas terminações das cadeias.

IV.3.3 – TESTE DE SOLUBILIDADE

Na reação do isocianato com os dióis para a formação das poliuretanas, é importante a estequiometria entre os reagentes para evitar a reticulação.

A reticulação se dá segundo a reação apresentado na Figura 19. [71]

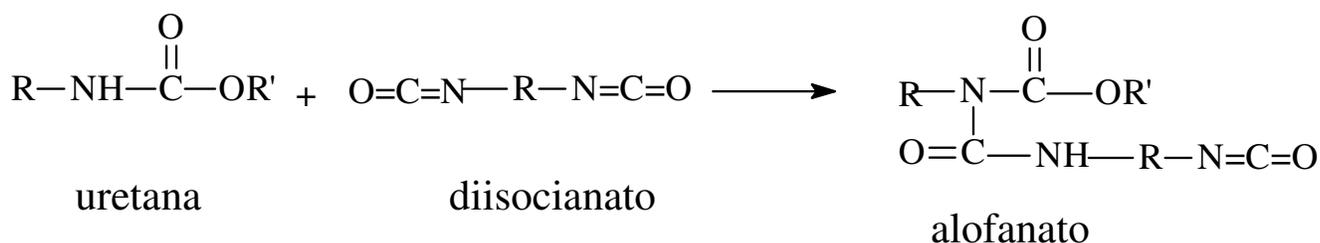


Figura 19: Reação de reticulação de poliuretanas.

A reticulação é definida pela presença de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, o que provoca mudanças nas características do material. O polímero torna-se um termofixo, ou seja, com a aplicação de calor e pressão

torna-se permanentemente rígido, não podendo ser posteriormente termoformado ou liquefeito. Há também mudanças na morfologia do material devido à dificuldade de cristalização e ausência de solubilidade. Devido às ligações entre as cadeias, o polímero apenas intumesce na presença de solvente.

Desta forma, o teste de solubilidade em diferentes solventes foi realizado para verificação da presença de reticulação nas poliuretanas obtidas.

A solubilidade dos produtos de glicólise e poliuretanas obtidas foi testada em clorofórmio, benzeno, dimetilformamida (DMF) e tetrahidrofurano (THF). O resultado do teste é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12: Solubilidade dos produtos de glicólise e poliuretanas obtidas.

Solvente	PHBdiol	PCLdiol	PUPHB	PUPCL	PUPHBCL	PUPCLr
Clorofórmio	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
Benzeno	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
DMF	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
THF	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel

A amostra de PUPHB não apresentou solubilidade aparente em benzeno, porém foi possível detectar a sua presença em solução através de RMN ¹H, e em THF pelo GPC. Assim, conclui-se que este material é parcialmente reticulado.

A PUPCLr apresentou intumescimento em todos solventes, indicando se tratar de um material reticulado. Esta reticulação deu-se, provavelmente,

devido a uma adição de diisocianato em excesso, devido ao cálculo estequiométrico ter sido baseado na massa molar média obtido pelo índice de hidroxila.

IV.3.4 – ANÁLISE DE GPC DAS POLIURETANAS

Os dados de distribuição de massa molar obtidos pela análise de GPC das poliuretanas são apresentados na tabela 13.

Tabela 13: Dados obtidos através de análise de GPC das PUs sintetizadas.

POLIURETANA	GPC			Polidispersidade
	Retenção (min)	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	
PUPHB	29,683	< 24800	n.d.	n.d.
PUPCLc	28,617	< 24800	n.d.	n.d.
PUPCLsc	28,017	51300	58000	1,1
PUPHBCL	29,783	< 24800	n.d.	n.d.

n.d.: não determinado, fora da curva de calibração.

Para a maioria das poliuretanas não foi possível determinar a massa molar por GPC, devido ao tempo de retenção nas colunas de GPC terem sido superiores à faixa de tempos da curva de calibração (24800 Da; máximo de 28,150 min). Porém, pelos tempos de retenção obtidos para as poliuretanas e pelo valor de massa molar média obtida para a PUPCLsc é possível afirmar

que houve aumento de massa molar desses produtos, em relação aos dióis de partida.

IV.3.5 – ANÁLISE DE DSC DAS POLIURETANAS

As curvas de DSC obtidas no segundo aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para os dióis de PHB e PCL e os produtos obtidos da reação desses dióis com HDI são apresentadas nas Figuras 20 a, b e c.

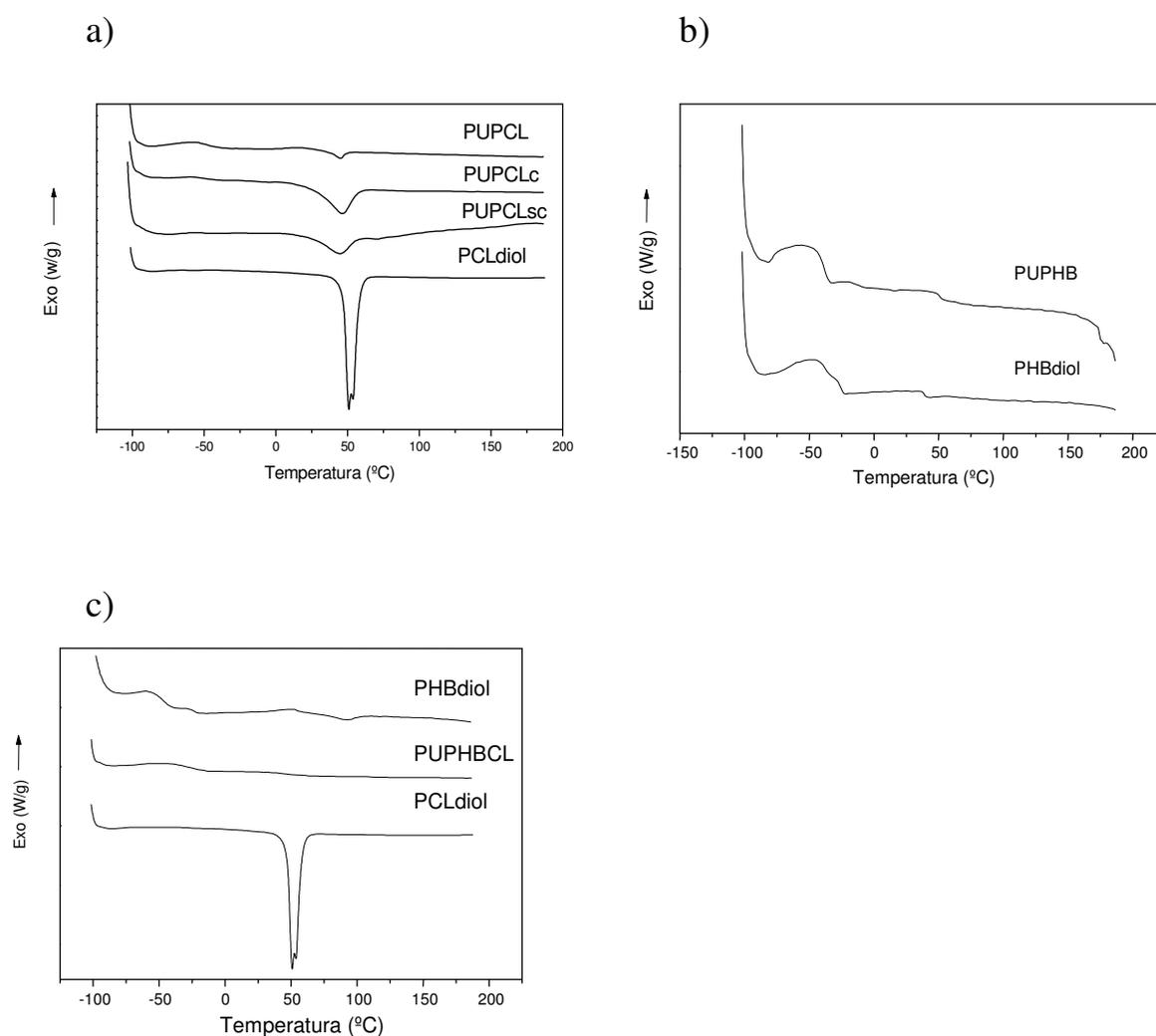


Figura 20: Curvas referentes ao 2º aquecimento de DSC a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para: a) PCLdiol, PUPCLr, PUPCLc e PUPCLsc; b) PHBdiol e PUPHB; c) PCLdiol, PHBdiol e PUPHBCL.

As curvas apresentadas na Figura 20a indicam que não há variação significativa nas temperaturas de transição vítrea e fusão para os PCLdiol e as poliuretanas obtidas a partir deles. A diferença no comportamento térmico destes materiais consiste na diminuição da entalpia de fusão entre o PCLdiol e as poliuretanas, o que indica que as poliuretanas apresentam menor fração cristalina quando comparadas aos dióis de PCL. Para a poliuretana reticulada, há uma acentuada diminuição da área do pico de fusão ($\Delta H = 4 \text{ Jg}^{-1}$), enquanto as poliuretanas apresentam entalpia de fusão igual a aproximadamente um terço do valor para o polioliol que lhes deu origem. Já a poliuretana PUPCLc tem entalpia de fusão igual à metade do valor encontrado para o polioliol.

A partir das curvas apresentadas na Figura 20b do PHBdiol e PUPHB observa-se que há uma pequena alteração no comportamento térmico dos materiais. Enquanto o PHBdiol apresenta duas transições vítreas em -39 e -25 °C e fusão a 40 °C, a poliuretana obtida, PUPHB, apresenta apenas uma de transição vítrea a -39 °C e fusão a 51 °C. As entalpias de fusão não puderam ser determinadas devido à dificuldade de se estabelecer uma linha de base para a determinação da área do pico.

A diminuição brusca da capacidade calorífica da amostra de PUPHB a partir de 150 °C é referente à degradação térmica do material, que foi verificado pela análise de TGA, conforme será discutido em seguida.

As curvas apresentadas na Figura 20c indicam que a reação dos dióis de PHB e PCL com o isocianato resultou em um produto com características térmicas bastante diferentes dos polímeros funcionalizados utilizados na reação. O PCLdiol apresenta transição vítrea em -57 °C e sua temperatura de fusão é de 51 °C. O PHBdiol, como já discutido, apresenta temperaturas de transição vítrea em -39 e -25 °C e ainda temperatura de início de fusão de 38

°C. A PUPHBCL apresenta comportamento de material predominantemente amorfo, semelhante à PUPHB, não apresentando o pico de fusão acentuado como na curva obtida para amostra de PUPCL. Desta forma, conclui-se que a formação da poliuretana com distribuição aleatória dos blocos PHB e PCL dificulta a cristalização dos segmentos de cadeia da policaprolactona.

As informações de entalpia de fusão, temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão analisadas da figura 20, são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f) para os dióis e poliuretanas obtidas a partir deles.

Amostra	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
PCLdiol	-57	53	95
PUPCLc	-55	54	46
PUPCLsc	-51	44	32
PUPCLr	-48	45	4
PHBdiol	-39 e -25	40	
PUPHB	-39		
PUPHBCL	-28		

IV.4 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

Para a determinação das temperaturas de transição vítrea dos materiais na análise de DMA tomou-se como referência os máximos das curvas de módulo de perda (E''), enquanto as temperaturas de fusão são marcadas pela diminuição brusca nos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'').

Na Figura 21 são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento (E'), e de perda (E'') em função da temperatura, obtidas por Análise Dinâmica Mecânica (DMA), das amostras de poliuretana de policaprolactona não reticulada e reticulada, respectivamente: PUPCLc e PUPCLr.

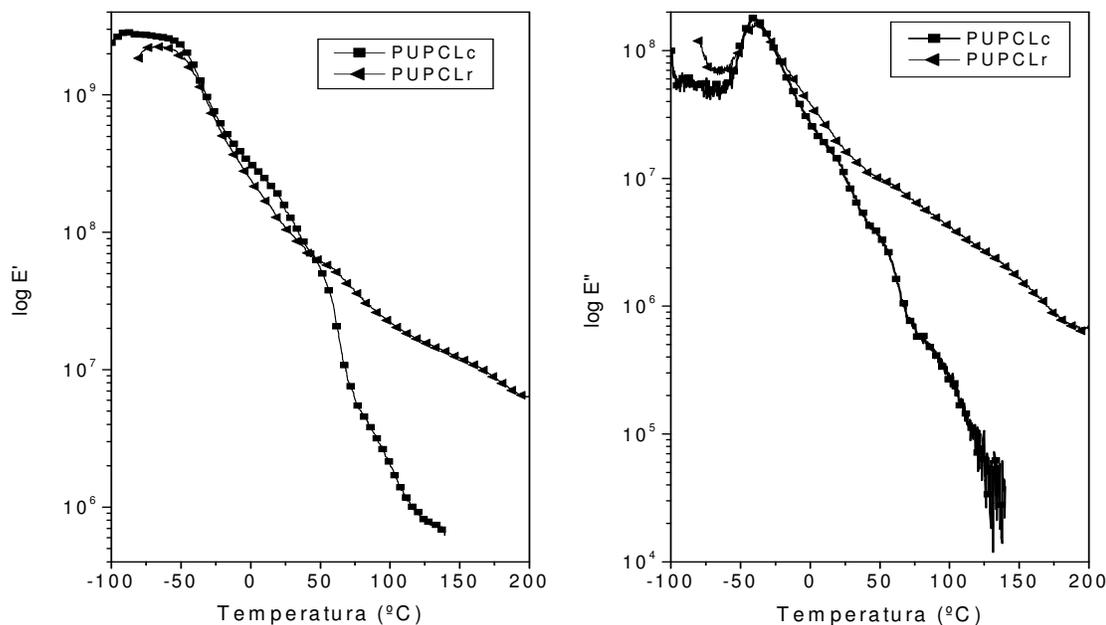


Figura 21: Módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') em função da temperatura para PUPCLc e PUPCLr.

O comportamento dinâmico-mecânico não apresenta diferença entre a PUPCLc e PUPCLr até a temperatura de transição vítrea (em torno de -40 °C), porém, a partir desta temperatura é possível notar grande diferença no comportamento dinâmico-mecânico destas poliuretanas. Enquanto a PUPCLc tem quedas bruscas em ambos os módulos E' e E'' em 21 °C e 50 °C, com fusão em 140 °C, os módulos E' e E'' da PUPCLr decaem gradativamente até o

final do ensaio (200 °C), indicando um material predominantemente amorfo contendo ligações cruzadas que impedem que o material escoe completamente.

Na Figura 22 são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento (E'), e de perda (E'') em função da temperatura, das amostras PUPCLc, PUPHBCL e PUPHB.

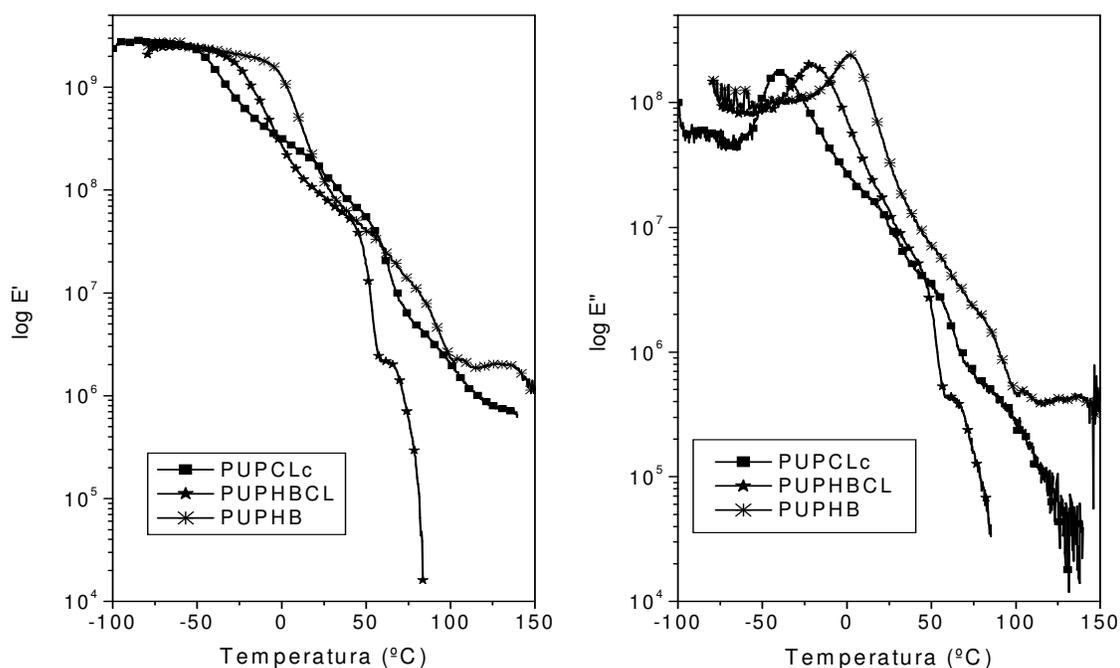


Figura 22: Módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') em função da temperatura para PUPCLc, PUPHBCL e PUPHB.

As curvas da análise dinâmico-mecânica mostradas na Figura 22 permitem a análise comparativa da região de transição vítrea das diferentes poliuretanas, sendo constatada a seguinte ordem crescente de T_g : PUPCLc < PUPHBCL < PUPHB.

Acima da T_g , as poliuretanas apresentam comportamento dependente de sua massa molar, da presença de fases cristalinas e do grau de cristalinidade. A curva de DSC para PUPHBCL (Figura 20c) apresenta alguma alteração de linha de base acima da transição vítrea, mas não há evidências de um pico de fusão. Enquanto as curvas de DSC para a PUPCLc (Figura 20a) e PUPHB (Figura 20b) apresentam indícios de uma fase cristalina. Estas diferenças entre estas poliuretanas são responsáveis pelo perfil das curvas de DMA e DSC acima da T_g .

IV.5 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Foi realizada a análise termogravimétrica em atmosfera de argônio de todos os materiais trabalhados neste projeto: os materiais de partida PHB e PCL; assim como os seus produtos de glicólise, PHBdiol e PCLdiol; e poliuretanas, PUPCL, PUPHB e PUPHBCL. As curvas obtidas de perda de massa e primeira derivada são apresentadas na Figura 23.

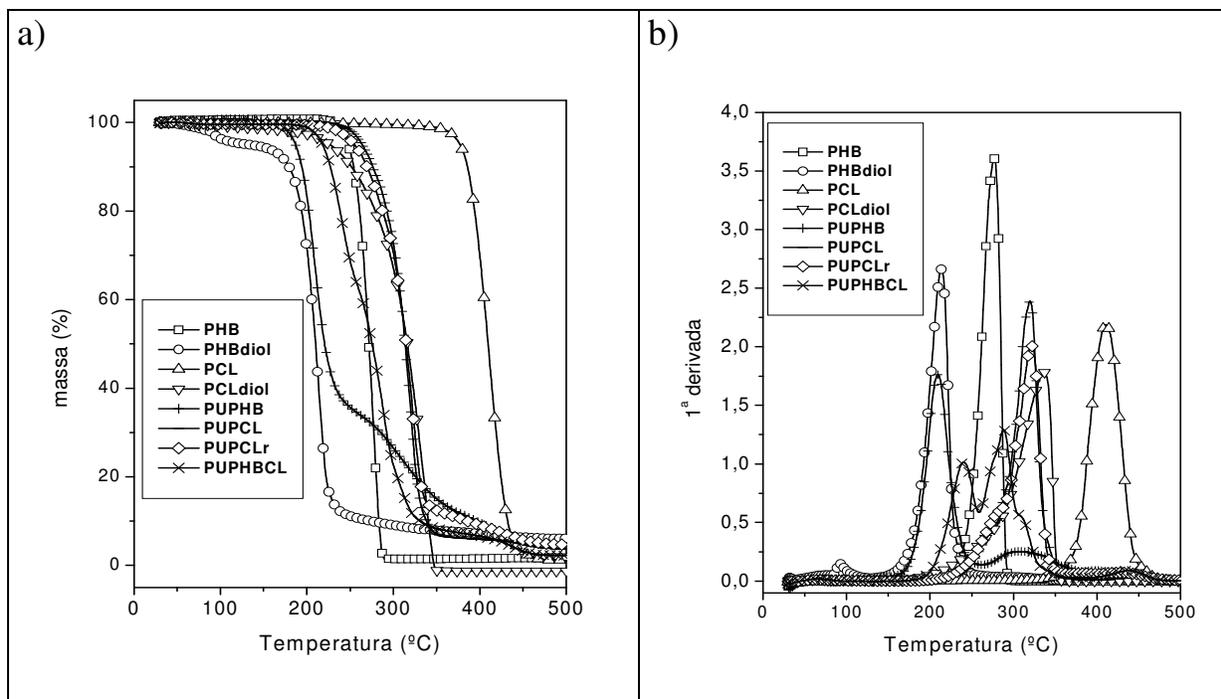


Figura 23: Curvas termogravimétricas em atmosfera de argônio dos materiais precursores e produtos sintetizados. a) curva de perda de massa e b) primeira derivada das curvas.

Em geral, a glicólise tanto do PHB, quanto da PCL, resultou em produtos com menor estabilidade térmica, enquanto as poliuretanas, em geral, apresentaram comportamento intermediário ao dos polióis de PHB e PCL.

O PHB inicial apresenta uma única etapa de degradação térmica começando em 258 °C, com taxa máxima de perda de massa em 278 °C. O PHBdiol apresenta uma perda de massa a 89 °C, referente à perda de solvente residual, e uma etapa de degradação térmica a 196 e 214 °C, início e máxima taxa de degradação, respectivamente. A PUPHB apresentou duas etapas de degradação térmica com inícios em 192 e 208 °C, e máximos em 288 e 306 °C. Estes inícios de perda de massa abaixo de 200 °C para as amostras do PHBdiol obtido em diglima e PUPHB justificam a diminuição da capacidade calorífica observadas na análise de DSC.

O PCL inicial apresenta uma etapa de degradação em 288 e 410 °C, início e taxa máxima de perda de massa. O PCLdiol manteve a temperatura de início em 290 °C, entretanto apresentou menor temperatura de taxa máxima de degradação do material, que foi determinada em 328 °C. As PUPCLs apresentam pouca variação na degradação térmica em relação ao PCLdiol. A principal degradação responsável por 94% de perda de massa tem início em 293 °C e temperatura de taxa máxima de degradação em 320 °C, porém apresenta uma segunda etapa de degradação responsável por 2% da perda de massa com início em 432 °C e máximo em 450 °C. No caso da PUPCLr, esta segunda etapa de degradação é responsável por 7% de perda de massa estando as temperaturas de início e máximo em 425 e 457 °C, respectivamente.

A poliuretana PUPHBCL, apresenta comportamento intermediário aos dióis de PCL e PHB apresentando 3 etapas de degradação térmica, com inícios e taxas máximas de degradação térmica nas temperaturas: 220 e 239 °C, 275 e 288 °C, 418 e 437 °C respectivamente.

V – CONCLUSÃO

O PHB foi funcionalizado adequadamente pelas reações de transesterificação com etileno glicol. A rota de síntese testada que apresentou melhor desempenho foi a utilizando diglima como solvente e dibutil diacetato de estanho como catalisador, produzindo oligômeros com menor massa molar em um tempo de reação de 192h, com mínima presença de grupos crotonatos.

A glicólise da PCL apresentou grande redução de massa molar utilizando o próprio etileno glicol como solvente em apenas duas horas de reação.

Foi possível obter as poliuretanas, a partir dos polióis sintetizados, com pequeno crescimento da massa molar, em relação aos oligômeros, e comportamento térmico distinto dos oligômeros de origem, apresentando baixa ou ausência de cristalinidade.

VI – BIBLIOGRAFIA

- 1) E. Chiellini, R. Solaro, “Biodegradable polymers and plastics”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, USA, (2003).
- 2) C. Rozsa, M. Gonzalez, N. Galego, P. Ortiz, J. Martinez, R. Martinez, M. R. Gómez, “Biosynthesis and characterization of poly(β -hydroxybutyrate) produced by *Bacillus circulans*”, Polymer Bulletin, **37**, 429 (1996).
- 3) D. Y. Kim, Y. H. Rhee, “Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi”, Applied Microbiology and Biotechnology, **61**, 300 (2003).
- 4) R. V. Nonato, P. E. Mantelatto, C. E. V. Rossel, “ Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol”, Applied Microbiology and Biotechnology, **57**, 1 (2001).
- 5) A. Steinbüchel, “Perspectives for biotechnological production and utilization of biopolymers: metabolic engineering of polyhydroxyalkanoate biosynthesis pathways as a successful example” Macromolecular Bioscience, **1**, 1 (2001).
- 6) G. Impallomeni, M. Giuffrida, T. Barbuzzi, G. Masumarra, A. Ballisteri, “Acid catalyzed transesterification as a route to Poly(3-hydroxybutyrate-co- ϵ -caprolactone) copolymers from they homopolymers”, Biomacromolecules, **3**, 835 (2002).
- 7) Y. Ikada, H. Tsuji, “Biodegradable polyesters for medical and ecological applications” Macromolecular Rapid Communications, **21**, 117 (2000).
- 8) N. Galego, C. Rozsa, R. Sánchez, J. Fung, A. Vázquez, J. S. Tomás, “Characterization and application of poly(β -hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials” Polymer Testing, **19**, 485 (2000).
- 9) H. Abe, Y. Doi, H. Aoki, T. Akehata, Y. Hori, A. Yamaguchi, “Physical properties and enzymatic degradability of copolymers of (R)-3-hydroxybutiric and 6-hydroxyhexanoic acids”, Macromolecules, **28**, 7630 (1995).
- 10) R. Chandra, R. Rustgi, “Biodegradable polymers”, Progress in Polymer Science, **23**, 1273 (1998).
- 11) P.J. Barham, A.J. Keller, “The relationship between microstructure and mode of fracture in polyhydroxybutyrate”, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **24**, 69, (1986)
- 12) Y. Hori, Y. Takahashi, A. Yamaguchi, T. Nishishita, “Ring opening copolymerization of optically active β -butyrolactone using distannoxane catalysts: synthesis oh high molecular weight poly(3-hydroxybutyrate)”, Macromolecules, **26**, 5533 (1993).

- 13) S. Hiki, M. Miyamoto, Y. Kimura, "Synthesis and characterization of hydroxy-terminated [RS]-poly(3-hydroxybutyrate) and its utilization to copolymerization with L-lactide to obtain a biodegradable thermoplastic elastomer" *Polymer*, **41**, 7369 (2000).
- 14) T. Ohura, Y. Aoyagi, K. Takagi, Y. Yoshida, K. Kasuya, Y. Dóí, "Biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoic acids) fibers and isolation of poly(3-hydroxybutyric acid)-degrading microorganisms under aquatic environments", *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 23 (1999).
- 15) Y. Doi, Y. Kaneshawa, M. Kunioka, "Biodegradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)" *Macromolecules*, **23**, 26 (1990).
- 16) N. Yoshie, Y. Oike, K. Kasuya, Y. Doi, Y. Doi, "Change of surface structure of poly(3-hydroxybutyrate) film upon enzymatic hydrolysis by PHB depolymerase", *Biomacromolecules*, **3**, 1320 (2002).
- 17) M. Canetti, M. Urso, P. Sodocco, "Influence of the morphology and of the supermolecular structure on the enzymatic degradation of bacterial poly(3-hydroxybutyrate)", *Polymer*, **40**, 2587 (1999).
- 18) Y. Doi, K. Sudeshi, "Synthesis, structure and properties of poly(hydroxyalkanoates): biological polyesters", *Progress in Polymer Science*, **25**, 1503 (2000).
- 19) W. D. Luzier, "Materials derived from biomass/biodegradable materials", *Proceedings of the National Academic Science of the United States of America*, **89**, 839 (1992).
- 20) T. M. Scherer, R. C. Fuller, S. Goodwin, R. W. Lenz, "Enzymatic hydrolysis of oligomeric models of poly-3-hydroxybutyrate", *Biomacromolecules*, **1**, 577 (2000).
- 21) H. Abe, I. Matsubara, Y. Doi, "Physical properties and enzymatic degradability of polymer blends of bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] stereoisomers", *Macromolecules*, **28**, 844 (1995).
- 22) M. Scandola, M.L. Focarete, M. Gazzano, A. Matuszowicz, W. Sikorska, G. Adamus, P. Kurcok, M. Kowalczyk, Z. Jedlinski, "Crystallinity-induced biodegradation of novel[(R,S)- β -butirolactone]-b-pivalolactone copolymers" *Macromolecules*, **30**, 25, 7743 (1997).
- 23) Y. He, X. Shuai, K. Kasuya, Y. Doi, Y. Inoue, "Enzymatic degradation of atactic poly(R,S-3-hydroxybutyrate) induced by amorphous polymers and the enzymatic degradation temperature window of an amorphous polymer system" *Biomacromolecules*, **2**, 3, 1045 (2001).
- 24) H. H. G. Jellinek, H. Kachi, "Degradation and stabilization of polymers", vol 2, Elsevier, USA, (1989).

- 25) N. Galego, C. Rozsa, R. Sánchez, J. Fung, A. Vázquez, J. S. Tomás, “Characterization and application of poly(β hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials”, *Polymer Testing*, **19**, 485 (2000).
- 26) Y. Aoyagi, K. Yamashita, Y. Doi, “Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]” *Polymer Degradation and Stability*, **76**, 1, 53 (2002).
- 27) F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, “Thermal decomposition of biodegradable polyesters – I: poly(β -hydroxybutyric acid)”, *Polymer Degradation and Stability*, **52**, 25 (1996).
- 28) A. Gonzalez, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, M. Iriarte, J.J. Iruin, “Application of pyrolysis/gas chromatography/fourier transform infrared spectroscopy and TGA techniques in the study of thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate)” *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 2, 347 (2005).
- 29) R. S. Lehrle, R. J. Williams, “Thermal degradation of bacterial poly(hydroxybutyric acid): mechanisms from the dependence of pyrolysis yields on sample thickness” *Macromolecules*, **27**, 14, 3782 (1994).
- 30) S. Nguyen, G. Yu, R.H. Marchessault, “Thermal degradation of poly(3-hydroxyalkanoates): preparation of well-defined oligomers” *Biomacromolecules*, **3**, 1, 219 (2002).
- 31) C. Carminatti, F. El Messane, M. C. Z. Brandão, V. R. Pinheiro, “Produção de PHAs”, acessado em http://www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad/trabalhos_grad_2006-1/pha.pdf dia 09/04/2008.
- 32) M. Erceg, T. Kovačić, I. Klarić, “Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate” *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 313 (2005).
- 33) M. Scandola, M.L. Focarete, G. Adamus, W. Sikorska, I. Baranowska, S. Świerczek, M. Gnatowski, M. Kowalczyk, Z. Jedliński, “Polymer blends of natural poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and a synthetic atactic poly(3-hydroxybutyrate). Characterization and biodegradation studies” *Macromolecules*, **30**, 2568 (1997).
- 34) G. Ceccorulli, M. Pizzoli, M. Scandola, “Effect of a low molecular weight plasticizer on the thermal and viscoelastic properties of miscible blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose acetate butyrate” *Macromolecules*, **26**, 6722 (1993).
- 35) S. Choe, Y. Cha, H. Lee, J. S. Yoon, H. J. Choi, “Miscibility of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(vinyl chloride) blends” *Polymer*, **36**, 4977 (1995).

- 36) J. S. Yoon, S. H. Oh, M. N. Kim, "Compatibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends" *Polymer*, **39**, 2479 (1998).
- 37) H. Abe, Y. Doi, Y. Kumagai, "Synthesis and characterization of poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate-*b*-6-hydroxyhexanoate] as a compatibilizer for a biodegradable blend of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and poly(6-hydroxyhexanoate)" *Macromolecules*, **27**, 6012 (1994).
- 38) S.H. Park, S.T. Lim, T.K. Shin, H. J. Choi, M. S. Jhon, "Viscoelasticity of biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide)", *Polymer*, **42**, 5737 (2001).
- 39) N. Koyama, Y. Doi, "Miscibility, thermal properties, and enzymatic degradability of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] with poly(ϵ -caprolactone-co-lactide)", *Macromolecules*, **29**, 5843 (1996).
- 40) R. Lehrle, R. Williams, C. French, "Thermolysis and methanolysis of poly(β -hydroxybutyrate): random scission assessed by statistical analysis of molecular weight distributions", *Macromolecules*, **28**, 4408 (1995).
- 41) Z. Špitalský, I. Lacík, E. Latthová, I. Janigová, I. Chodák, "Controlled degradation of polyhydroxybutyrate via alcoholysis with ethylene glycol or glycerol" *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 856 (2006).
- 42) G. R. Saad, H. Seliger, "Biodegradable copolymers based on bacterial poly((R)-3-hydroxybutyrate): thermal and mechanical properties and biodegradation behaviour", **83**, 101 (2004).
- 43) M. S. Reeve, S. P. McCarthy, R. A. Gross, "Preparation and characterization of (R)-poly(β -hydroxybutyrate)-poly(ϵ -caprolactone) and poly(β -hydroxybutyrate)-poly(lactide) degradable diblock copolymers", *Macromolecules*, **26**, 888 (1993).
- 44) Y. Hori, M. Susuki, Y. Okeda, T. Imai, M. Sakaguchi, Y. Takahashi, A. Yamaguchi, S. Akutagawa, "A novel biodegradable poly(urethane ester) synthesized from poly(3-hydroxybutyrate) segments", *Macromolecules*, **25**, 5117 (1992).
- 45) T. D. Hirt, P. Neuenschwander, U. W. Suter, "Synthesis of degradable, biocompatible, and tough block-copolyesterurethanes", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **197**, 1609 (1996).
- 46) T. D. Hirt, P. Neuenschwander, U. W. Suter, "Telechelic diols from poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(R)-3-hydroxybutyric acid]-co-[(R)-3-hydroxyvaleric acid]" *Macromolecular Chemistry and Physics*, **197**, 1609 (1996).
- 47) M. Borkenhagen, R. C. Stoll, P. Neuenschwander, U. W. Suter, P. Aebischer, "In vivo performance of a new biodegradable polyester urethane system used as a nerve guidance channel" *Biomaterials*, **19**, 2155 (1998).

- 48) G. R. Saad, Y. J. Lee, H. Seliger, "Synthesis and characterization of biodegradable poly(ester-urethanes) based in bacterial poly(R-3-hydroxybutyrate)" *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 703 (2002).
- 49) A. P. Andrade, B. Witholt, R. Hany, T. Egli, Z. Li, "Preparation and characterization of enantiomerically pure telechelic diols from mcl-poly[(R)-3-hydroxyalkanoates]", *Macromolecules*, **35**, 684 (2002).
- 50) H. R. Lin, C. J. Kuo, Y. J. Lin, "Synthesis and characterization of biodegradable polyhydroxy butyrate-based polyurethane foams" *Journal of Cellular Plastics*, **39**, 101 (2003).
- 51) A. P. Andrade, P. Neuenschwander, R. Hany, T. Egli, B. Witholt, Z. Li, "Synthesis and characterization of novel copoly(ester-urethane) containing blocks of poly-[(R)-3-hydroxyoctanoate] and poly-[(R)-3-hydroxybutyrate]", *Macromolecules*, **35**, 4946 (2002).
- 52) C. Chen, B. Fei, S. Peng, H. Wu, Y. Zhuang, X. Chen, L. Dong, Z. Feng, "Synthesis and characterization of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) copolyester by transesterification", *Journal of Polymer Science*, **40**, 1893 (2002).
- 53) Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura, K. Soga, "Nuclear magnetic resonance studies of poly(β -hydroxybutyrate) and a copolyester of β -hydroxybutyrate and β -hydroxyvalerate isolated from *alcaligenes eutrophus* H16", *Macromolecules*, **19**, 2860 (1986).
- 54) G. Kovalevsky, K. Barnhart, "Norplant and other implantable contraceptives", *Clinical Obstetrics and Gynecology*, **44**, 92 (2001).
- 55) O. Coulembier, P. Degée, J. L. Hedrick, P. Dubois, "From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: essentially poly(β -malic acid) derivatives", *Progress in Polymer Science*, **31**, 723 (2006).
- 56) K. Kasuya, K. Takagi, S. Ishiwatari, Y. Yoshida, Y. Doi, "Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters", *Polymer Degradation and Stability*, **59**, 327 (1998).
- 57) E. Ikada, "Electron microscope observation of biodegradation of polymers", *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **7**, 197 (1999).
- 58) A. Pettigrew, G. A. Rece, M. C. Smith, L. W. King, "Aerobic Biodegradation of Synthetic and Natural Polymeric Materials: A Component of Integrated Solid-Waste Management", *Journal of Macromolecular Science – Pure Applied Chemistry*, **32**, 811 (1995).
- 59) A. C. Albertsson, R. Renstad, B. Erlandsson, C. Eldsater, S. Karlsson, "Effect of processing additives on (bio)degradability of film-blown poly(ϵ -caprolactone)", *Journal of Applied Polymer Science*, **70**, 61 (1998).
- 60) D.R. Chen, J.Z. Bei, S.G. Wang, "Polycaprolactone microparticles and their biodegradation", *Polymer Degradation and Stability*, **67**, 455 (2000).

- 61) H. S. Yang, J. S. Yoon, M. N. Kin, "Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens", *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 131 (2005).
- 62) M. Tsuji, K. Suzuyoshi, "Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater", *Polymer Degradation and Stability*, **72**, 347 (2002).
- 63) M. Tsuji, K. Suzuyoshi, "Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater", *Polymer Degradation and Stability*, **72**, 357 (2002).
- 64) Y. Aoyagia, K. Yamashita, Y. Doi, "Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]", *Polymer Degradation and Stability*, **76**, 53 (2002).
- 65) O. Persenaire, M. Alexandre, P. Degée, P. Dubois, "Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone)", *Biomacromolecules*, **2**, 288 (2001).
- 66) D. Ardal, E. Yilgör, I. Yilgör, "Catalyst effect on the transesterification reactions between polycarbonate and polycaprolactone-B-polydimethylsiloxane triblock copolymers", *Polymer Bulletin*, **43**, 207 (1999).
- 67) A. Borkenhagen, R. C. Stoll, P. Neuenschwander, U. W. Suter, P. Aebischer, "*In vivo* performance of a new biodegradable polyester urethane system used as a nerve guidance channel", *Biomaterials*, **19**, 2155 (1998).
- 68) J. P. Santerre, K. Woodhouse, G. Laroche, R. S. Labow, "Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials", *Biomaterials*, **26**, 7457 (2005).
- 69) Sadtler, "Standart NMR Spectra", Philadelphia, Sadtler Research Laboratories, NMR n° 6402 (19--)
- 70) D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, "Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry", Harcourt, Brace, USA, (1996)
- 70) G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publisher: Germany, (1985).

VII - ANEXO A

Curvas obtidas por GPC discutidas neste trabalho.

