

1 2



9 0

UNIVERSIDADE D
COIMBRA

João Pedro Marques Pereira

**OTIMIZAÇÃO DE SÍNTESE DE POLIÉSTERES
INSATURADOS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química
orientada pela Doutora Paula Cristina Nunes Ferreira e pela Doutora Patrícia de
Jesus Pinto Alves e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da
Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.**

julho de 2021

João Pedro Marques Pereira

OTIMIZAÇÃO DE SÍNTESE DE POLIÉSTERES INSATURADOS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

**Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química submetida ao Departamento de
Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra**

Supervisores:

Dra. Paula Cristina Nunes Ferreira

Dra. Patrícia de Jesus Pinto Alves

Coimbra, julho de 2021



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Agradecimentos

O percurso feito ao longo destes últimos anos foi um culminar de altos e baixos pelos quais teria sido mais difícil de passar sem o apoio incondicional de muitas pessoas, pelo que venho por este meio, agradecer do fundo do meu coração.

Em primeiro lugar, agradecer à Doutora Paula Ferreira e à Doutora Patrícia Alves pela oportunidade de trabalhar neste tema e pela confiança depositada em mim, assim como à sua ajuda, disponibilidade, ideias e boa disposição. Sem as suas orientações este projeto não seria possível de concretizar.

À Teresa Cernadas que foi o meu pilar sempre que precisei de ajuda. Por me aturares no meu melhor e no meu pior e pelo apoio incondicional. Pelo tempo que dispensaste para me ajudar, pelas ideias, pelo incentivo e sobretudo pela amizade. Pelas palavras de otimismo e pelos ralhetes que me ajudaram a crescer como pessoa. Não é possível exprimir o quão agradecido estou por tudo. Muito obrigado por seres quem és!

Um obrigado a todas as pessoas que partilharam laboratório comigo, especialmente à Doutora Filipa Dinis e à Marta Santos pela aceitação e boa disposição, bom ambiente laboratorial e pela amizade. Pela ajuda na compreensão e análise de dados e na preparação de amostras. Obrigado pela preocupação e pela disponibilidade para me ajudarem.

À Engenheira Maria João e à Doutora Ana Borba pela paciência, ajuda e pela realização das análises de TGA e DSC. Às Engenheiras Andreia, Rafaela e Cátia pela boa disposição e por facultarem equipamento em falta para que as minhas reações fossem realizadas.

Obrigado às melhores pessoas que conheci no decorrer do curso: Eva e Telma, pelos melhores momentos que passei durante estes últimos anos e por sempre poder contar com elas em momentos difíceis. Obrigado à Jéssica, à Patrícia e ao Eryk que se juntaram á loucura de me aturar. À pessoa que conheci recentemente e que melhor me entendeu acerca de todas as frustrações no decorrer deste trabalho: Beatriz, agradeço pela companhia e pela entreaajuda durante este último ano. Aos meus restantes amigos quero agradecer pelo encorajamento e por estarem presentes durante este meu percurso.

Um obrigado especial à Ana, que desde criança considero uma irmã. Obrigado pelo apoio incondicional, pelas brincadeiras e pelos momentos partilhados

Por fim, mas não menos importante, quero agradecer á minha família, em especial aos meus pais e avós, pelo apoio incondicional durante esta aventura que foi o Mestrado em Engenharia Química. Obrigado pelo carinho, por toda a ajuda e por estarem sempre presentes. Sem vocês não teria sido capaz de terminar este percurso.

Resumo

Os poliésteres insaturados são materiais de alto desempenho que têm cada vez mais interesse, já que é possível alterar e combinar as suas propriedades para que possam ser aplicados nas mais variadas áreas, nomeadamente na área biomédica. São sintetizados a partir da policondensação de um ácido dicarboxílico com um diol, pelo que são várias as formulações possíveis e as condições reacionais utilizadas.

Neste trabalho, foram sintetizados poli(1,4-butileno fumarato) (PBF) e poli(1,4-butileno itaconato) (PBI) a partir da policondensação do 1,4-butanodiol (BTD) com, respetivamente, ácido fumárico (AF) e ácido itacónico (AI). Não foram utilizados solventes nem catalisadores durante a síntese destes materiais, sendo que foi utilizada Hidroquinona como inibidor para impedir o consumo das ligações duplas durante a reação. As condições reacionais, tais como estequiometrias (1:1 e 2:1), temperaturas (160 e 170 °C) e uso, ou não, de vácuo, foram alteradas para se estudar a influência destas variáveis nas propriedades do produto final.

Os materiais produzidos foram poliésteres insaturados e, dependendo da formulação, apresentaram-se com aparência sólida e cor branca (PBF) ou materiais líquidos e viscosos (PBI). As estruturas dos materiais foram confirmadas a partir de ATR-FTIR e ¹H RMN e a sua estabilidade térmica foi estudada através de TGA e DSC. Assim, foi verificado que a degradação destes produtos se dá num total de quatro estágios diferentes e que, para os sólidos brancos, se verificou um comportamento semi-cristalino com temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m), enquanto os líquidos apresentam um comportamento de materiais amorfos, observando-se apenas T_g .

A variação na estequiometria observou-se através dos espetros ATR-FTIR e ¹H RMN, sendo que esta foi a variável que mais influenciou as propriedades dos produtos finais. Visualmente, o excesso de diol tornou os sólidos rígidos em pastosos e os líquidos diminuíram na sua viscosidade, sendo que este aumento na quantidade de diol também permitiu a obtenção de valores ácidos (VA) mais baixos. As propriedades térmicas dos materiais foram influenciadas, sendo que se observou uma diminuição das T_m com o aumento da quantidade de diol, não se conseguindo obter conclusões acerca de eventuais alterações nas T_g .

Tanto a variação da temperatura como o uso de vácuo levaram a uma diminuição do tempo reacional, não sendo possível retirar conclusões acerca da sua influência nas propriedades dos materiais finais.

Palavras-Chave: Poliésteres insaturados, Otimização, 1,4-Butanodiol, Ácido Fumárico, Ácido Itacónico.

Abstract

Unsaturated polyesters are high performance materials that have increasingly interest to be applied in different areas, like biomedical applications, because of the ease at which is possible to modify and combine their properties. The polyesters are synthesised through a reaction of polycondensation between a dicarboxylic acid and a diol and there are multiple formulations, and a variety of different reaction conditions can be used.

In this work, poly(1,4-butylene fumarate) (PBF) and poly(1,4-butylene itaconate) (PBI) were synthesised by polycondensation of 1,4-butanediol (BTD) with fumaric (AF) or itaconic acid (AI). Hydroquinone was used as an inhibitor and no solvents or catalysts were used during the synthesis. Some variables were changed so their influence on the final product could be studied. The diol/diacid stoichiometry used were 1:1 and 2:1, with temperatures of 160 or 170°C and with or without the use of vacuum.

Unsaturated polyesters were successfully synthesised, and the resulting materials were presented as white solids (PBF) or viscous liquids (PBI). Their chemical structures were confirmed by ATR-FTIR and ¹H NMR, and their thermal properties were studied by TGA and DSC analysis. The materials decomposition was verified in a total of four stages and while the liquids showed an amorphous behaviour with only glass transition temperatures (T_g), the solids showed a semi-crystalline behaviour with all three of the different temperatures, them being glass transition (T_g), crystallisation (T_c) and melting temperatures (T_m).

The stoichiometry effect was shown, not only by the difference on the materials consistence but also, by the ATR-FTIR and ¹H NMR analysis. The increase in the diol amount led to the obtaining of low acid values (AV) and delayed the formation of crosslinked materials. Also, the thermal properties were influenced by this variable. More amounts of diol led to lower T_m, but it was not possible to get any conclusions about the influence on T_g.

The change on reaction temperatures and the use of vacuum led to a decrease on the reaction time and the effect of this variable changes on the final product properties were inconclusive.

KEYWORDS: Unsaturated Polyesters, Optimization, 1,4-Butanediol, Fumaric acid, Itaconic acid.

Índice

1	Introdução	3
1.1	Poliésteres	4
1.1.1	Diol	6
	1,4-Butanodiol.....	6
1.1.2	Ácidos Dicarboxílicos	9
	Ácido Fumárico.....	9
	Ácido Itacónico	12
2	Materiais e métodos.....	19
2.1	Materiais	19
2.2	Métodos de síntese	20
	Solução de Hidroquinona.....	22
2.3	Cálculo dos Valores Ácidos	223
	Solução de Hidróxido de Potássio.....	23
	Solução de Fenolftaleína.....	23
2.4	Métodos de Caracterização.....	24
2.4.1	Espectroscopia de infravermelho com reflexão total atenuada	24
2.4.2	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear.....	25
2.4.1	Análise termogravimétrica	26
2.4.2	Calorimetria diferencial de varrimento.....	27
3	Resultados e discussão	29
3.1	Síntese e caracterização dos produtos finais.....	29
3.2	Caracterização dos produtos ao longo da reação.....	41
3.3	Dificuldades e limitações.....	44
3.4	Estudo do efeito da estequiometria.....	45
3.5	Estudo do efeito da temperatura	48
3.6	Estudo do efeito do vácuo	50

4	Conclusões e Trabalhos futuros	53
4.1	Conclusões	53
4.2	Trabalhos futuros	55
5	Referências bibliográficas	56
	Anexo A – Montagem experimental	63
	Anexo B – Tabela Resumo	64
	Anexo C – Tentativa de dissolução	66
	Anexo D – Cálculo da estequiometria real a partir dos espectros ^1H RMN	67
	Anexo E – Espectros ATR-FTIR e ^1H RMN dos reagentes.....	69
	Anexo F – Análise térmica dos materiais	72
	Anexo G – Análise ATR-FTIR	87

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Estrutura e fórmula químicas, peso molecular (M), temperaturas de fusão (T_m) e ebulição (T_b) e massa volúmica (ρ) do 1,4-butanodiol.....	7
Tabela 1.2 – Exemplos de poliésteres sintetizados a partir de 1,4-butanodiol, onde t é o tempo de reação.....	8
Tabela 1.3 - Estrutura e fórmula químicas, peso molecular (M), temperaturas de fusão (T_m) e ebulição (T_b) e massa volúmica (ρ) do ácido fumárico.....	10
Tabela 1.4 - Exemplos de poliésteres produzidos a partir de ácido fumárico, onde t é o tempo de reação.....	11
Tabela 1.5 - Estrutura e fórmula químicas, peso molecular (M), temperaturas de fusão (T_m) e ebulição (T_b) e massa volúmica (ρ) do ácido itacónico.....	13
Tabela 1.6 - Exemplos de poliésteres sintetizados a partir de ácido itacónico, onde t é o tempo de reação.....	14
Tabela 1.7 - Velocidades específicas de reticulação (k) e energias de ativação (E_a) para as várias temperaturas de reticulação (T).....	17
Tabela 2.1 - Substâncias utilizadas na reação, preparação de soluções e caracterização.....	19
Tabela 2.2 - Condições de cada reação.....	20
Tabela 3.1 - Condições reacionais, tempo de reação (t), valores ácidos (VA) e aparência dos produtos finais obtidos.....	30
Tabela 3.2 - Estequiometria teórica e real de todos os materiais.....	36
Tabela 3.3 - Temperaturas de degradação (T_d), perdas de massa (Δm) e quantidade de resíduo obtidos a partir dos perfis TGA, para todos os materiais.....	37
Tabela 3.4 - Temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m) dos materiais, obtidas a partir de DSC.....	39
Tabela 3.5 - Estequiometria Diol/Diácido experimental e real, dos materiais 1 e 9, para cada tempo de reação.....	43

Tabela B.1 – Condições reacionais, tempo de reação (t), valor ácido final (VA), aparência, rácio e temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m) para todos os materiais. 64

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Classificação de polímeros segundo as diferentes categorias.....	3
Figura 1.2 - Formula química geral de um poliéster.	5
Figura 2.1 - Esquema da montagem reacional.	21
Figura 2.2 - Esquema para cálculo dos VAs.	23
Figura 2.3 – Representação esquemática do equipamento para ATR-FTIR e modo de funcionamento.	25
Figura 3.1 – Reações de policondensação entre o diol e diácidos utilizados, com os respectivos produtos.	29
Figura 3.2 – Espectros ATR-FTIR dos materiais finais de cada reação.	32
Figura 3.3 - Espectros ^1H RMN do PBF para as diferentes reações.	34
Figura 3.4 - Espectros ^1H RMN do PBI para as diferentes reações.	35
Figura 3.5 - Espectros ATR-FTIR dos materiais 1 (cima) e 9 (baixo) para diferentes tempos de reação.....	41
Figura 3.6 - Espectros ^1H RMN dos materiais 1 (cima) e 9 (baixo) para diferentes tempos de reação.....	42
Figura 3.7 - Evolução dos valores ácidos ao longo do tempo das reações de síntese de PBI, para estequiometrias diol/diácido de 1:1 (azul) e 2:1 (vermelho).	45
Figura 3.8 - Espectros ATR-FTIR para o PBF (cima) e PBI (baixo), para estequiometria 1:1 (azul) e 2:1 (vermelho).	47
Figura 3.9 - Espectros ^1H RMN do BTB, PBF e PBI para diferentes estequiometrias.	47
Figura 3.10 - Evolução dos valores ácidos ao longo do tempo das reações de síntese de PBI, para as temperaturas de 160 (azul) e 170°C (vermelho).	49
Figura 3.11 - Evolução dos valores ácidos ao longo do tempo das reações de síntese de PBI, sem vácuo (azul) e com vácuo (vermelho).	50

Figura A.1 – Montagem experimental.	63
Figura C.1 – Tentativa de dissolução do PBF.	66
Figura D.1 - Espectro ^1H NMR do material 12, com integração de picos.	67
Figura E.1 - Espectros ATR-FTIR (cima) e ^1H RMN (baixo) do BTB.	69
Figura E.2 - Espectros ATR-FTIR (cima) e ^1H RMN (baixo) do AF.	70
Figura E.3 - Espectros ATR-FTIR (cima) e ^1H RMN (baixo) do AI.	71
Figura F.1 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 1.	72
Figura F.2 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 2.	73
Figura F.3 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 3.	74
Figura F.4 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 4.	75
Figura F.5 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 5.	76
Figura F.6 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 6.	77
Figura F.7 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 7.	78
Figura F.8 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 8.	79
Figura G.9 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 9.	80
Figura G.10 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 10.	81
Figura F.11 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 12.	82
Figura F.12 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 13.	83
Figura F.13 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 14.	84
Figura F.14 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 15.	85
Figura F.15 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 16.	86
Figura G.1 - Espectros ATR-FTIR de vários pontos ao longo das reações de PBF.	87

Figura G.2 - Espetros ATR-FTIR de vários pontos ao longo das reações de PBI.....	88
Figura G.3 - Espetros ATR-FTIR de todos os materiais para diferentes estequiometrias: 1:1 (azul) e 2:1 (vermelho).	89
Figura G.4 - Espetros ATR-FTIR de todos os materiais para diferentes temperaturas: 160 °C (azul) e 170 °C (vermelho).	90
Figura G.5 - Espetros ATR-FTIR de todos os materiais sem (azul) e com (vermelho) uso de vácuo.....	91

Nomenclaturas

AA	Ácido adípico
AF	Ácido fumárico
AI	Ácido itacónico
AS	Ácido succínico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR-FTIR	<i>Attenuated total reflection Fourier transform infrared</i>
BTD	1,4-Butanodiol
DC	Grau de conversão
dEG	Dietilenoglicol
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
EG	Etilenoglicol
EtOH	Etanol
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
HDO	Hexanodiol
KOH	Hidróxido de Potássio
PBA	Poli(butileno adipato)
PBF	Poli(butileno fumarato)
PBI	Poli(butileno itaconato)
PEG	Polietilenoglicol
PBS	Poli(butileno succinato)
PIs	Poliésteres insaturados
PLA	Poli(ácido láctico)
Q_s	Fração de gel insolúvel

RMN	Espetroscopia de ressonância magnética nuclear
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta

Acrónimos

Símbolo	Nomenclatura	Unidades
A	Fator de frequência	Adimensional
E_a	Energia de ativação de Arrhenius	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
k	Velocidade específica	s^{-1}
M	Peso molecular	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
m_{amostra}	Massa da amostra	g
N	Normalidade	$\text{eq}\cdot\text{l}^{-1}$
R	Constante universal dos gases ideais	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
t	Tempo de reação	h
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
T_b	Temperatura de ebulição	$^{\circ}\text{C}$
T_c	Temperatura de cristalização	$^{\circ}\text{C}$
T_d	Temperatura de decomposição	$^{\circ}\text{C}$
T_g	Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}\text{C}$
T_m	Temperatura de fusão	$^{\circ}\text{C}$
VA	Valor Ácido	mgKOH/g
V_{branco}	Volume de branco	ml
V_{KOH}	Volume de KOH	ml
Δm	Variação de massa	%
δ	Desvio químico	ppm
v	Número de onda	cm^{-1}
ρ	Massa volúmica	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Objetivos e estrutura da dissertação

A constante procura por novos produtos é o principal motivo para a evolução tecnológica, sendo que, cada vez mais, se conseguem produzir materiais com propriedades excepcionais que vêm substituir os já existentes. Uma das áreas que, recentemente, mais tem progredido é a secção biomédica, especialmente no que diz respeito ao desenvolvimento de biomateriais que possam ser aplicados no ser humano sem que ocorram efeitos indesejáveis.

Um dos tipos de materiais que cumpre requisitos para aplicações biomédicas são os poliésteres insaturados que, por si só, apresentam propriedades que apontam para a biocompatibilidade e biodegradação destes materiais, para além de conseguirem formar redes poliméricas com boas propriedades mecânicas. Deste modo, podem ser utilizados, por exemplo, no desenvolvimento de bioadesivos, regeneração óssea e libertação controlada de fármacos.

Apesar de já bem detalhados, os procedimentos para produção destes materiais tendem a ser longos e exaustivos, podendo inviabilizar a sua produção em massa. Assim, este trabalho tem como foco a otimização de reações de síntese de poliésteres insaturados, fazendo-se variar condições de operação, tais como temperatura e uso de vácuo, assim como a formulação destes materiais, no que diz respeito à estequiometria. Assim, foi realizado um estudo simultâneo de duas formulações diferentes de modo a avaliar-se a influência da alteração destas variáveis.

Deste modo, este trabalho está dividido em quatro capítulos principais. No **Capítulo 1 – Introdução** é feito o enquadramento do tema, onde estão presentes as noções gerais necessárias ao entendimento do trabalho, assim como o estado da arte. Inicialmente são definidos os conceitos de polímeros e poliésteres, seguidos de detalhes acerca dos materiais utilizados ao longo do trabalho, nomeadamente acerca dos reagentes 1,4-butanodiol, ácido fumárico e ácido itacónico, sendo que ao longo deste capítulo se descrevem, com algum pormenor, exemplos, descritos na literatura, de poliésteres sintetizados a partir destas substâncias para diferentes aplicações.

No **Capítulo 2 – Materiais e Métodos** são listados os materiais utilizados ao longo do trabalho e são descritas as técnicas utilizadas para preparação de soluções, síntese dos materiais e obtenção dos valores ácidos. Também as metodologias utilizadas para caracterização destes produtos são sumarizadas neste capítulo.

Objetivos e estrutura da dissertação

O **Capítulo 3 – Resultados e discussão** é a essência deste trabalho, onde se discutem os resultados obtidos, sendo que para um melhor entendimento se sugere que se tenha presente a folha resumo anexada. As conclusões retiradas acerca do efeito das variáveis no decorrer da reação e nas características dos produtos finais, assim como algumas perspectivas para trabalhos futuros são, por fim, sumarizadas no **Capítulo 4 – Conclusões e Trabalhos futuros**.

1 Introdução

O rápido consumo de recursos não-renováveis é um dos temas que gera maior preocupação e uma crescente consciencialização da população, visto que cada vez mais se começam a procurar alternativas a produtos baseados em petróleo. É nesta área que entram os materiais mais comuns no nosso quotidiano: os polímeros. Estes são bastante interessantes quando o tema é o desenvolvimento de novos produtos verdes, já que são, na sua maioria, passivos de serem produzidos a partir dos recursos renováveis que o planeta oferece, seguindo uma política de desenvolvimento sustentável. No entanto, na produção de alguns polímeros sintéticos, nomeadamente na produção de poliésteres, o conhecimento insuficiente e pouco detalhado das reações de polimerização leva a uma eficiência de produção mais baixa, implicando consumos energéticos elevados na sua produção. Deste modo, é de vital importância estudar como se dão estas reações e manipular as variáveis de modo a se obterem produtos com propriedades interessantes, diminuindo os tempos reacionais e todos os custos implicados.

A definição de polímeros é já conhecida desde os tempos antigos. A palavra, de origem grega, significa muitas (poli-) partes (-mero) e, portanto, é considerado polímero qualquer macromolécula constituída por longas cadeias de unidades estruturais mais pequenas (monómeros) ligadas entre si covalentemente, e podem ser classificados segundo várias categorias (**Figura 1.1**) [1].

Classificação de polímeros				
Origem	Estrutura	Homogeneidade	Forças Moleculares	Processo de Polimerização
Naturais Semissintéticos Sintéticos	Lineares Ramificados Em rede ou reticulados	Homopolímeros Copolímeros	Termoplásticos Termoendurecíveis Elastómeros Fibras	Adição Condensação

Figura 1.1 - Classificação de polímeros segundo as diferentes categorias.

Os polímeros naturais, tais como a celulose, o DNA e a lã, são aqueles que estão presentes na natureza e são extraídos tal e qual são encontrados. Caso necessitem de tratamentos químicos para melhoria das suas propriedades passam a ser denominados de semissintéticos. Por outro lado, se forem sintetizados em laboratório através de reações de polimerização, são classificados como sintéticos. Quanto à estrutura, os polímeros podem ser divididos em três classes. Polímeros lineares apresentam uma cadeia comprida e linear de

Capítulo 1 – Introdução

monómeros ligados entre si, enquanto polímeros ramificados apresentam uma cadeia principal longa com cadeias laterais de diferentes tamanhos. Já os polímeros reticulados, ou em rede, são materiais onde duas ou mais cadeias poliméricas estão ligadas entre si, formando uma estrutura tridimensional. Quando um polímero é formado por cadeias cujas unidades de repetição são sempre iguais, denomina-se por homopolímero e quando dois ou mais monómeros constituem as cadeias passa a ser denominado de copolímeros. Dependendo do tipo de monómeros de que são constituídos e da sua conformação, estes materiais apresentam diferentes forças intermoleculares, que estão diretamente relacionadas com as suas propriedades mecânicas. Com base nas forças de Van-der-Waals e nas ligações de hidrogénio os polímeros podem ser classificados como elastómeros, fibras, termoendurecíveis ou termoplásticos. Os elastómeros são polímeros reticulados com forças atrativas fracas que lhes permite um comportamento viscoelástico, isto é, quando lhes são aplicadas forças de tração o material deforma e, quando são retiradas, o material volta ao seu estado original. Contrariamente, polímeros com forças intermoleculares atrativas elevadas, apresentam alta resistência á tração e são denominados de fibras. O meio-termo entre fibras e elastómeros, considerando as intensidades das forças intermoleculares, são os polímeros termoplásticos, que podem ser fundidos e posteriormente arrefecidos para se obterem as formas pretendidas. Esta propriedade permite que, ao aplicar calor e pressão, sejam recuperados e reutilizados noutras aplicações. Em oposição existem os termoendurecíveis, que não podem ser reaproveitados já que se lhes forem aplicadas temperaturas elevadas, ao invés de fundirem, degradam, perdendo as suas qualidades. Por fim podem-se classificar os polímeros de acordo com o processo de polimerização que lhes dá origem. Assim podem ser categorizados em polímeros de adição, caso sejam formados pela adição repetida de monómeros sem remoção de produtos secundários, ou em polímeros de condensação, caso sejam formados pela combinação de dois monómeros diferentes com a remoção de moléculas mais pequenas como água, álcool ou amoníaco. Esta última categoria inclui poliamidas, poliésteres e poliuretanos [1,2].

1.1 Poliésteres

Os poliésteres são os materiais que obtiveram a posição líder de entre todos os outros polímeros sintéticos devido às suas propriedades químicas e físicas, assim como ao potencial que apresentam para várias aplicações. A designação poliéster advém, como óbvio, do facto de possuírem ligações éster entre os monómeros na cadeia principal do polímero (**Figura 1.2**) [3]. Aqui reside uma das suas propriedades mais importantes, já que o grupo éster é sensível à

hidrólise e conseqüentemente, estas ligações podem ser quebradas, o que implica a potencial biodegradação deste tipo de materiais [4].

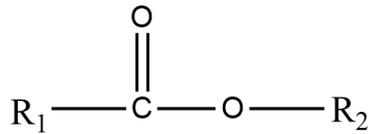


Figura 1.2 - Formula química geral de um poliéster.

Por sua vez, os poliésteres também podem ser divididos em duas grandes classes: os poliésteres saturados (ou poliésteres termoplásticos) e os poliésteres insaturados (PIs). A grande diferença entre estes dois tipos de poliésteres é a existência de uma ou mais ligações insaturadas, isto é, ligações carbono-carbono duplas presentes nos PIs, que possibilitam a posterior reticulação e formação de redes tridimensionais, também denominados poliésteres termoendurecíveis [3,5]. Apesar destes últimos serem, geralmente, altamente inflamáveis e apresentarem baixa resistência ao impacto e baixa dureza, não deixaram de ser os materiais com maior crescimento no leque de aplicações, já que, ao se alterarem as suas formulações, é possível mitigar as desvantagens anteriores, resultando em produtos com grande versatilidade de propriedades e aplicações, de baixo custo e fáceis de sintetizar [6].

Como referido anteriormente, os polímeros podem ser classificados como polímeros de adição ou de policondensação, dependendo do tipo de reações que lhes dá origem e, portanto, os poliésteres não são exceção. Sendo assim, os poliésteres podem ser produzidos de três maneiras distintas dependendo da composição química e estrutura dos monómeros iniciais, através de reações de poliadição, polimerizações de abertura de anel ou reações de policondensação. A policondensação é o método convencional de produção de poliésteres, que consiste na combinação química de moléculas de baixos pesos moleculares para produção de moléculas de cadeias longas, com maiores pesos moleculares. Este processo só é possível devido aos grupos funcionais que constituem as moléculas iniciais, sendo que na formação de poliésteres se têm como monómeros, normalmente, um diol e um ácido dicarboxílico ou um derivado na forma de éster dimetílico. Estas reações são caracterizadas pela produção de moléculas pequenas como produto secundário, nomeadamente água ou metanol, o que é um pequeno inconveniente, já que afeta negativamente a sua cinética. No entanto, é possível ultrapassar esta desvantagem expondo a mistura reacional a temperaturas mais elevadas e/ou utilizando vácuo, o que ajuda na remoção dessas pequenas moléculas, favorecendo a produção de polímeros com maiores pesos moleculares [3,7].

A manipulação das propriedades do material final é feita, também, na escolha dos monómeros iniciais, sendo que existem incontáveis combinações de dióis e diácidos que

Capítulo 1 – Introdução

podem ser utilizadas. Dependendo desta escolha, os polímeros resultantes vão desde líquidos viscosos a sólidos quebradiços [8].

1.1.1 Diol

Os dióis são compostos que possuem dois grupos hidroxilo nas suas extremidades, sendo vastíssimo o número de diferentes dióis existente. São bastante utilizados como reagentes na produção de poliésteres e poliuretanos, de onde se destacam o etilenoglicol, dietilenoglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e neopentilglicol [9]. Este grupo de compostos é, em geral, responsável por contribuir com excelentes propriedades físicas aos materiais a que dão origem, nomeadamente no que diz respeito à elasticidade e resistência à tensão.

Vários estudos sobre a influência do diol nas propriedades finais dos polímeros foram feitos, através dos quais se concluiu que o tamanho da cadeia do diol afeta algumas das propriedades finais, sendo que nem todas são afetadas da mesma maneira [10]. É de referir que uma maior cadeia de grupos metilenos no diol providencia maior flexibilidade e maior reatividade dos grupos hidroxilo para reagirem com os grupos funcionais provenientes dos ácidos carboxílicos. Estes fatores resultam em maiores avanços reacionais e em produtos com maiores pesos moleculares. Num mesmo copolímero, quanto maiores forem as quantidades de diol incorporado menor será a sua temperatura de transição vítrea (T_g). No entanto, quando comparados polímeros obtidos a partir dos mesmos ácidos, mas com polióis diferentes, não é possível obter uma relação linear que permita comparar a T_g com o tamanho da cadeia do reagente que lhes dá origem. Além disso o efeito do número de carbonos não é significativo nas temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) dos polímeros. Caso estes materiais sejam, posteriormente, reticulados, verifica-se que com um maior tamanho na cadeia de metilenos se obtém uma maior capacidade de inchaço, apesar de não se verificarem alterações significativas nas propriedades mecânicas [11,10].

1,4-Butanodiol

O 1,4-butanodiol (BTD) é um álcool primário com uma cadeia de quatro carbonos terminada em grupos hidroxilo e, à temperatura ambiente, tem a aparência de um líquido viscoso e incolor. Este composto é utilizado na produção de plásticos, poliésteres e fibras sintéticas e, apesar de ser produzido maioritariamente a partir de recursos à base de petróleo, tais como acetileno, propileno e butadieno, é possível ser sintetizado biologicamente a partir de bactérias [12,13]. Apesar de apresentar uma baixa reatividade, a incorporação deste

composto nos materiais modifica as suas propriedades, nomeadamente a diminuição da cristalinidade e o aumento da temperatura de transição vítrea, o que o torna uma substância de interesse para algumas aplicações, tais como síntese de adesivos [14].

Tabela 1.1 – Estrutura e fórmula químicas, peso molecular (M), temperaturas de fusão (T_m) e ebulição (T_b) em massa volúmica (ρ) do 1,4-butanodiol.

Estrutura Química	Fórmula Química	M (g.mol ⁻¹)	T_m (°C)	T_b (°C)	ρ (kg.m ⁻³)
	C ₄ H ₁₀ O ₂	90,12	20,40	235,0	1,017

Uma das formulações onde este diol é utilizado é na produção de poli(1,4-butileno succinato) (PBS). Na síntese deste polímero é, usualmente, utilizado um reator, num banho de óleo a 160-190°C, equipado com agitador mecânico, um condensador e uma entrada de azoto. Durante a síntese deste polímero biodegradável, ocorre uma policondensação entre o 1,4-butanodiol e o ácido succínico, sendo possível aumentar o peso molecular final do material através do uso de extensores de cadeia, diol em excesso ou, como já referido, pela remoção dos produtos secundários da reação (água). O PBS resultante é um poliéster altamente cristalino com um ponto de fusão perto dos 115°C, que pode ser posteriormente reticulado via peróxidos ou irradiação, ou copolimerizado com monómeros trifuncionais. Dependendo do peso molecular final do PBS ou dos seus copolímeros, este pode ser processado de diferentes maneiras, sendo que pesos moleculares menores que 100 000 se traduzem em materiais quebradiços que podem ser extrudidos ou injetados em moldes, enquanto que materiais com pesos moleculares maiores que 180 000, por serem mais dúcteis, podem ser processados através de *blowing*. Estes polímeros tiveram aplicação na produção de embalagens de *fast-food*, garrafas, sacos de supermercado, produtos de higiene laváveis, sacos de adubo e sacos de compostagem, para além de poderem ser utilizados para formar novos polímeros, nomeadamente elastómeros de poliuretano [15]. Também Zhao et al. [16] produziram, num reator equipado com uma coluna de destilação, entrada de azoto e agitação, uma série de poliésteres biodegradáveis para mistura com poli(ácido láctico) (PLA) com potencial uso na engenharia de tecidos e sistemas de liberação de fármacos. Para além de PBS, sintetizaram também poli(1,4-butileno adipato) (PBA) através de um processo de dois passos na presença de diol em excesso. Primeiro a esterificação, sob atmosfera de azoto a uma temperatura de 160°C, seguida da policondensação dos monómeros, com aumento de temperatura para os 230°C e sob vácuo. Apesar de não caracterizarem estes poliésteres, a sua combinação com PLA mostrou uma melhoria nas propriedades comparativamente ao PLA puro, nomeadamente apresentam um maior alongamento na rutura.

Capítulo 1 – Introdução

Tabela 1.2 – Exemplos de poliésteres sintetizados a partir de 1,4-butanodiol.

Reagentes	Rácio Álcool/Ácido	Tempo de reação (h)	Condições reacionais	Características	Aplicações	Ref.
1,4-Butanodiol 2,3-Butanodiol Ácido Adípico	1,25:1,25:2	24	Temperatura: 150 °C	Materiais amorfos	Adesivos e aplicações biomédicas	[14]
			Sob atmosfera de argón	Peso molecular: 11000 g.mol ⁻¹		
1,4-Butanodiol Lactido	2:1	5	Temperatura: 140 °C	Material líquido claro e viscoso.	Pré-polímero para síntese de materiais com aplicação biomédica.	[17]
			Sob atmosfera de azoto			
1,4-Butanodiol Ácido succínico	1.2:1	27	Temperatura: 160 a 230 °C	Materiais biodegradáveis	<i>Blendings</i> para possível aplicação como sistemas de libertação controlada de fármacos e engenharia de tecidos.	[16]
			Sob atmosfera de azoto durante 2h seguido de 5h sob vácuo. Após destilação do excesso de diol, a reação ocorreu sob vácuo durante 20h.	Peso molecular: 54270 g.mol ⁻¹		
1,4-Butanodiol Ácido adípico	1.2:1			Temperatura de transição vítrea: -36 °C		
				Temperatura de fusão: 114 °C		
1,4-butanodiol Ácido succínico Ácido itacónico	20.8:19:1	3,4	Temperaturas: 140 a 220°C	Materiais potencialmente biodegradáveis, biocompatíveis e com baixa imunogenicidade.	Área farmacêutica (preparação de materiais cirúrgicos).	[18]
	10.4:9:1	3,9	Sob atmosfera de azoto quando T=140°C seguida de vácuo com queda de pressão para 0,1mmHg			
	5.2:4:1	4.6	Catalisadores: Tetraisopropóxido de titânio, Ácido difenilfosfínico			
	2.6:1.5:1	4,1				
				Pesos moleculares: 34000 a 14600 g.mol ⁻¹		

1.1.2 Ácidos Dicarboxílicos

As propriedades atraentes dos polímeros finais não provêm apenas do diol. Os ácidos dicarboxílicos têm, também, um importante papel nas características dos materiais. Estes são um dos possíveis compostos responsáveis pela incorporação de ligações duplas insaturadas no poliéster.

O facto, já mencionado, de insaturações serem passivas de reticulação, levanta grande interesse pois é possível obter propriedades não existentes no material inicial. Em geral, esta técnica proporciona elasticidade ou rigidez ao material dependendo do grau de reticulação, assim como um aumento na viscosidade. Para além disso, afeta a solubilidade dos polímeros em solventes, sendo que deixam de se dissolver após serem reticulados, e aumenta a temperatura de transição vítrea, isto é, quanto maior for o grau de reticulação, maiores vão ser as temperaturas necessárias para que se consiga passar de um estado rígido a uma consistência tipo borracha. Desta reticulação resulta o aumento das propriedades mecânicas dos materiais, tais como resistência à fratura e à tração sendo, portanto, uma mais-valia para materiais de alto desempenho [19]. Quando o objetivo é obter um polímero reticulado, muitas das vezes, utilizam-se, em conjunto com os ácidos insaturados, ácidos com ligações não-polimerizáveis com o intuito de diminuir a quantidade de pontos de reticulação, que podem levar a materiais altamente quebradiços [20].

A escolha dos diácidos tem em conta o seu método de produção, visto que, no contexto de química verde e desenvolvimento sustentável, se procura, cada vez mais, por materiais que não sejam oriundos de recursos não renováveis e, por essa mesma razão, são utilizados diácidos bio-derivados, tais como ácido fumárico (AF), ácido sucínico (AS) e ácido itacónico (AI) [21].

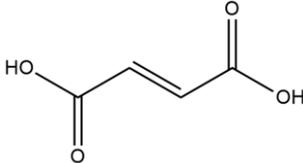
Ácido Fumárico

O AF é um dos ácidos dicarboxílicos com potencial para ser produzido a partir de biomassa renovável. A sua estrutura química apresenta uma cadeia de quatro carbonos com grupos carboxílicos nas suas extremidades e uma ligação insaturada na cadeia principal, e tem um aspeto de um cristal sólido de cor branca e sem odor (**Tabela 1.3**)

Para além disso, quando sujeito a uma temperatura de 200°C, sublima sem que haja decomposição, deixando traços de anidrido maleico. É um composto bastante utilizado como acidulante na indústria alimentar, assim como matéria-prima na produção de resinas de papel e de poliéster, plastificantes e vários outros produtos industriais, como óleos, lacas e ésteres [22].

Capítulo 1 – Introdução

Tabela 1.3 - Estrutura e fórmulas químicas, peso molecular (M), temperaturas de fusão (T_m) e ebulição (T_b) e massa volúmica (ρ) do ácido fumárico.

Estrutura Química	Fórmula Química	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T_b ($^{\circ}\text{C}$)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	116,1	286,0	-	1,625

Tatara et al. [10], sintetizaram vários poliésteres baseados em AF, utilizando como dióis o 1,5-hexanodiol, o 1,8-octanodiol e o 1,10-decanediol. A síntese foi feita a uma temperatura de 120°C sob atmosfera inerte durante 24 h e com uso de ácido p-toluenossulfónico como catalisador. A utilização de catalisador e o facto dos materiais serem projetados para uso em engenharia de tecidos, obriga a que sejam purificados no final, tendo sido obtidos, após este processo, pós brancos e opacos de grão fino. Neste estudo foi determinado o efeito da quantidade de AF quando utilizada uma mistura deste monómero e AS com diferentes estequiometrias. As principais conclusões indicaram assim que quanto maiores as quantidades de AF no polímero final, em comparação com as de AS, maior seria o seu grau de rigidez e a facilidade de degradação hidrolítica, menor o peso molecular, maiores as temperaturas de fusão e de cristalização e maior a viabilidade celular. Todos os poliésteres sintetizados foram depois reticulados tendo-se verificado que as propriedades mecânicas eram consideravelmente melhoradas, nomeadamente o módulo de compressão, com o aumento da quantidade de AF no macrómero.

Navarro et al. [23], produziram e caracterizaram poliésteres a partir da reação entre AF e diferentes álcoois, tais como etilenoglicol (EG), dietilenoglicol (dEG), PEG-200 e PEG-400. Para a síntese destes polímeros utilizaram um reator de duas tubuladuras e agitação magnética, onde sujeitaram a mistura reacional a uma temperatura de 165°C por, respetivamente, 3, 4,5, 6 ou 8 h dependendo do diol utilizado, seguida de 10 min sob vácuo (5 mmHg). A escolha de tempos de reação tão curtos, comparativamente aos tempos longos típicos deste tipo de reações, deveu-se ao facto de estes poliésteres serem pré-polímeros para a posterior fotorreticulação, pelo que teriam de apresentar uma viscosidade adequada (líquida ou pastosa). De acordo com os autores, com o aumento dos tempos de reação observaram a produção de poliésteres sólidos o que impediu a possibilidade de proceder à reticulação posterior utilizando radiação UV. Todos os pré-polímeros sintetizados apresentaram propriedades muito semelhantes, tais como o facto de todos serem materiais amorfos polidispersos com baixos pesos moleculares, com temperaturas de transição vítrea na ordem

dos -50°C e temperaturas de decomposição na gama de $370\text{--}380^{\circ}\text{C}$. Pela análise dos espectros FTIR puderam ainda sugerir, pela intensidade do pico resultante dos grupos $-\text{OH}$, que as reações de poliesterificação não tinham sido completas. Estes pré-polímeros tinham o propósito de serem fotorreticulados com Irgacure[®] 500 de modo a poderem ser aplicados como novos sistemas de libertação de medicamentos.

Muitos outros fumaratos foram sintetizados a partir da reação de policondensação entre este diácido e diferentes álcoois, de onde se obtêm materiais versáteis com propriedades excecionais e as mais variadas aplicações. Uma lista destes poliésteres está presente na

Tabela 1.4

Tabela 1.4 - Exemplos de poliésteres produzidos a partir de ácido fumárico.

Reagentes	Rácio Álcool /Ácido	Tempo de reação (h)	Condições reacionais	Características	Aplicações	Ref.
1,6-hexanodiol Ácido Sucínico Ácido fumárico	3:2:1 2:1:1 1:0:1	24	Temperatura: 120°C	Pesos moleculares: 3400, 2760 e 2120 g.mol ⁻¹	Engenharia de tecidos e sistemas de libertação controlada de fármacos.	[10]
1,8-octanodiol Ácido Sucínico Ácido fumárico	3:2:1 2:1:1 1:0:1	24	Sob atmosfera de azoto Catalisador: ácido p-toluenossulfónico	Pesos moleculares: 3950, 4990 e 2760 g.mol ⁻¹		
1,10-decanodiol Ácido Sucínico Ácido fumárico	3:2:1 2:1:1 1:0:1	24		Pesos moleculares: 5270, 5220 e 3210 g.mol ⁻¹		
Etilenoglicol Ácido fumárico	1:1	3,0		Material branco e quebradiço. Peso molecular: 620 g.mol ⁻¹ Temperatura de transição vítrea: -54 °C		
Dietilenoglicol Ácido fumárico	1:1	4,5	Temperatura: 165°C Após a reação são realizados 10min de alto vácuo	Material branco, pastoso e ligeiramente opaco. Peso molecular: 860 g.mol ⁻¹ Temperatura de transição vítrea: -42 °C	Engenharia de tecidos e sistemas de libertação controlada de fármacos.	[23]
PEG 200 Ácido fumárico	1:1	6,0		Material líquido de cor alaranjada e translúcido. Peso molecular: 2680 g.mol ⁻¹ Temperatura de transição vítrea: -47 °C		

Capítulo 1 – Introdução

Tabela 1.4 - Exemplos de poliésteres produzidos a partir de ácido fumárico (continuação).

Reagentes	Rácio Álcool /Ácido	Tempo de reação (h)	Condições reacionais	Características	Aplicações	Ref.
PEG 400 Ácido fumárico	1:1	8,0	Temperatura: 165°C Após a reação são realizados 10min de alto vácuo	Material líquido de cor alaranjada e translúcido. Peso molecular: 2160 g.mol ⁻¹ Temperatura de transição vítrea: -52 °C	Engenharia de tecidos e sistemas de libertação controlada de fármacos.	[23]
PEG 600 Ácido fumárico	1.04:1	7,5	Temperatura: 190°C Sob atmosfera de azoto Inibidor: Hidroquinona	Material líquido de cor verde-amarelada. Solúveis em água e passivos de reticulação.	Sistemas de libertação de fármacos (microesferas bioerodíveis).	[24]
PEG 600 Ácido fumárico	1:1	15	Temperatura: 160-220°C Sob atmosfera de azoto Inibidor: Hidroquinona	Materiais passivos de fotorreticulação com propriedades <i>antifouling</i> .	Adesivos cirúrgicos	[25]
Propilenoglicol Ácido fumárico	1.65:1.5	4,0	Temperatura: 145 a 180°C Sob atmosfera de azoto Inibidor: Hidroquinona Catalisador: Ácido p-toluenosulfónico	Resina viscosa e amarelada com possibilidade de ser reticulada.	Engenharia de tecidos (<i>scaffolds</i> para regeneração óssea).	[26]

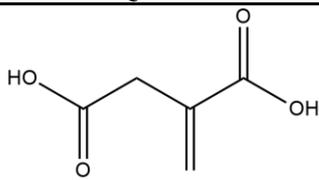
Ácido Itacónico

O AI é outro dos ácidos que apresenta propriedades promissoras para ser utilizado como precursor para novos produtos químicos, nomeadamente na produção de poliésteres insaturados biodegradáveis. O crescente interesse neste composto reside não só nas suas características, como no facto de poder ser sintetizado biologicamente e, portanto, derivado de recursos renováveis. Atualmente, este composto é produzido, em escala industrial, através da fermentação de carboidratos pelos fungos *Aspergillus terreus* [27].

Composto por uma cadeia de quatro carbonos com grupos carboxílicos nas suas extremidades e uma cadeia lateral com insaturação, pode sofrer isomerização quando sujeito a temperaturas maiores que 180°C. Num destes isómeros, o ácido mesacónico, a insaturação é “deslocada” para a cadeia principal, obtendo-se uma estrutura semelhante à do AF. A posição

da insaturação afeta a sua reatividade, sendo que as ligações duplas localizadas nas cadeias principais, quando comparadas com as laterais existentes no AI, são substancialmente menos reativas, pelo que é mais difícil polimerizar ou reticular estes compostos [27,28]. Na **Tabela 1.5** estão enumeradas algumas propriedades deste composto.

Tabela 1.5 - Estrutura e fórmula químicas, peso molecular (M), temperaturas de fusão (T_m) e ebulição (T_b) e massa volúmica (ρ) do ácido itacónico.

Estrutura Química	Fórmula Química	M (g.mol ⁻¹)	T_m (°C)	T_b (°C)	ρ (kg.m ⁻³)
	C ₅ H ₆ O ₄	130,1	164,0	268,0	1,630

Existem já vários relatórios e artigos onde se sintetizam poliésteres baseados em AI ou num dos seus derivados, sendo que cada reação tem as suas particularidades, desde a utilização de diferentes polióis e estequiometrias, e o uso de substâncias complementares como catalisadores e inibidores e condições reacionais diferentes, onde se incluem o tipo de atmosfera dentro do reator, temperaturas e tempos de reação. Estes materiais são sintetizados com foco em várias aplicações, entre elas, aplicações biomédicas, polímeros inteligentes, elastómeros, compósitos e revestimentos. Assim, na **Tabela 1.6** estão enumerados exemplos da síntese de poliésteres com base neste ácido, referindo, sempre que possível, os reagentes utilizados, a sua proporção, tempo de reação (t), condições reacionais e algumas características dos produtos finais, assim como as suas aplicações.

Capítulo 1 – Introdução

Tabela 1.6 - Exemplos de poliésteres sintetizados a partir de ácido itacónico.

Reagentes	Rácio Álcool/Ácido	Tempo de reação (h)	Condições reacionais	Características	Aplicações	Ref.	
Polietilenoglicol 600 Ácido cetoglutárico Ácido itacónico	1.02:0.45:1	22	Temperatura: 150°C	Material líquido de cor verde-amarelada. Solúveis em água e passivos de reticulação.	Sistemas de libertação de fármacos (microesferas bioerodíveis).	[24]	
	1.02:0:1		Sob vácuo				Inibidor: Hidroquinona
Etilenoglicol Ácido itacónico	1:1.2	8,0	Temperaturas: 140 a 160°C	Materiais 100% bio-derivados. Pesos moleculares: 831 a 1089 g.mol ⁻¹	Compósitos, revestimentos e adesivos.		
1,4-butanodiol Ácido itacónico	1:1.2	6,0	Sob vácuo				
1,6-hexanodiol Ácido itacónico	1:1.2	4,0	0,09 a 0,095MPa				
1,4-butanodiol Glicerol Ácido itacónico	0.9:0.1:1.2	6,0	Catalisador: Dilaurato de dibutilestanho				
Trimetilolpropano Ácido adípico Ácido itacónico	1:0:1	10,5	Temperaturas: 120 a 150°C	Materiais amorfos, solúveis em solventes orgânicos apolares.	Sistemas de libertação de fármacos, engenharia de tecidos e outras aplicações biomédicas.	[29]	
	4:3:1	9,5					Sob vácuo
	10:9:1	8,5					Pesos moleculares: 1140 a 2200 g.mol ⁻¹
Sorbitol Ácido itacónico Ácido succínico	-	7,0	Temperatura: 150°C	Material amorfo solúvel em água (hidrofílico) e em solventes orgânicos polares.	Sistemas de libertação de fármacos, engenharia de tecidos e outras aplicações biomédicas.		
			Sob vácuo				Peso molecular: 940 g.mol ⁻¹
Neopentilglicol Anidrido maleico Ácido itacónico Ácido isoftálico	2.4:1:0:1	-	Temperatura: 130 a 180°C	Material amorfo solúvel em água (hidrofílico) e em solventes orgânicos polares.	Sistemas de libertação de fármacos, engenharia de tecidos e outras aplicações biomédicas.	[30]	
	2.4:0.75:0.25:1		Sob atmosfera de azoto				Viscosidades: 2620 a 3100 mPa.s
	2.4:0.5:0.5:1		Inibidor: Hidroquinona				Pesos moleculares: 2992 a 3657 g.mol ⁻¹
			Catalisador: Óxido de butilestanho				

Tabela 1.6 - Exemplos de poliésteres sintetizados a partir de ácido itacônico (continuação).

Reagentes	Rácio Álcool/Ácido	Tempo de reação (h)	Condições reacionais	Características	Aplicações	Ref.
1,3-propanodiol Ácido sebácico Ácido itacônico	10.5:9:1	4 a 6	Temperatura: 190 a 220°C Sob atmosfera de azoto na primeira hora seguida de vácuo Inibidor: p-hidroxianisol Catalisador: Tetra-n-butil titanato	Materiais semicristalinos, biocompatíveis e biodegradáveis Pesos moleculares: 30000 a 40000 g.mol ⁻¹	Polímeros inteligentes e aplicações biomédicas (<i>stents</i>)	[31]
1,3-propanodiol Ácido itacônico	1.25:1		Temperatura: 130 a 180°C			
1,4-butanodiol Ácido itacônico	1.25:1		Inibidores: 4-metoxifenol Hidroxitolueno butilado	Os materiais obtidos apresentam cores amarelas ou acastanhadas com consistências desde líquidos viscosos a gomas.		
1,6-hexanodiol Ácido itacônico	1.25:1	7 a 13	Solvente: Tolueno	No entanto não foram posteriormente caracterizados.	Revestimentos	[32]
Neopentilglicol Ácido itacônico	1.25:1		Catalisadores: Butóxido de titânio, Ácido metano-sulfônico,			
Glicerol Ácido itacônico	1.25:1		Acetato de Zinco ou sem catalisador			

Na síntese de itaconatos a partir de polióis oriundos de fontes renováveis, nomeadamente quando são utilizados 1,3-propanodiol ou 1,3-butanodiol, são citados o aparecimento de alguns inconvenientes que não se observam aquando do uso de outros polióis. As conversões baixas atingidas mesmo com elevados tempos reacionais é uma destas desvantagens, assim como a eventual formação de géis durante a polimerização. A formação destes géis na mistura reacional é, em geral, sinal de que estão a ocorrer reações secundárias. Uma dessas reações secundárias pode ser a polimerização radicalar através das ligações insaturadas do poliéster, que, uma vez provenientes do AI, apresentam uma maior suscetibilidade a reações secundárias neste ponto, tal como a possibilidade de serem reticuladas espontaneamente. Esta polimerização radicalar pode ser minimizada através do uso de inibidores. Uma outra possibilidade é que esteja a ser formada uma ramificação do polímero através da reação *Ordelt*, que consiste na adição nucleofílica dos grupos hidroxilo do álcool às ligações duplas α,β -insaturadas do AI. Esta reação ocorre através do uso de catalisadores acídicos, sendo que quanto maior for a acidez maior será o grau desta reação. A

Capítulo 1 – Introdução

possível eterificação do poliol resulta na alteração da estequiometria e na síntese de poliésteres com maiores pesos moleculares que, em conjunto com a reação *Ordelt*, leva à formação de redes poliméricas e consequente formação de géis na mistura reacional [21,32].

A quantidade de AI incorporada num polímero afeta também as suas características sendo que um aumento da sua quantidade leva a uma diminuição nas temperaturas de fusão e cristalização e a um aumento da viscosidade do polímero. Este último fenómeno é justificado pelo facto de um aumento deste composto implicar um maior número de ligações insaturadas e, uma vez que estas são bastante susceptíveis a reagir, uma posterior reticulação parcial e consequente aumento na viscosidade. Neste tipo de materiais, quanto maior for o número de ligações duplas maior será o grau de reticulação, dando origem a materiais mais rígidos ou quebradiços [18,30].

Um dos primeiros estudos de síntese de poliésteres baseados em AF e AI tem aplicação na área biomédica, mais especificamente como precursores para a síntese de microesferas, passivas de serem bio-erodidas e utilizadas para libertação de fármacos. Os poliésteres com insaturação na cadeia principal foram sintetizados a partir de AF e PEG-600, com uso de hidroquinona como inibidor, enquanto os poliésteres com insaturações pendentes foram sintetizados a partir de AI e PEG-600, com e sem ácido alfacetoglutárico. Estes materiais serviram como base para a produção de microesferas, sendo parcialmente reticulados de forma a incorporar o fármaco. Apesar de não se terem caracterizado pormenorizadamente os produtos obtidos, os autores verificaram uma libertação mais rápida de fármaco em microesferas com menor percentagem de reticulação, resultante da clivagem das ligações da cadeia polimérica. Quando comparados todos os materiais produzidos, os mesmos autores concluíram que todos eles conseguiram incorporar o fármaco sem que ocorressem ligações químicas com a estrutura do polímero, sendo observados tempos de degradação superiores a oito semanas [24].

Mais recentemente, o grupo de Shao et al. [33,34], realizou vários estudos comparativos utilizando estes dois diácidos para sintetizar diferentes oligómeros, com o intuito avaliar qual o comportamento destes monómeros e dos respetivos poliésteres formados. Assim, começaram por sintetizar poliésteres a partir do álcool já mencionado anteriormente (BTD), AF e/ou AI, utilizando estequiometria do diol para o diácido de 1,1:1, a uma temperatura de 140°C durante 5 h com subsequente aumento para 180°C por outras 5 h. Enquanto que o oligómero formado a partir de apenas AF se apresentou como um sólido branco, o formado a partir de AI apresentou uma consistência viscosa de cor amarelada sendo indicado pelos autores do estudo que ambos poderão ser possivelmente aplicados na área biomédica e agrícola bem como na produção de plásticos biodegradáveis, toners e poliuretanos. Os

oligómeros obtidos foram reticulados através do uso de temperaturas de 130-170°C durante 0-30 min, de onde conseguiram retirar alguns dados importantes sobre a cinética de reticulação. A partir da medição da fração de gel insolúvel (Q_s) e do grau de conversão (DC) obtiveram os parâmetros das cinéticas a partir da equação de Arrhenius, que traduz a relação entre a constante de velocidade específica da reticulação, k (em s^{-1}), e a temperatura a que se dá a reticulação, T (em Kelvin).

$$k = A * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equação 1.1})$$

Onde A é o fator de frequência, E_a a energia de ativação de Arrhenius (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e R é a constante universal dos gases ideais ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Os valores obtidos estão listados na **Tabela 1.7**.

Tabela 1.7 - Velocidades específicas de reticulação (k) e energias de ativação (E_a) para as várias temperaturas de reticulação (T) (adaptado de [33]).

Polímeros	T (°C)	k (s^{-1})		E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
		DC	Q_s	DC	Q_s
Poli(1,4-butileno fumarato) PBF	150	0,0077	0,0375	63,15	100,7
	170	0,0173	0,1365		
Poli(1,4-butileno itaconato) PBI	130	0,0047	0,0194	61,97	90,60
	150	0,0111	0,0701		
	170	0,0255	0,2225		

Apesar do grau de reticulação não poder ser representado diretamente pelo Q_s , obtiveram resultados concordantes a partir das duas metodologias, de onde concluíram que tanto o poli(1,4-butileno fumarato) (PBF) como o poli(1,4-butileno itaconato) (PBI) possuem valores idênticos neste parâmetro. No entanto, o maior valor da constante de velocidade específica no PBI traduz-se numa reticulação mais fácil e, portanto, mais rápida comparativamente ao PBF. Também noutro dos seus estudos utilizaram ácido adípico (AA), AF, AI e 1,6-hexanodiol (HDO) para a formação de poli(AA-co-AF-co-HDO) e poli(AA-co-AI-co-HDO). Do mesmo modo que no estudo anterior, reticularam estes polímeros através do uso da temperatura de 155°C durante 0-30 min formando estruturas tridimensionais. Desta forma verificaram um maior Q_s no poliéster com AI, que pode ser explicado pelo local das insaturações do AI ocorrerem na cadeia lateral, ao invés de na cadeia principal como no AF, o que aumenta a reatividade dos poliésteres insaturados permitindo a abertura mais fácil das insaturações durante a reticulação, reforçando, mais uma vez, os resultados dos estudos descritos anteriormente [35].

2 *Materiais e métodos*

Durante este trabalho foram utilizados vários compostos químicos para diferentes propósitos, assim como várias condições de síntese e de caracterização dos materiais. Estes materiais e procedimentos estão devidamente listados e descritos durante este capítulo, de modo a facilitar a análise e entendimento dos resultados no capítulo seguinte.

2.1 *Materiais*

Todas as substâncias utilizadas neste trabalho estão enumeradas na **Tabela 2.1**, assim como as suas funções no presente trabalho e propriedades segundo o fornecedor.

Tabela 2.1- Substâncias utilizadas na reação, preparação de soluções e caracterização.

	<i>Substância</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Função</i>	<i>Peso Molecular (g.mol⁻¹)</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Fornecedor</i>
<i>Mistura reacional</i>	1,4-Butanodiol	C ₄ H ₁₀ O ₂	Reagente	90,12	99,0	ACROS <i>Organics</i>
	Ácido Itacónico	C ₅ H ₆ O ₄	Reagente	130,10	99	ACROS <i>Organics</i>
	Ácido Fumárico	C ₄ H ₄ O ₄	Reagente	116,07	99	ACROS <i>Organics</i>
	Hidroquinona	C ₆ H ₆ O ₂	Inibidor	110,11	100	ACROS <i>Organics</i>
	Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Solvente	62,07	99	ACROS <i>Organics</i>
<i>Cálculo do Valor Ácido</i>	Fenolftaleína	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Indicador ácido-base	318,32	99	ACROS <i>Organics</i>
	Hidróxido de Potássio	KOH	Base	56,11	85	<i>Merck</i>
	Etanol	C ₂ H ₆ O	Solvente	46,07	96	-
<i>¹H NMR</i>	THF-D8	C ₄ D ₈ O	Solvente	80,16	99,5	<i>Euriso-top</i>
	Clorofórmio-D8 + 1% TMS	CDCl ₃	Solvente	120,38	99,8	<i>Euriso-top</i>
	Clorofórmio-D8	CDCl ₃	Solvente	120,38	99,8	<i>Euriso-top</i>
<i>Outro</i>	Cloreto de Cálcio Anidro	CaCl ₂	Absorção de humidades	110,99	100	ACROS <i>Organics</i>

Capítulo 2 – Materiais e métodos

2.2 Métodos de síntese

Nesta secção são apresentados todos os procedimentos utilizados na síntese dos materiais, assim como procedimentos complementares à sua produção e caracterização, tais como a preparação de soluções e o cálculo de elementos essenciais à compreensão e avaliação das reações realizadas.

Os produtos obtidos foram sintetizados através de dois procedimentos com características distintas, sendo a **Tabela 2.2** uma tabela resumo das condições de cada reação, incluindo os reagentes utilizados e a sua estequiometria, a temperatura de operação e o uso, ou não, de vácuo.

Tabela 2.2- Condições de cada reação.

		BTD + AF								BTD + AI							
Reações		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Estequiometria	1:1	X	X	X	X					X	X	X	X				
	2:1					X	X	X	X					X	X	X	X
T (°C)	160	X		X		X		X		X		X		X		X	
	170		X		X		X		X		X		X		X		X
Vácuo	Não	X	X			X	X			X	X			X	X		
	Sim			X	X			X	X			X	X			X	X

O esquema reacional tem como base os métodos de síntese citados na literatura da secção anterior. Assim, o esquema (**Figura 2.1**) consiste num reator de quatro tubuladuras de 100 ml mergulhado num banho de óleo de silicone. Na tubuladura central encontra-se acoplado o agitador mecânico para homogeneizar a mistura, sendo que numa das tubuladuras é utilizado um stopper para que se possam retirar amostras com auxílio de uma seringa. Nas restantes duas tubuladuras encontra-se uma alimentação de azoto e um condensador com refluxo de água em contra-corrente. Este condensador está ligado, na parte inferior a um balão de fundo redondo de 100 ml e no topo liga-se a um kitasato que, por sua vez, está ligado a uma bomba de vácuo ou, quando não se utiliza vácuo, a um tubo de secagem contendo cloreto

de cálcio anidro e algodão hidrofóbico. A reação começa quando a temperatura pretendida é atingida e termina quando se atingem valores ácidos constantes (verificado quando se atingiu uma gama de 25-50 mg_{KOH}/g). Ao longo do tempo foram retiradas várias amostras para se calcularem os valores ácidos (VA), assim como amostras para posterior caracterização.

As “juntas” do esquema reacional foram, ainda, reforçadas com parafilme para diminuir as fugas e o sistema foi revestido com papel de alumínio e algodão para garantir uma temperatura homogénea.

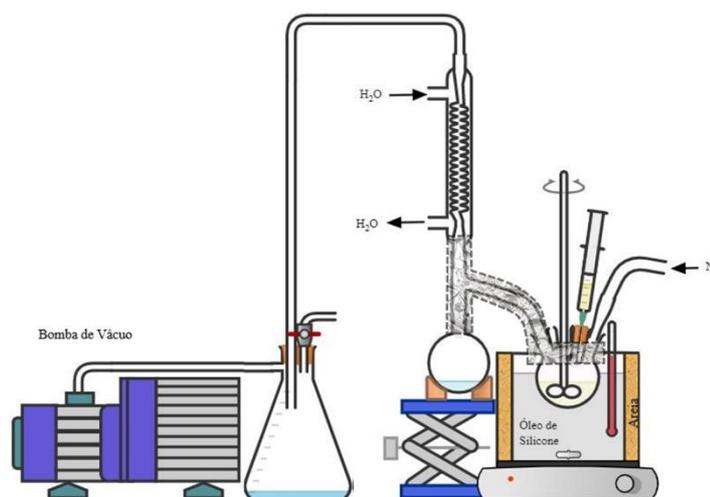


Figura 2.1- Esquema da montagem reacional.

Inicialmente começa-se por se adicionar a mistura reacional ao reator que por sua vez é colocado no banho quando este atinge a temperatura de reação desejada. A partir daí faz-se a restante montagem, liga-se a alimentação de azoto, a agitação mecânica e a água que passa no condensador. Por fim isola-se o sistema com papel de alumínio e algodão. As amostras são retiradas de 2 em 2 h até se atingir um valor ácido próximo de 60-70 mg_{KOH}/g, sendo que a partir daqui se retiram amostras de 1 em 1 h.

Aquando do uso de vácuo, começa-se por se juntar a mistura reacional ao reator e coloca-se no banho a uma certa temperatura. Faz-se passar a água pelo condensador, liga-se o agitador e isola-se com papel de alumínio e algodão. Durante 1 h tem-se ligado o fluxo de azoto até que a mistura reacional seja homogénea, sendo que, de seguida, liga-se a bomba de vácuo de palhetas rotativas, da marca e modelo *vacuubrand RZ 6*, durante 10-15 min, regulando a quantidade de vácuo exercida através da torneira presente no kitasato. De 2 em 2 h foram retiradas as amostras com auxílio de uma seringa e usou-se o mesmo procedimento que no esquema anterior para se verificarem os valores ácidos. Sendo que, sempre que se retiraram amostras, foram feitos aproximadamente 5 min de vácuo para se garantir que a

Capítulo 2 – Materiais e métodos

reação está a ocorrer sob efeito deste. Assim que os valores ácidos atingiram a gama de 60-70 mg_{KOH}/g abriu-se lentamente a torneira do kitasato e ligou-se, de novo, o *input* de azoto para que a reação terminasse á pressão atmosférica, até se atingirem valores ácidos constantes.

Solução de Hidroquinona

A solução de hidroquinona a 30% é obtida dissolvendo 8,4 g de hidroquinona em etilenoglicol. A massa desta substância é pesada e colocada num balão volumétrico de 25 ml, no qual se adiciona etilenoglicol. A mistura é agitada até se obter uma solução homogénea. Esta solução é preparada com o intuito de inibir a reticulação precoce do polímero devido às elevadas temperaturas e apenas é utilizada 0,02% (m/m) da quantidade total de reagentes em cada reação.

2.3 Cálculo dos Valores Ácidos

Os valores ácidos (VA) são medidas que traduzem a quantidade de ácidos livres numa substância, calculados recorrendo aos volumes gastos de soluções de KOH e de fenolftaleína [30]. O cálculo dos valores ácidos, segundo o procedimento padrão ASTM 109-01 (2006) consiste no seguinte conjunto de passos. Primeiramente enche-se uma bureta de 50 ml com uma solução 0,1 N de KOH em EtOH e, num balão de erlenmeyer coloca-se 50 ml de etanol e 1 ml de solução de fenolftaleína. O Erlenmeyer é colocado por baixo da bureta e a torneira é aberta, deixando cair, gota a gota, a solução de KOH. A solução presente no erlenmeyer é constantemente agitada até que se verifique a mudança de cor (desde transparente/amarelado a cor-de-rosa). Momento este onde é fechada a torneira da bureta e verificada a quantidade de solução de KOH utilizada. Neste caso o procedimento é de um branco e tem de ser feito sempre que se utilizam novas soluções, obtendo-se um volume definido como V_{Branco} . Analogamente ao processo anterior é possível obter o V_{KOH} (**Figura 2.2**). Este difere do procedimento anterior na medida em que, ao erlenmeyer, é adicionado 0,8-1,0 g de amostra (m_{amostra}) de mistura reacional, 50 ml de etanol e 1 ml de solução de fenolftaleína, procedendo-se, de seguida, do mesmo modo anteriormente mencionado.

Com estes dois volumes obtidos é possível o cálculo dos VA a partir da **Equação 2.1**.

$$VA = \frac{V_{\text{KOH}} - V_{\text{Branco}}}{m_{\text{amostra}}} \times N_{\text{KOH}} \times M_{\text{KOH}} \quad (\text{Equação 2.1})$$

Sendo N_{KOH} a normalidade da solução de KOH e M_{KOH} o peso molecular de KOH.

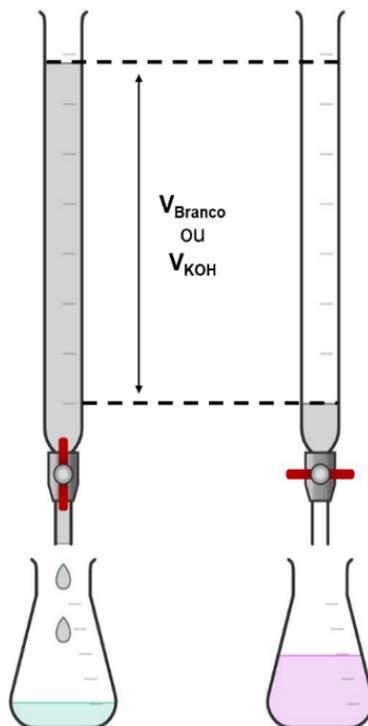


Figura 2.2 - Esquema para cálculo dos VAs.

Solução de Hidróxido de Potássio

De igual modo, é preparada a solução de KOH 0,1N. Uma massa de 1,4 g de KOH é colocada num balão volumétrico de 250 ml, assim como etanol. A mistura é agitada até que o KOH esteja completamente dissolvido. Esta solução serve como titulante para cálculo dos valores ácidos e do branco.

Solução de Fenolftaleína

Assim como a solução de KOH, também a solução de fenolftaleína com uma concentração de 1% (m/v) é utilizada para cálculo dos valores ácidos. Esta solução é obtida dissolvendo 0,25 g do indicador em etanol num balão volumétrico de 25 ml. Esta solução é utilizada para se verificar, através da mudança de cor, o efeito de neutralização que a solução de KOH tem numa solução de amostra da mistura reacional em etanol.

2.4 Métodos de Caracterização

Ao longo do trabalho foram utilizados métodos para caracterizar tanto os produtos finais, como algumas amostras em determinados tempos de reação, de modo a permitir uma avaliação e comparação de cada uma das amostras analisadas. Assim, na seguinte secção serão apresentados os princípios de funcionamento, o procedimento adotado e os equipamentos utilizados em cada técnica de caracterização.

2.4.1 Espectroscopia de infravermelho com reflexão total atenuada

A Espectroscopia de infravermelho com reflexão total atenuada, ou ATR-FTIR (do inglês, *Attenuated total reflection Fourier transform infrared*), ilustrado na **Figura 2.3**, é um método altamente versátil, rápido e de fácil manuseamento, de onde se obtém uma representação visual de uma amostra, desde o estado sólido a líquido, sem que esta seja danificada e sem necessidade de rotular as moléculas de interesse (*label-free*). O princípio base deste tipo de caracterização consiste em fazer passar um feixe de radiação infravermelha pela amostra em estudo para registrar vibrações nas ligações moleculares. Este feixe é parcialmente absorvido pela amostra (material com baixo índice de refração) e refletido na interface entre este e um elemento interno com alto índice de refração (por exemplo, um cristal de diamante). A radiação que reflete na amostra é então detetada por um único elemento de deteção de onde resulta um único espectro por medição. O espectro final representa um sinal médio da luz que atravessou a amostra, de onde é possível verificar diferentes picos, correspondentes á absorção de energia das diferentes ligações moleculares e, por essa razão, é possível aferir quais os grupos funcionais presentes no polímero [36,37].

O procedimento para esta caracterização é muito simples. Numa primeira etapa faz-se um primeiro varrimento sem a presença da amostra, de modo a se fazer uma leitura da linha base, também denominado de branco. Esta etapa é de elevada importância pois obtém-se um espectro que contém o sinal definido pelo tipo de material do elemento interno de refração (cristal ATR) e potenciais impurezas. Este espectro serve como base para a posterior análise da amostra, isto é, os picos presentes neste serão eliminados na análise espectral da substância em estudo. Assim, o próximo passo é colocar a amostra na placa de cristal, de modo que esta ocupe a superfície do cristal ATR onde, de seguida, é aplicada pressão na amostra com

auxílio de pontas aplicadoras de pressão, conectadas a uma torre de pressão, realizando-se o varrimento da amostra. Por fim é retirada a substância em estudo e os todos os locais que entraram em contacto com esta são devidamente limpos com etanol puro. Este procedimento é repetido sempre que se pretende analisar uma nova amostra.

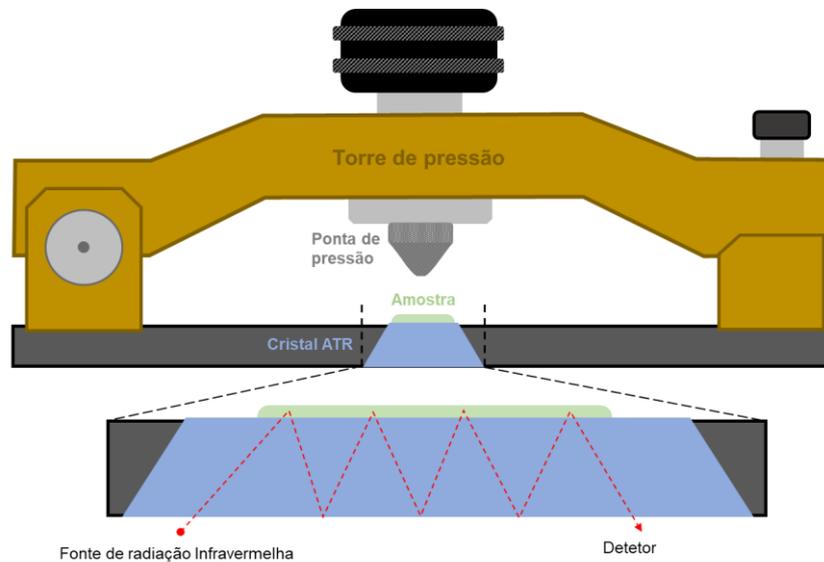


Figura 2.3 – Representação esquemática do equipamento para ATR-FTIR e modo de funcionamento.

O equipamento utilizado para estas leituras foi um espectrómetro Jasco FT/IR-4200 e os espectros foram registados com 64 *scans*, uma resolução de 4 cm^{-1} e a radiação detetada em unidades de transmitância.

A obtenção dos espectros de ATR-FTIR, assim como a evolução dos valores ácidos ao longo do tempo, foi realizada através do *software Sigmaplot*, da *Systat Software, Inc.*

2.4.2 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica analítica altamente versátil de carácter não-destrutivo, que apresenta alta precisão e reprodutibilidade, utilizada para determinar estruturas de moléculas orgânicas ou biomoléculas numa solução. Esta técnica de caracterização baseia-se nas propriedades magnéticas de determinados núcleos que podem manifestar dipolos magnéticos, tais como ^1H , ^{13}C , ^{15}N e ^{31}P , e pode ser aplicada tanto em materiais líquidos como sólidos, sem que sejam necessárias etapas de purificação e/ou separação do material a analisar. Quando as amostras são sujeitas a um campo magnético externo forte, numa determinada radiofrequência, consoante o isótopo escolhido, os núcleos

Capítulo 2 – Materiais e métodos

dos átomos absorvem a radiação eletromagnética e transitam de estado de energia, fenómeno denominado de ressonância. As variações na frequência de ressonância detetadas pelo espectrómetro são, então, quantificadas e representadas num espectro característico de RMN [38,39].

O procedimento para a preparação de amostras consiste em dissolver 11 mg do produto em 1 ml de clorofórmio deuterado. Esta solução é colocada num tubo de paredes finas e a leitura é feita num espectrómetro *Bruker Avance III 400 MHz* de 9,4 Tesla, equipado com uma sonda *TXI* de 5 mm, localizado no laboratório de RMN do Centro de Química de Coimbra. No caso dos diácidos, por não serem solúveis em clorofórmio, 2 mg foram dissolvidos em 300 µl de tetrahidrofurano deuterado e colocados em tubos de paredes grossas, seguindo o mesmo procedimento anteriormente referido.

O processamento dos espetros ^1H RMN foi realizado no *software MestreNova* da *Mestrelab Research S.L.*

2.4.3 Análise termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica (TGA) é utilizada na investigação da estabilidade térmica, estabilidade oxidativa e das propriedades composicionais (isto é, se apresentam, por exemplo, *fillers* ou solventes) de vários materiais. Para este estudo, as amostras são sujeitas a um aumento de temperatura ao longo do tempo, sob atmosfera controlada, sendo medida a quantidade e a frequência a que a massa destas varia. Deste modo, dependendo do ganho ou perda de massa é possível adquirir informações acerca de, respetivamente, absorção e oxidação ou decomposição, dessorção, desidratação, dissolução e volatilização dos materiais [40].

Assim, foram realizadas análises de TGA a todos os materiais, sujeitando quantidades de 5 a 10 mg a um aumento progressivo de temperatura (10 °C/min) desde 25 a 600°C, em atmosfera de azoto a um fluxo de 100 ml/min, de onde se obtiveram os respetivos perfis de degradação. Estes dados foram obtidos a partir da leitura no instrumento *TGA Q500* e processados no *software Universal analysis 2000*, da *TA Instruments*.

2.4.4 Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC), assim como a TGA, é uma das técnicas para avaliar a estabilidade térmica dos materiais. Neste caso as amostras são aquecidas, arrefecidas ou mantidas isotermicamente sendo que o equipamento mede o fluxo de energia que entra e sai da amostra. O comportamento da amostra no decorrer da análise origina variações nos perfis de fluxo de calor dos quais se podem determinar algumas propriedades importantes, tais como temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão, assim como as entalpias relacionadas com cada passo [41].

De modo a realizar este estudo, as amostras foram sujeitas a um aumento progressivo da temperatura (10 °C/min) desde -60°C e 150°C sob atmosfera controlada de azoto a um fluxo de 100 mL/min. O equipamento utilizado foi um DSC Q100 e o software para análise dos dados foi o *Universal analysis 2000*, ambos da *TA Instruments*.

3 Resultados e discussão

Neste capítulo vão ser apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por questões de sumarização, os materiais sintetizados foram numerados de 1 a 16, pelo que se sugere, para melhor entendimento deste capítulo, que a folha resumo em anexo (**Anexo B**) esteja sempre presente.

3.1 Síntese e caracterização dos produtos finais

Os poliésteres foram sintetizados através de uma reação de policondensação entre um diol (BTD) e um diácido (AF ou AI). A **Figura 3.1** apresenta a representação das reações de policondensação realizadas assim como as supostas estruturas químicas dos produtos.

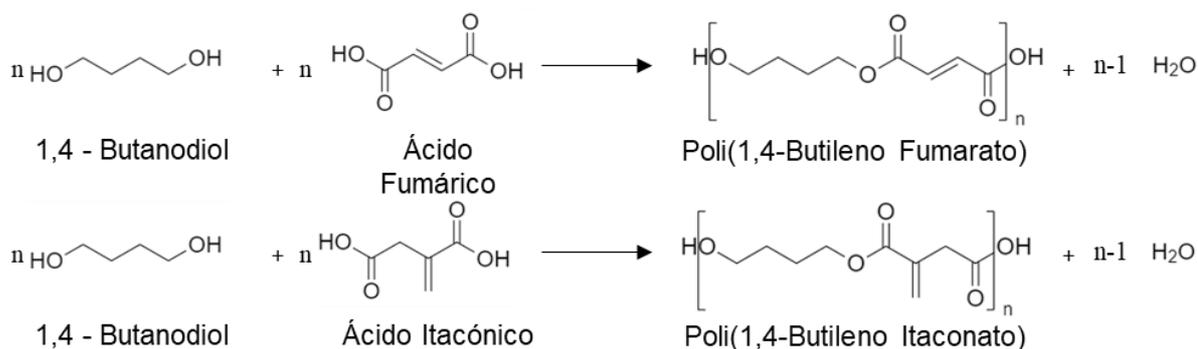


Figura 3.1 – Reações de policondensação entre o diol e diácidos utilizados, com os respetivos produtos.

Com vista a otimizar estas reações, algumas variáveis foram manipuladas para se verificar quais os seus efeitos, tanto no decorrer da reação como nas características do produto final obtido. Deste modo as variáveis que foram alteradas de reação para reação, para além da diferença dos diácidos, foram a estequiometria diol/diácido (1:1 ou 2:1), a temperatura (160 ou 170 °C) e uso, ou não, de vácuo. Assim realizaram-se um total de 16 reações diferentes, listadas na **Tabela 3.1**, de onde se obtiveram uma variedade de produtos.

Capítulo 3 – Resultados e discussão

Tabela 3.1 - Condições reacionais, tempo de reação (t), valores ácidos (VA) e aparência dos produtos finais obtidos.

Material	Condições reacionais	t (h)	VA	Aparência	
1	BTD+AF 1:1 160°C sem vácuo	6	NA	Sólido quebradiço branco	
2	BTD+AF 1:1 170°C sem vácuo	6	NA	Sólido quebradiço branco	
3	BTD+AF 1:1 160°C com vácuo	6	NA	Sólido quebradiço amarelado	
4	BTD+AF 1:1 170°C com vácuo	6	NA	Sólido quebradiço amarelado	
5	BTD+AF 2:1 160°C sem vácuo	6	NA	Sólido pastoso branco	
6	BTD+AF 2:1 170°C sem vácuo	6	NA	Sólido pastoso branco	
7	BTD+AF 2:1 160°C com vácuo	6	NA	Sólido pastoso amarelado	
8	BTD+AF 2:1 170°C com vácuo	6	NA	Sólido pastoso amarelado	
9	BTD+AI 1:1 160°C sem vácuo	25	76*	Goma branca	
10	BTD+AI 1:1 170°C sem vácuo	24	50*	Esponja branca	
11	BTD+AI 1:1 160°C com vácuo	Este material não foi sintetizado (justificação no subcapítulo 3.3)			

Tabela 3.1 - Condições reacionais, tempo de reação (t), valores ácidos (VA) e aparência dos produtos finais obtidos (continuação).

Material	Condições reacionais	t (h)	VA	Aparência	
12	BTD+AI 1:1 170°C com vácuo	10,5	103*	Goma amarela/laranja	
13	BTD+AI 2:1 160°C sem vácuo	22 ± 1,32	49 ± 2	Líquido viscoso translúcido	
14	BTD+AI 2:1 170°C sem vácuo	18,3 ± 0,28	49 ± 1	Líquido viscoso translúcido	
15	BTD+AI 2:1 160°C com vácuo	10,5	79*	Esponja amarelada	
16	BTD+AI 2:1 170°C com vácuo	9	65*	Goma amarela/laranja	

*último VA obtido antes da formação de gomas

A síntese de poliésteres a partir de um único álcool, variando os diácidos, apesar dos últimos apresentarem estruturas semelhantes, diferindo entre si a posição das ligações insaturadas, deu origem a materiais bastante diferentes. Enquanto que os materiais de base AI deram origem a materiais que, na maior parte do tempo de reação, eram líquidos, os materiais sintetizados a partir do AF foram sempre sólidos quando arrefecidos. A diferença nas características destes materiais pode dever-se ao facto de o AI ter uma maior liberdade na rotação das ligações comparativamente ao AF [20]. Esta característica resulta numa maior flexibilidade da cadeia, originando materiais líquidos com algum grau de viscosidade. Já no caso do AF, onde a rotação não é possível, resulta uma cadeia mais rígida, explicando a formação de materiais mais rígidos e mais densos.

Assim como a diferença nos diácidos, também as condições reacionais alteraram a consistência e aspeto do produto final, pelo que estas variáveis vão ser abordadas ao longo deste capítulo.

Capítulo 3 – Resultados e discussão

Para um melhor entendimento e comparação entre os vários materiais sintetizados, estes foram sujeitos às técnicas de caracterização referidas no capítulo anterior. Na **Figura 3.2** estão ilustrados os espectros ATR-FTIR de todos os materiais sintetizados.

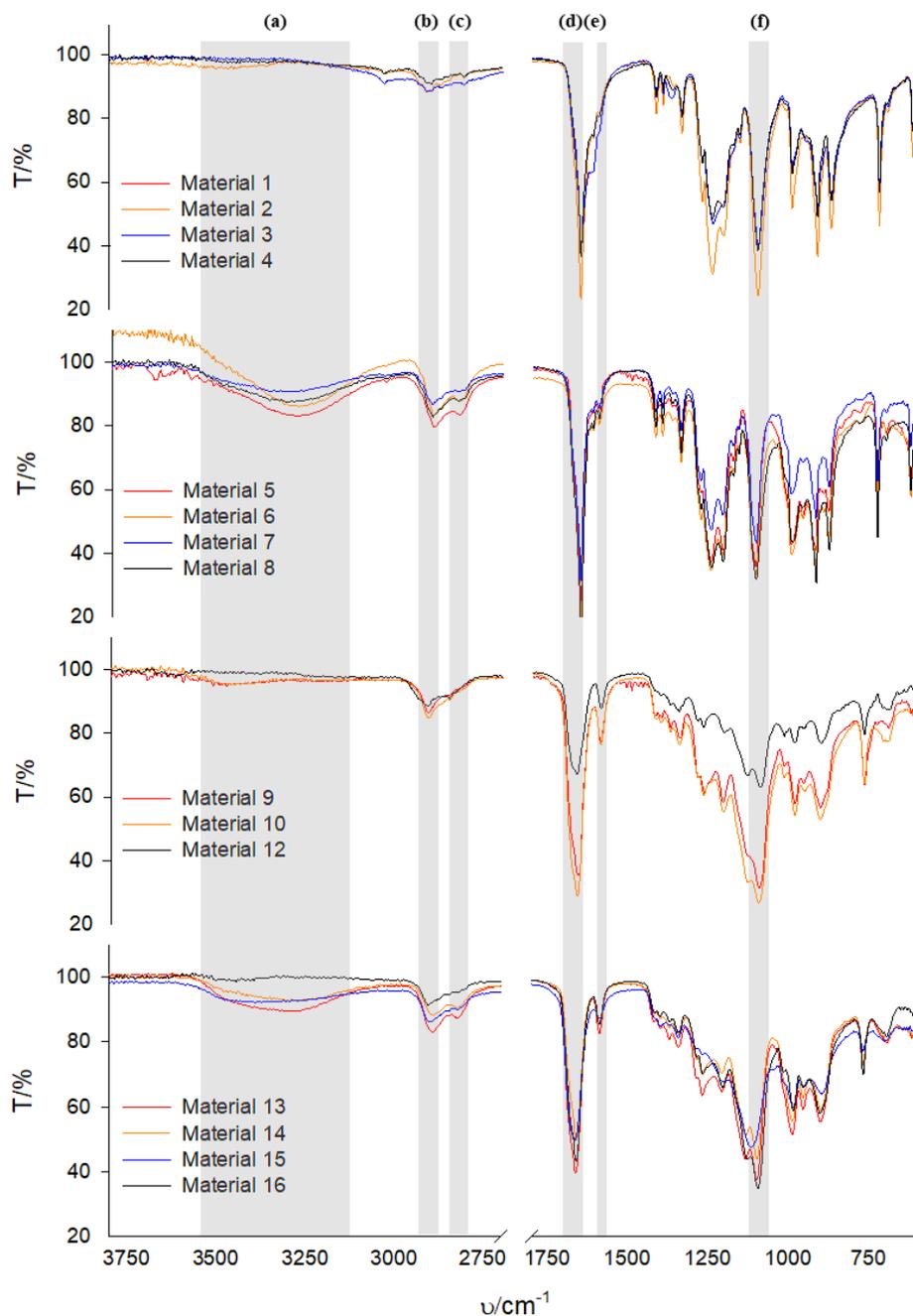


Figura 3.2 – Espectros ATR-FTIR dos materiais finais de cada reação.

Quando se trata de caracterização de poliésteres insaturados através de ATR-FTIR há uma série de picos comumente identificados que traduzem as ligações presentes nesses materiais. Analisando os gráficos é possível observar os picos característicos de poliésteres, sendo eles: o pico na gama de valores de 3200 a 3570 cm^{-1} (a) que corresponde ao *stretching*

dos grupos hidroxilos ($-OH$), os picos a $2915 - 2935\text{ cm}^{-1}$ (b) e $2845 - 2865\text{ cm}^{-1}$ (c) correspondem, respetivamente, ao *stretching* das ligações C-H simétricas e assimétricas dos grupos metileno ($-CH_2$), o pico a $1700 - 1750\text{ cm}^{-1}$ (d) está associado á presença de grupos carbonilo (C=O) e a 1650 cm^{-1} (e) encontra-se o pico típico das olefinas insaturadas (C=C). Por fim, o último pico característico localiza-se na gama $1050 - 1150\text{ cm}^{-1}$ (f) que corresponde ao *stretching* das ligações C-O no grupo éter (C-O-C) [42].

O pico característico das ligações insaturadas (e) é verificado em todos os materiais, no entanto, é visível com maior intensidade nos materiais de base AI, pelo que estes materiais seriam passivos de reticulação. Pelo contrário, os materiais de base AF, não apresentam um pico tão acentuado, sugerindo o possível consumo destas ligações durante a reação.

De modo a confirmar a estrutura esperada dos poliésteres, assim como quantificar minimamente o composto, as amostras foram analisadas por 1H RMN, de onde se obtiveram os espetros das **Figura 3.3** e **Figura 3.4**. Os espetros apresentam vários picos, correspondentes aos diferentes protões existentes na molécula. Primeiramente é necessário evidenciar os picos comuns a todos os espetros, sendo estes os resultantes do solvente, estando situados em 7.26 ppm (pico característico do solvente - clorofórmio), sendo que a 0.00 ppm se encontra um pico de referência, nomeadamente tetrametilsilano (TMS), de fórmula química $C_4H_{12}Si$ [43]. A análise dos restantes picos será realizada em separado, isto é, para cada poliéster, já que, apesar de apresentarem estruturas idênticas, as interações são diferentes e, portanto, originam espetros distintos.

Capítulo 3 – Resultados e discussão

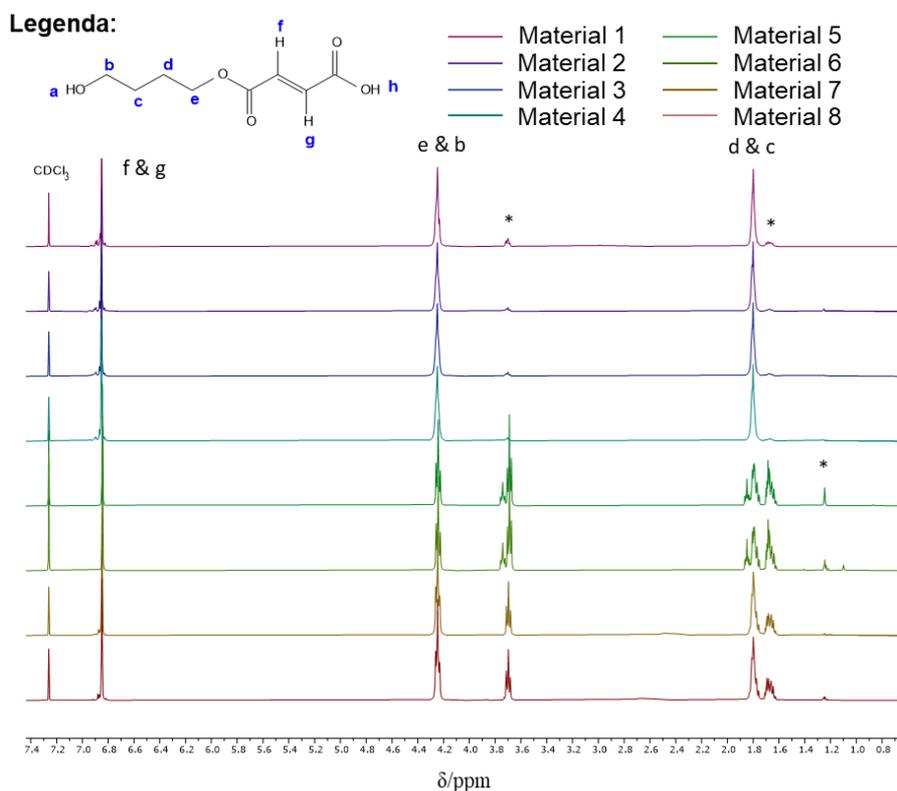


Figura 3.3 - Espetros ^1H RMN do PBF para as diferentes reações.

Nos espetros ^1H RMN obtidos para o PBF observa-se em 6.85 ppm um singlete que corresponde aos dois hidrogénios adjacentes á ligação dupla característica do AF (f & g), confirmando que estas estão ainda intactas após a reação [21]. Os 8 protões e & b e d & c (sendo cada letra correspondente a 2 hidrogénios) originam tripletos a 4.24 ppm e multipletos a 1.80 ppm, respetivamente [21]. A origem destes multipletos deve-se ao número de hidrogénios na vizinhança de cada protão, sendo esta a razão de um só pico (ou conjunto de picos) poder caracterizar diferentes hidrogénios. Por fim, os picos representados com um asterisco (*) definem possíveis impurezas encontradas nas amostras [21,42]. Assim, o pico a 1.25 ppm corresponde ao silicone usado para os vidros [43] e os picos a 3.70 ppm podem ser devidos aos protões de grupos finais ester ou, assim como os picos a 1.66 ppm, ser devidos à interação dos protões dos grupos CH_2 com os grupos finais hidroxilo [21]. Há ainda, a possibilidade de estes dois últimos picos, poderem ser influenciados pela quantidade de reagente que não foi consumido, nomeadamente de BTB, daí haver diferenças nas suas intensidades tanto na **Figura 3.3**, como na **Figura 3.4** (caso do PBI). Estas possibilidades serão discutidas nas secções 3.3 e 3.4.

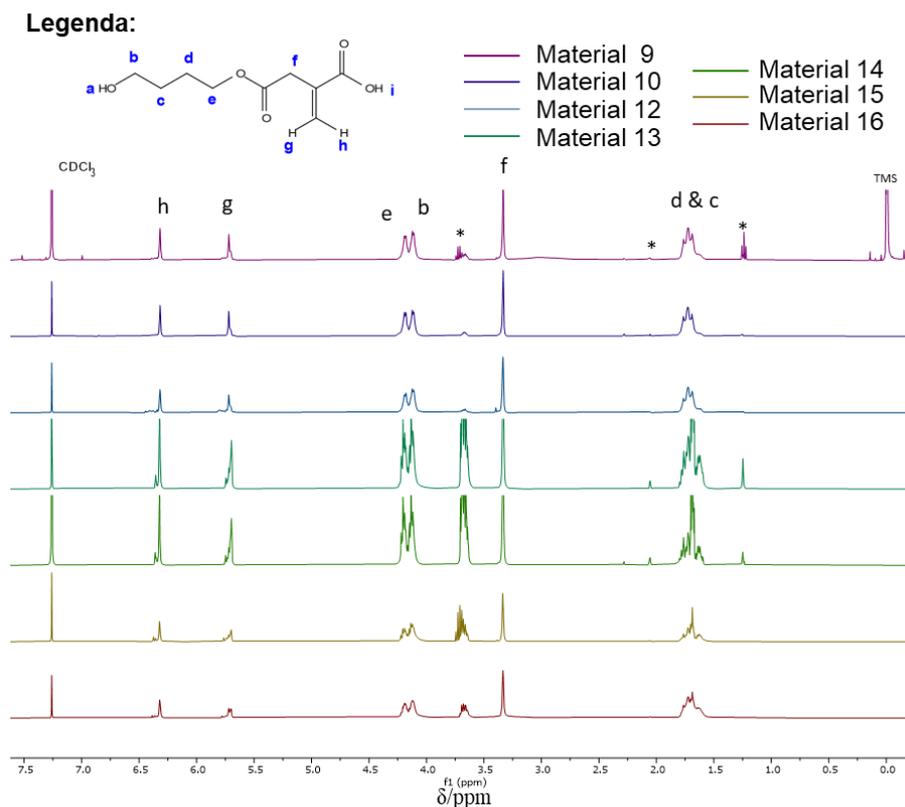


Figura 3.4 - Espectros ^1H RMN do PBI para as diferentes reações.

No caso do PBI, para além da situação em comum verificada anteriormente no PBF, encontra-se, também, um tripleto referente aos 4 hidrogénios d & c a um desvio químico de 1.80 ppm, sendo que no caso de e & b encontram-se dois multipletos a, respetivamente, 4.19 e 4.12 ppm. A multiplicidade destes picos, ao invés dos supostos tripletos, pode ser devida à aleatoriedade da insaturação e da possível saturação das duplas provenientes do AI [21], que dão origem a diferentes interações. Por fim, os desvios químicos a 6.32 ppm (h) e 5.72 ppm (g) representam os hidrogénios característicos da insaturação que, em conjunto com o pico a 3.33 ppm (f), indicam todos os hidrogénios provenientes da incorporação do AI [21]. Quanto aos picos com intensidades muito baixas, normalmente referentes a possíveis impurezas, tem-se, no desvio químico de 2.05 ppm, um pico descrito na literatura como mesaconato, um isómero do AI [21].

Também a partir destes espectros é possível obter mais informações acerca da incorporação, ou estequiometria, de cada um dos monómeros, sendo que, para todos os materiais, se verificou a concordância entre a estequiometria teórica (rácio diol/diácido supostamente colocado inicialmente no reator) e a estequiometria real (calculada a partir dos espectros ^1H RMN). Os valores obtidos estão presentes na **Tabela 3.2** e o processo para obtenção destes valores está exemplificado no **Anexo D**.

Capítulo 3 – Resultados e discussão

Tabela 3.2 - Estequiometria teórica e real de todos os materiais.

Material	Estequiometria Diol/Diácido (%/%)	
	Teórica	Real
1		52/48
2	50/50	52/48
3		52/48
4		51/49
5		69/31
6	67/33	70/30
7		61/39
8		60/40
9		53/47
10	50/50	54/46
12		51/49
13		61/39
14	67/33	61/39
15		60/40
16		56/44

Tendo-se confirmado as estruturas químicas e a composição dos materiais, foi-se avaliar a sua estabilidade térmica, com o intuito de, não só descobrir a temperatura de decomposição como também, comparar esta propriedade entre os diferentes materiais. Deste modo as amostras foram sujeitas ao aumento controlado de temperatura até 600°C, de onde se obtiveram, através da análise termogravimétrica, os perfis da perda de massa e a respetiva derivada exibidos no **Anexo F**. A partir dos perfis de perda de massa é possível retirar a percentagem mássica que é perdida e o número de estágios de perda de massa. No entanto, apenas a análise a olho nu pode induzir em erros já que os perfis de massa podem aparentar apenas um estágio de perda de massa quando podem estar vários sobrepostos. Assim, para se averiguar o número de estágios em que a perda de massa acontece realiza-se a derivação deste perfil de onde se verificam vários pontos de inflexão que correspondem, no caso de polímeros, à temperatura de decomposição (T_d). Assim é possível obter vários dados referentes ao número de estágios de decomposição, as respetivas temperaturas de decomposição e perdas de massa (Δm) e a quantidade de resíduo que permanece no final. Estes dados estão expostos na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3 - Temperaturas de degradação (T_d), perdas de massa (Δm) e quantidade de resíduo obtidos a partir dos perfis TGA, para todos os materiais.

Material	Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3		Estágio 4		Resíduo (%)
	T_{d1} (°C)	Δm_1 (%)	T_{d2} (°C)	Δm_2 (%)	T_{d3} (°C)	Δm_3 (%)	T_{d4} (°C)	Δm_4 (%)	
1	129,41	1,11	-	-	367,47	75,08	438,78	6,95	15,28
2	-	-	-	-	362,34	71,89	448,53	6,79	16,85
3	-	-	221,25	4,35	375,68	72,36	448,53	5,34	14,07
4	-	-	195,08	8,13	373,62	69,78	441,35	5,86	13,45
5	120,18	14,19	221,76	20,55	350,54	44,48	441,86	6,09	11,68
6	144,99	15,03	269,47	23,72	363,87	43,49	473,75	5,37	11,02
7	116,07	7,04	265,37	20,59	355,67	49,35	438,27	5,86	13,00
8	108,89	4,49	263,32	21,37	361,82	51,97	438,27	4,60	13,15
9	-	-	269,99	12,25	396,20	70,74	494,70	2,61	10,04
10	159,68	2,95	-	-	395,68	77,36	460,33	4,57	12,29
12	-	-	275,63	11,40	400,81	72,16	-	-	10,26
13	132,49	15,49	228,94/283,84	37,62	360,80	26,85	451,61	15,5	10,39
14	130,44	25,91	274,09	37,00	355,15	16,09	440,83	6,07	8,971
15	139,16	6,71	271,53	12,98	401,33	59,87	457,76	5,46	11,78
16	-	-	281,27	17,15	399,79	66,12	458,28	4,90	10,26

Capítulo 3 – Resultados e discussão

A análise conjunta dos dados da tabela anterior e dos respectivos perfis obtidos através de TGA, permite perceber até que temperatura estes materiais são estáveis. Em praticamente todos os materiais se observaram vários estágios correspondentes a diferentes temperaturas de decomposição. Normalmente, a diminuição da massa em etapas iniciais está, associada à volatilização de água, de solvente ou monómero residuais, ou de polímeros de baixo peso molecular, pelo que o primeiro estágio observado, até temperaturas de aproximadamente 150 °C, se pode dever à eliminação da água adsorvida e de possíveis anidridos formados [40,43].

Segundo a literatura, a decomposição pirolítica do AI dá-se em dois estágios, iniciando-se a temperaturas de 136°C e termina a cerca de 400°C, sendo que apresenta um primeiro estágio na temperatura de 171°C, correspondente à sua fusão, e outro estágio em 233°C, correspondente à sua decomposição [45]. Também o AF se decompõe em dois estágios, entre temperaturas de 173°C e 407°C. O seu primeiro estágio, relativo à fusão encontra-se nos 300°C e a sua decomposição ocorre aos 326°C [46]. Esta informação pode ser crucial para entender os perfis obtidos neste estudo. Assim, os pontos de inflexão nestas temperaturas podem ser resultado da decomposição pirolítica dos diácidos, sendo que também é possível, este último ser resultado da ebulição do BTB, já que está relativamente perto da sua temperatura de ebulição.

No entanto, o estágio a 270°C corresponde, também, à temperatura em que ocorre formação de dióxido e monóxido de carbono através da decomposição dos grupos carboxilo (descarboxilação), pelo que o estágio centrado nesta temperatura pode ser resultado de vários acontecimentos em simultâneo. O estágio que ronda temperaturas de 350 – 400°C corresponde à degradação das ligações éster. Por fim a aparição de estágios perto dos 450 °C correspondem à clivagem de ligações com maiores valores energéticos, tais como C=O, C=C, C–O e C–H através de processos de carbonização [43,46].

Apesar das várias perdas de massa, existe sempre uma parte do material que não degrada, obtendo-se, no final da análise, um resíduo de cerca de 9 a 17 % do peso inicial. Também é importante evidenciar que para algumas perdas de massa não se verificam picos bem definidos, sugerindo uma possível sobreposição.

Estudada a estabilidade térmica segundo TGA foi, então, possível fazer a caracterização através de DSC, de onde é possível obter temperatura de transição vítrea (T_g), temperaturas de cristalização (T_c) e temperaturas de fusão (T_m). Deste modo obtiveram-se os perfis exotérmicos do **Anexo F** de onde se retiraram os valores da **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4 - Temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m) dos materiais, obtidas a partir de DSC.

Material	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
1	64,89 ^(a)	100,06	129,95
2	45,67 ^(a)	-	134,46
3	44,81 ^(a)	98,83	130,00
4	45,17 ^(a)	101,46	128,71
5	-20,45 6,60 18,57	-	42,99 – 92,06 ^(b)
6	-21,42 -4,78 15,48	-	35,63 – 98,29 ^(b)
7	-20,70 -9,29 14,43	-	47,40 – 105,28 ^(b)
8	-21,21 13,62	-	43,26 – 104,25 ^(b)
9	-35,70	-	-
10	-30,27	-	-
12	-29,81	-	-
13	-15,32	-	-
14	-18,02	-	-
15	-22,24	-	-
16	-44,74	-	-

^(a)Temperaturas que se assemelham a T_g mas podem ser T_m

^(b)Intervalo de temperaturas do conjunto de fusões

Ao analisar os perfis obtidos e retiradas as temperaturas correspondentes às variações no fluxo térmico é possível retirar algumas conclusões acerca da estrutura dos materiais obtidos. Neste caso é possível verificar que os materiais obtidos a partir do AF apresentam o comportamento de um material semi-cristalino já que apresentam temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão. Já os materiais derivados de AI exibem um comportamento de um material amorfo, e apresentam apenas temperaturas de transição vítrea [14,34].

Aquando da alteração da estequiometria verificou-se que, a utilização de diol em excesso, dificultou a análise destes perfis. No caso do PBF, a estequiometria de 2:1 deu origem a mais variações no fluxo de calor e, por conseguinte, obtiveram-se várias temperaturas de transição vítrea e de fusão, pelo que os valores da temperatura de fusão na **Tabela 3.4**, marcados com (b), correspondem a uma gama de valores onde se verificaram várias transições. As origens de vários picos endotérmicos devem-se ao modo como os cristais estão distribuídos no material, sendo que, durante a etapa de aquecimento para esta análise, é possível que estejam a ser formados novos cristais, a partir da fusão e

Capítulo 3 – Resultados e discussão

recristalização dos cristais já existentes no material, levando a uma reorganização destes. Deste modo as etapas iniciais endotérmicas (a temperaturas mais baixas) correspondem à fusão de cristais da distribuição inicial e o pico correspondente à maior temperatura de fusão corresponde à fusão dos cristais formados durante a recristalização [14,47]. Este efeito observa-se também no caso da estequiometria 1:1, apesar de não tão evidente, sendo que aparenta ser, nestes casos, apenas um único pico. Para além disso, as temperaturas da tabela marcadas com (a) são difíceis de definir, não sendo notório se são, efetivamente, temperaturas de transição vítrea ou de fusão, sendo possível que estas sejam o início da fusão de cristais de menores dimensões. Nestes materiais verifica-se, também, a existência de várias temperaturas de transição vítrea resultantes das fases amorfas do material, sugerindo a heterogeneidade destes materiais. Estes materiais verificam pelo menos duas temperaturas de transição vítrea, sendo que a de temperaturas mais baixas pode estar relacionada com o comportamento semi-cristalino do material e logo de seguida se podem verificar pequenas transições correspondentes à cristalização a frio [14]. A transição em temperaturas de 10 a 20 °C pode também ser originada pela fusão do BTB em excesso ou que não reagiu.

Também as temperaturas de transição vítrea no PBI para estequiometrias 2:1 foram difíceis de se determinar devido à inclinação referente a este passo ser muito ampla. Esta larga inclinação implica que o material possa ser maioritariamente amorfo e parcialmente cristalino. Assim, este inconveniente resulta da fraca movimentação da fase amorfa devido à sua proximidade com a fase cristalina, dificultando este passo [49].

Quando comparadas temperaturas, é possível verificar que, para o PBF, se verifica que a temperatura de fusão dos sólidos quebradiços (materiais 1 a 4) é maior quando comparada com a de sólidos pastosos (materiais 5 a 8). Isto já era o esperado uma vez que nos materiais pastosos existe uma maior liberdade de movimentação de cadeias, quando comparados com os materiais rígidos, que possuem uma estrutura bem compacta. Assim, para chegar a um estado líquido, onde as cadeias se movimentam livremente, é necessário fornecer menos energia aos sólidos pastosos do que aos rígidos.

Também as temperaturas de transição vítrea podem ser justificadas através da flexibilidade das cadeias. O suposto seria que ao se aumentar a quantidade de diol, se diminuiriam as temperaturas de transição vítrea dos compostos, já que o excesso de diol, em teoria, originaria um polímero com cadeias poliméricas mais curtas e, portanto, pesos moleculares menores, volume livre entre cadeias maior e, conseqüentemente, menores quantidades energéticas para que ocorra a passagem de um estado vítreo para uma consistência mais flexível [50]. No entanto, isto só se verificou entre os materiais 12 (rácio 1:1) e 16 (rácio 2:1). Nos restantes materiais comparáveis verificou-se o contrário, um

aumento desta temperatura. Uma possível explicação tem haver com o facto de apenas as reações de síntese dos materiais 13 e 14 terem, efetivamente, terminado, pelo que podem apresentar um peso molecular maior que os restantes e, portanto, também transição vítrea a temperaturas mais altas [51]. Ainda assim, todas as amostras analisadas apresentaram uma consistência viscosa à temperatura ambiente, justificando os valores negativos das temperaturas destas transições.

3.2 Caracterização dos produtos ao longo da reação

Para verificar a evolução da reação, para além da obtenção de valores ácidos, as amostras foram também analisadas por FTIR e ^1H RMN. Tomando como exemplo os materiais 1 e 9, onde se conseguem observar as diferenças mais evidentemente em termos de ATR-FTIR, obtiveram-se os espectros representados na **Figura 3.5** para diferentes pontos da mesma reação. Estes resultados, assim como os restantes obtidos para as restantes reações estão representados no **Anexo G**.

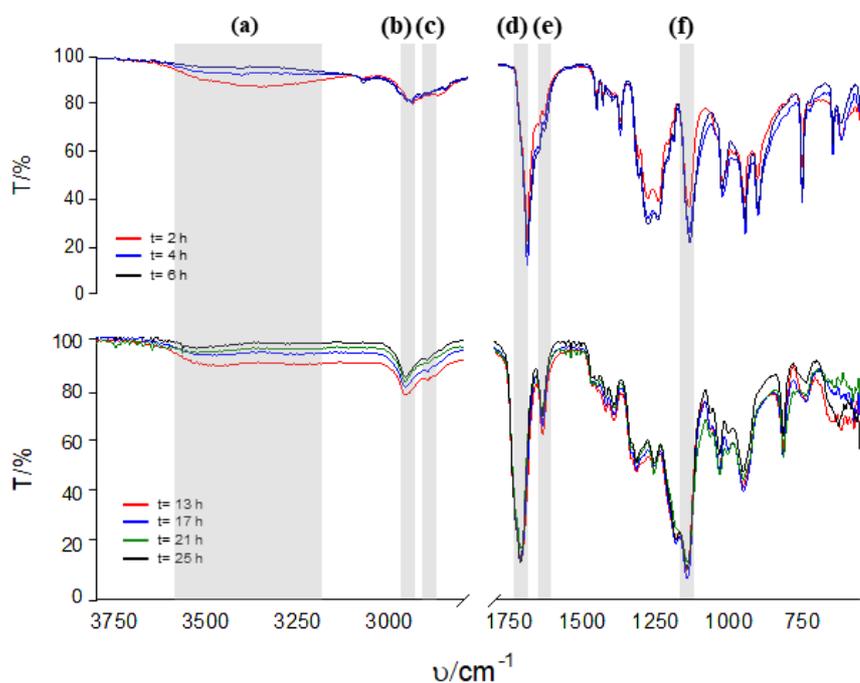


Figura 3.5 - Espectros ATR-FTIR dos materiais 1 (cima) e 9 (baixo) para diferentes tempos de reação.

Ao analisar a **Figura 3.5**, observa-se uma diminuição no pico correspondente aos grupos -OH (a). O que seria espectável já que os grupos hidroxilo, tanto do BTB, como dos

Capítulo 3 – Resultados e discussão

diácidos, estão a ser consumidos. Para além disso não se verifica a formação de novos picos ou a eliminação de alguns, observando-se a presença do pico correspondente às ligações duplas (e), evidenciando a sobrevivência destas ao longo da reação.

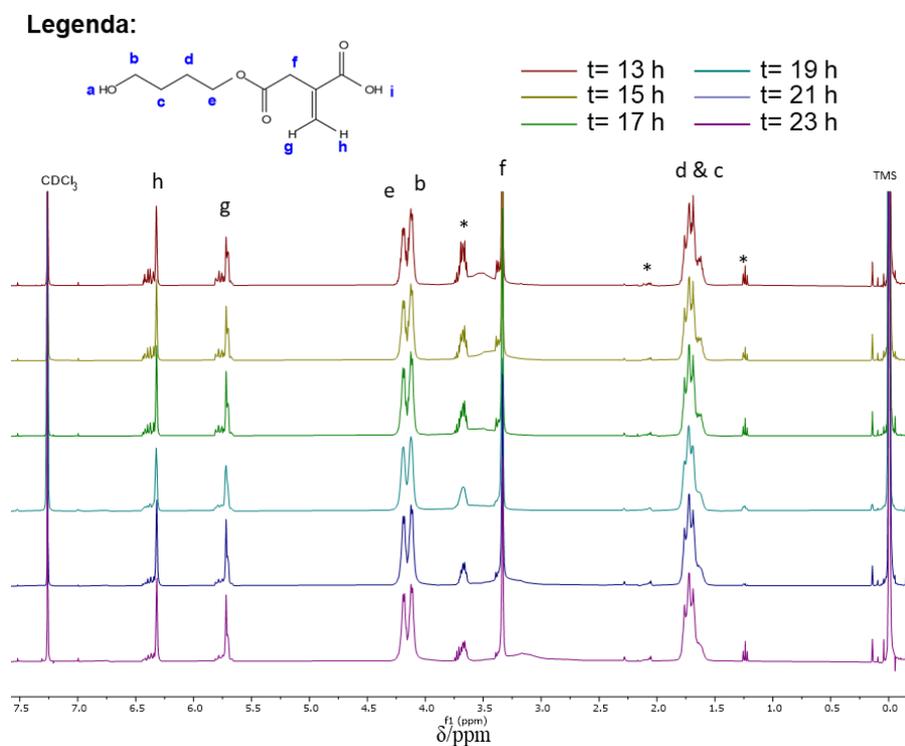
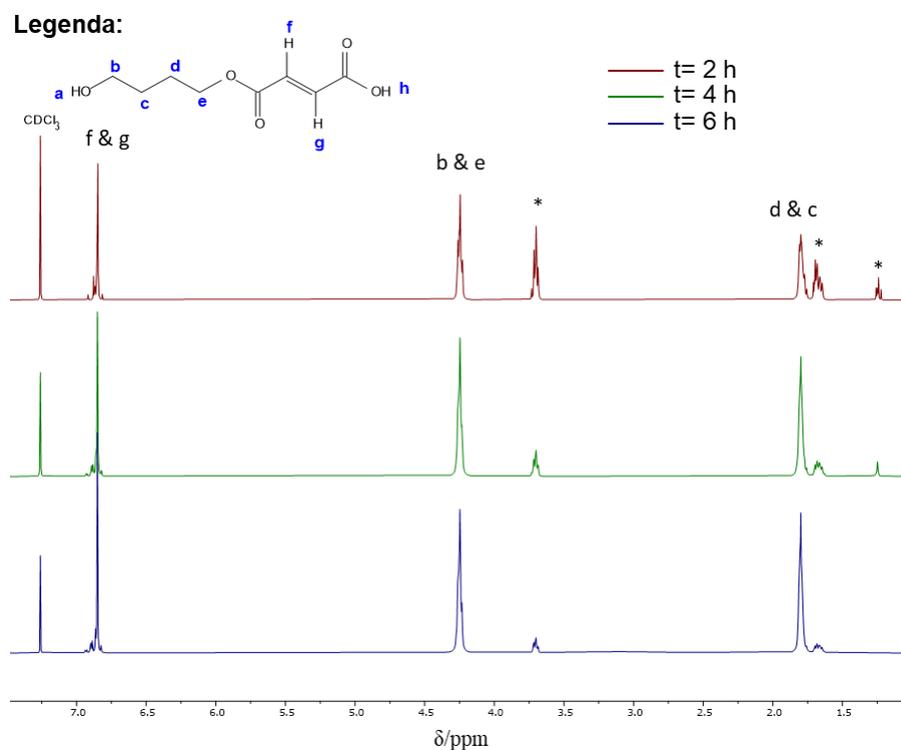


Figura 3.6 - Espectros ^1H RMN dos materiais 1 (cima) e 9 (baixo) para diferentes tempos de reação.

Também os espectros ^1H RMN apresentam, ao longo do tempo reacional, ligeiras diferenças, sendo que se verificam todos os picos mencionados anteriormente, sem que haja desaparecimento e/ou aparecimento de novos picos. Apesar disto, para desvios químicos de 3.70 e 1.66 ppm observa-se uma diminuição das intensidades desses picos à medida que o tempo passa, reforçando o facto, referido anteriormente, de estes terem origem nos reagentes que não foram consumidos, mais especificamente do BTB. Adiante será comparado o espectro deste reagente com o dos produtos finais (Secção 3.4). Mais uma vez, a partir destes espectros é possível verificar a incorporação de cada monómero, confirmando a estequiometria. Os resultados estão enumerados na **Tabela 3.5**.

Tabela 3.5 - Estequiometria Diol/Diácido experimental e real, dos materiais 1 e 9, para cada tempo de reação

Material	Tempo de reação (h)	Estequiometria Diol/Diácido (%)	
		Teórica	Real
1	2		60/40
	4	50/50	54/46
	6		52/48
	13		49/51
	15		48/52
9	17	50/50	49/51
	19		50/50
	21		51/49
	23		48/52

A estequiometria calculada através dos espectros ^1H RMN foi muito próxima à que se colocou, em teoria, no início da reação. Este resultado é bastante importante já que nos permite inferir sobre a quantidade de cada monómero incorporada no produto final. Através dos valores do material 1 é possível verificar que, há medida que o tempo de reação passa, maior é a quantidade de ácido incorporada. Já no caso do material 9 verificam-se sempre rácios idênticos. Estes resultados apontam para uma maior incorporação nas primeiras horas de reação, sendo que para tempos reacionais maiores já se verificam quantidades incorporadas no material final idênticas às inicialmente colocadas no reator.

Através da análise de todos os espectros, pode-se confirmar que não existem diferenças significativas entre os materiais ao longo do tempo de reação, pelo que se optou por apenas se realizar o estudo mais detalhado de cada produto final.

3.3 Dificuldades e limitações

No decorrer do trabalho laboratorial surgiram algumas limitações que dificultaram, ou até mesmo impossibilitaram a análise, discussão e comparação de resultados.

As reações baseadas em AF deram origem a materiais sólidos rígidos, os quais não se dissolvem totalmente em etanol. Esta é uma limitação para o cálculo dos valores ácidos, pelo que a técnica utilizada, assim como dados na **Tabela 3.1** referentes a estas reações, não são os mais corretos. De modo a verificar a solubilidade destes materiais foram realizadas várias tentativas utilizando diferentes solventes. Os solventes testados foram etanol, clorofórmio, acetona, n-metilpirrolidona, éter dietílico, tolueno, diclorometano e uma mistura 50/50 (% v/v) de Xileno/Etanol. De todos estes solventes, apenas se verificou a solubilidade deste no clorofórmio, daí o uso deste solvente para a preparação das amostras para ^1H RMN.

Devido ao facto de estes materiais não solubilizarem em etanol, e este ser o solvente utilizado no cálculo dos valores ácidos, não é possível traduzi-los corretamente na extensão da reação, pelo que não se pode aferir quando a reação definitivamente termina. Assim decidiu-se que estas teriam a duração mínima de 6h de modo a obter alguns pontos que possam ser comparados entre si. Por esta razão, o estudo da influência das variáveis (estequiometria, temperatura e vácuo) no tempo reacional vai-se focar, maioritariamente, nas reações com AI.

Apesar de se conseguir controlar a extensão das reações de síntese de PBI, na sua maior parte foram formadas esponjas ou gomas antes que se atingissem os valores ácidos constantes. Estes materiais são insolúveis, o que impede a sua análise através de ^1H RNM, pelo que, para as suas caracterizações, se utilizaram os pontos anteriores, ainda líquidos e solúveis em clorofórmio. Para além disso, a caracterização via ^1H RMN alvejava não só a confirmação da estrutura dos poliésteres, mas também uma previsão do seu peso molecular. No entanto esta não foi possível uma vez que seria necessário a integração dos picos correspondentes aos prótons dos grupos finais do composto, neste caso dos grupos hidroxilo. Uma vez que picos correspondentes a estes grupos não são observados nos espetros apenas foi possível averiguar e confirmar a incorporação dos monómeros no produto final.

A síntese do material 11, correspondente à reação entre o BTD e o AI a uma temperatura de 160°C e uma estequiometria diol/diácido de 1:1 sob vácuo, não foi realizada uma vez que se estima um tempo reacional consideravelmente mais longo quando comparada com o 12 (estequiometria diol/diácido de 1:1 sob vácuo a temperatura de 170°C). Uma vez que a síntese deste último utilizou o dia inteiro de laboratório, já que o material 11 se daria a temperaturas mais baixas, não se conseguiria sintetizar durante o tempo disponível no

laboratório, sendo que a solução seria ou fazer a reação durante a noite ou parar a reação e retomar no dia seguinte, o que tornaria as condições reacionais significativamente diferentes e, portanto, os resultados não serviriam para comparações fidedignas.

3.4 Estudo do efeito da estequiometria

A estequiometria é um fator importante na síntese de polímeros já que afeta as características finais dos materiais, de entre elas, o seu peso molecular e a estrutura, no que diz respeito aos grupos localizados nas extremidades da cadeia polimérica.

A influência da estequiometria no material final é observada visualmente através da consistência nas reações com AF, sendo que um rácio diol/diácido 1:1 deu origem a materiais sólidos e quebradiços, enquanto o uso de diol em excesso (rácio 2:1) deu origem a materiais pastosos. Este mesmo efeito, não se verifica no caso dos materiais derivados do AI, que, por sua vez, apresentam praticamente a mesma consistência quando formam gomas, á exceção dos materiais líquidos. No entanto, estes últimos são a prova de que o uso de diol em excesso permitiu à reação avançar mais sem a ocorrência de reticulação, sendo que se conseguiram atingir valores ácidos constantes. A evolução dos valores ácidos, ao longo do tempo, para as reações de síntese de PBI estão representados na **Figura 3.7**.

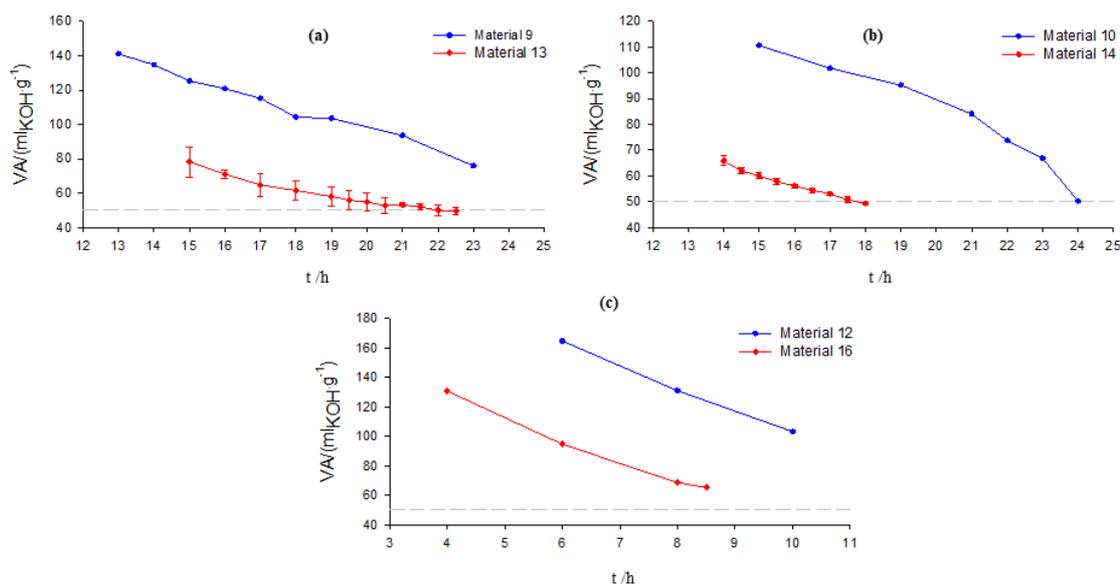


Figura 3.7 - Evolução dos valores ácidos ao longo do tempo das reações de síntese de PBI, para estequiometrias diol/diácido de 1:1 (azul) e 2:1 (vermelho).

Capítulo 3 – Resultados e discussão

Ao analisar os gráficos da **Figura 3.7** verifica-se que as reações cujas estequiometrias são 2:1 foram mais rápidas, para além de atingirem valores ácidos mais baixos. Uma possível justificação para se conseguirem chegar a valores ácidos mais baixos antes da formação das gomas pode ser a menor viscosidade do meio. Na polimerização em massa é comum haver problemas devido ao aumento da viscosidade nas etapas finais da reação, resultante do aumento gradual do grau de polimerização (efeito de *Trommsdorff*) [52]. O aumento de viscosidade dificulta a movimentação das cadeias e as trocas de energia, pelo que a acumulação de temperatura no reator pode levar às ditas reações secundárias, tais como reação de *Ordelt* ou reticulação radicalar das duplas insaturadas deste diácido, formando as gomas [32]. Com o uso de diol em excesso, o grau de polimerização diminui e, por conseguinte, os polímeros apresentam menores pesos moleculares e menores viscosidades, diminuindo os problemas anteriormente referidos [53].

As diferenças de estequiometria deram, também, origem a diferenças nos espetros de FTIR. Assim, é possível observar picos mais bem definidos nas zonas a, b e c, correspondentes, respetivamente, a ligações -OH e -CH₂ (simétricas e assimétricas). Uma vez em excesso de BTG, e como este composto é constituído por uma cadeia de carbonos com grupos hidroxilo nas suas extremidades é de se esperar que uma maior quantidade deste composto origine picos com maiores intensidades referentes às ligações que apresenta. Para além disso, o excesso deste diol significa também que nem todos os grupos hidroxilo são consumidos durante a reação, ao contrário do que acontece em estequiometria proporcional, daí mal se verificarem picos nessa zona (a) em estequiometria 1:1 e se verificar um pico com grande intensidade na estequiometria 2:1. Este efeito pode ser verificado na **Figura 3.8** e as restantes comparações estão no **Anexo G**.

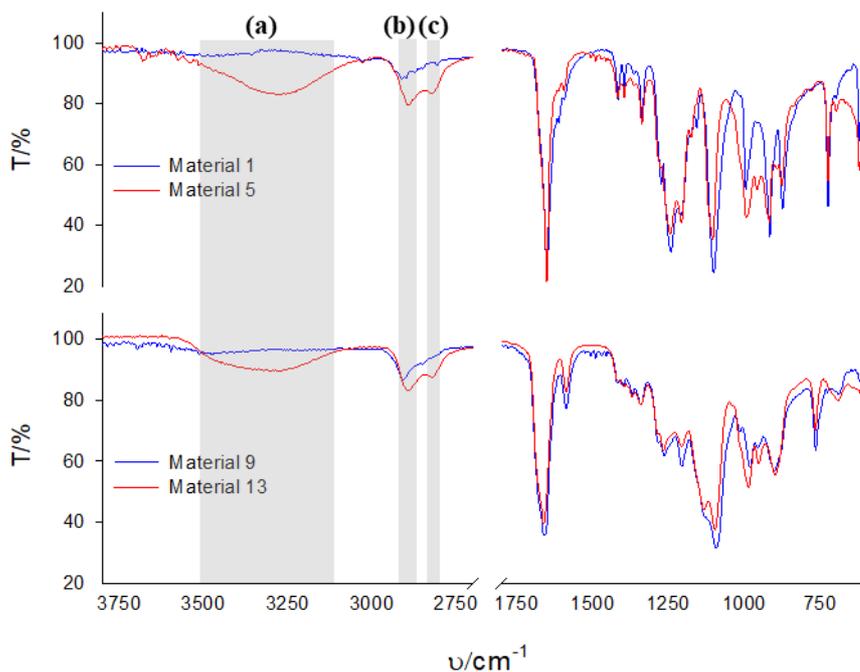


Figura 3.8 - Espectros ATR-FTIR para o PBF (cima) e PBI (baixo), para estequiometria 1:1 (azul) e 2:1 (vermelho).

No que diz respeito aos espectros ^1H RMN é necessário comparar o espectro dos poliésteres com o do BTB para se verificar qual a influência do excesso deste composto no produto final. Assim, na **Figura 3.9**, observam-se os espectros deste reagente, assim como exemplos dos poliésteres sintetizados para cada estequiometria utilizada.

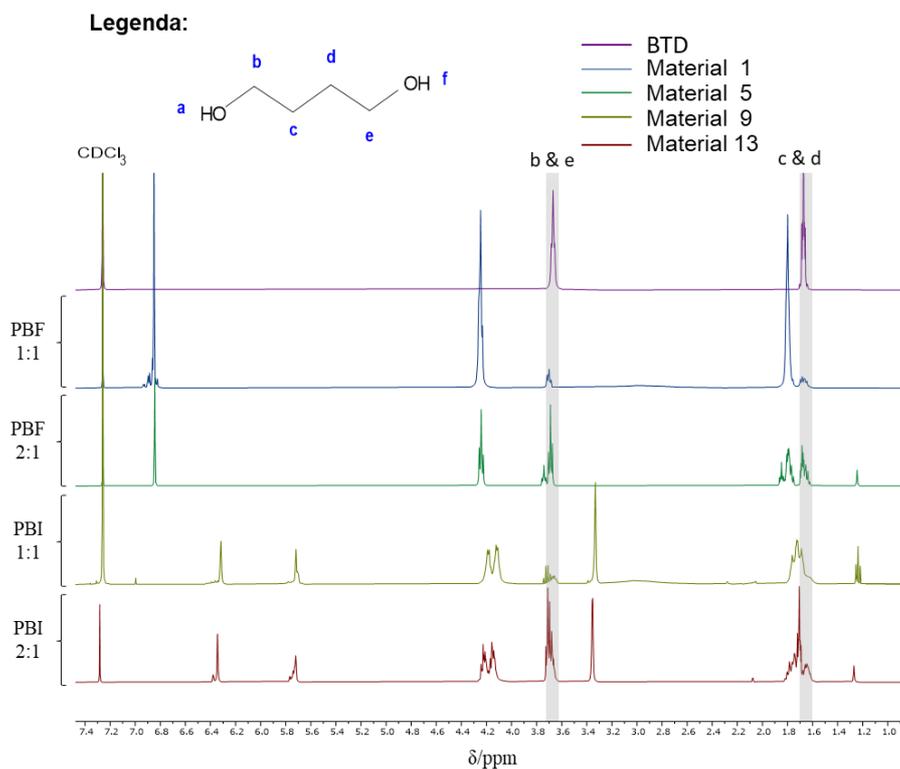


Figura 3.9 - Espectros ^1H RMN do BTB, PBF e PBI para diferentes estequiometrias.

Ao comparar o espectro do BTB com os espectros dos materiais sintetizados, pode-se confirmar que definitivamente os picos a 3.70 e 1.66 ppm são provenientes dos hidrogénios da cadeia do BTB. Isto é reforçado pelo facto de, em estequiometrias 1:1, estes picos apresentarem menores intensidades, o que indica que nestes casos correspondem a quantidades residuais deste composto. Já em estequiometrias 2:1 as intensidades são maiores, já que este composto se encontra em maiores quantidades, confirmando também que há uma grande quantidade de diol que não reagiu.

A estequiometria influenciou significativamente a consistência dos materiais e, por essa mesma razão, afeta também a sua estabilidade térmica. O excesso de diol levou á manifestação de novas transições nos perfis do TGA e MDSC, sendo que estes resultados já foram discutidos anteriormente.

3.5 Estudo do efeito da temperatura

A temperatura é um fator essencial no decorrer das reações químicas já que, dependendo da ordem de reação, pode ser proporcional á cinética de reação. Este efeito pode ser traduzido pela Lei de Arrhenius (Equação 1.1), sendo que quanto maior forem as temperaturas, mais rápidas são as reações.

Apesar de não se conseguir verificar, visualmente, o efeito desta variável, recorre-se à determinação dos valores ácidos, já que estes traduzem a extensão da reação. Devido às limitações referidas anteriormente, só se conseguiram obter valores ácidos fidedignos nas reações com AI, pelo que a evolução dos valores ácidos vai-se analisar apenas para estas. Assim a **Figura 3.10** apresenta os valores ácidos em função dos tempos reacionais, sendo a cor azul correspondente á temperatura de 160°C e a vermelha a 170°C.

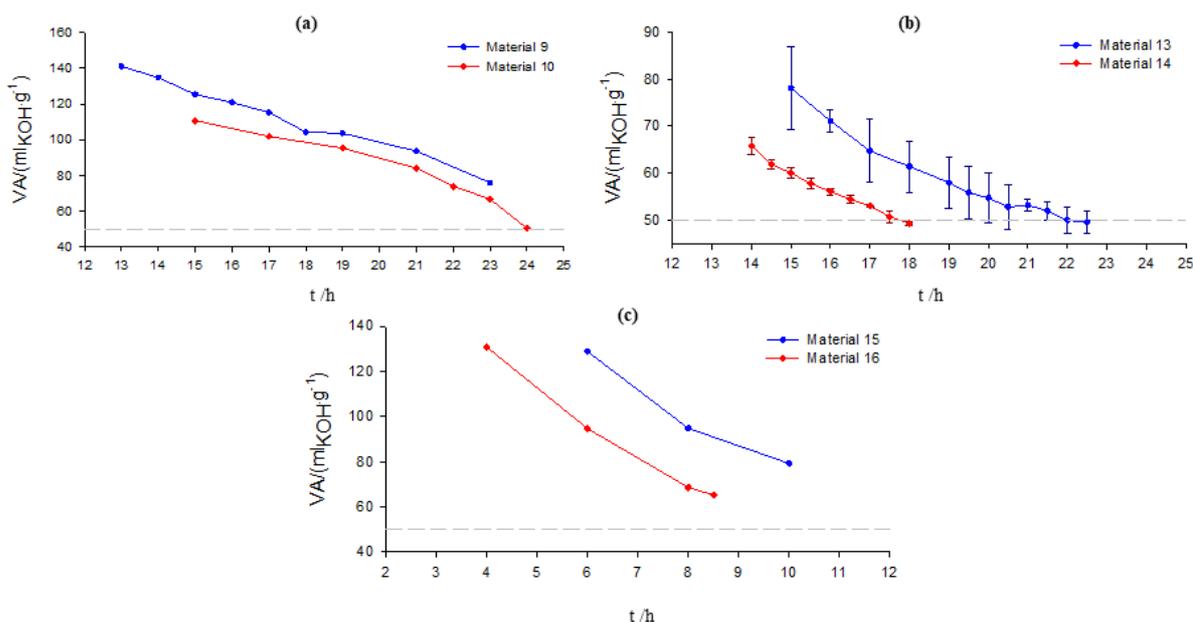


Figura 3.10 - Evolução dos valores ácidos ao longo do tempo das reações de síntese de PBI, para as temperaturas de 160 (azul) e 170 °C (vermelho).

Através da evolução dos valores ácidos ao longo do tempo é possível verificar qual o efeito que a temperatura tem no decorrer da reação. Assim, para valores ácidos idênticos verifica-se que uma variação de apenas 10°C na temperatura resulta numa diminuição de pelo menos 8% no tempo de reação, sendo que nas reações que, efetivamente terminaram, obteve-se uma redução de 20%. Uma vez que só nos materiais 13 e 14 se conseguiram obter os valores ácidos dentro do intervalo definido, fizeram-se réplicas destas reações de modo a verificar a sua reprodutibilidade. A **Figura 3.10.b** apresenta um valor médio dos valores ácidos obtidos nas três reações para as respetivas horas, assim como os respetivos erros relativos, de onde se observa que a temperaturas mais baixas os valores ácidos oscilam mais quando comparadas com a temperatura mais alta, podendo sugerir que quanto maior for a temperatura melhor será a reprodutibilidade.

Ao contrário do que se observou aquando do estudo do efeito da estequiometria, todos os materiais finais apresentaram espectros ATR-FTIR e ¹H NMR e perfis de análise térmica idênticos, independentemente da temperatura utilizada. Este facto pode ser visualizado, respetivamente, nos **Anexos G e F**.

3.6 Estudo do efeito do vácuo

O uso de vácuo é comum na síntese de polímeros já que é uma boa solução para remover os produtos secundários voláteis que são formados e, por essa razão, é utilizado nas etapas finais deste tipo de reações. Neste estudo, e de acordo com a secção 2.2, o vácuo foi utilizado durante a maior parte da reação, já que o objetivo seria observar de que modo esta variável afeta o tempo de reação e as características do produto final. Deste modo obtiveram-se os perfis de valores ácidos representados na **Figura 3.11**.

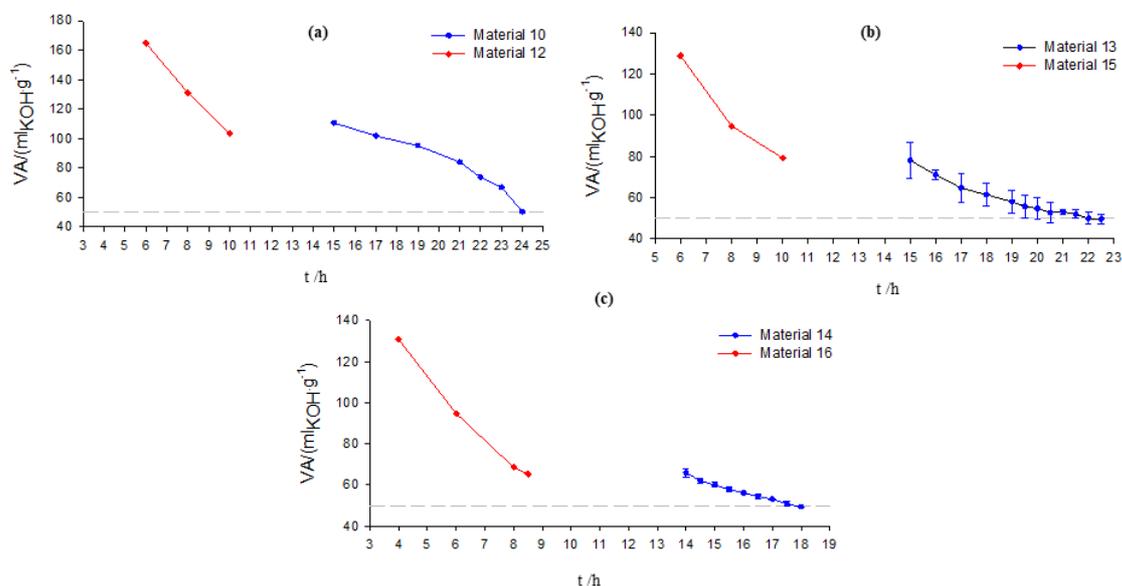


Figura 3.11 - Evolução dos valores ácidos ao longo do tempo das reações de síntese de PBI, sem vácuo (azul) e com vácuo (vermelho).

Apesar de não se conseguirem obter materiais líquidos e de não se conseguirem obter valores ácidos constantes, é possível verificar que, com o uso de vácuo, os valores ácidos apresentam um decaimento mais rápido, pelo que, seguindo o declive da reta formada pelos pontos, se prevê que se obteriam valores ácidos constantes em menos tempo. No entanto, para além de não se conseguirem atingir os valores ideais, também se verificaram alguns inconvenientes no uso desta técnica. O vácuo permite o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido direto, aumentando a velocidade da reação já que remove, mais rapidamente, a água que é formada. No entanto também se verificou que, mesmo controlando a quantidade de vácuo utilizada, existem sempre vestígios da mistura reacional a ser sugados para fora do reator. Para além disto, os materiais resultantes de reações sob vácuo apresentam uma cor

amarelada. Esta mudança na cor pode ser resultante de diferentes fenómenos, sendo que, neste caso, pode ser indicativo da degradação termo-oxidativa [54]. Esta deve-se, em geral, à presença de oxigénio dentro do reator, o que sugere possíveis fugas no esquema reacional, daí este necessitar de uma otimização.

Quanto à análise térmica, é, mais uma vez, difícil concluir ou verificar o efeito do vácuo já que esta vertente necessita ainda de um estudo mais aprofundado e otimização. Ainda assim verificou-se que, quando comparados materiais com e sem uso de vácuo, nomeadamente comparar os materiais 13 e 14 com, respetivamente, 15 e 16, verifica-se que o uso de vácuo originou uma diminuição significativa das T_g .

4 *Conclusões e Trabalhos futuros*

4.1 *Conclusões*

A síntese de poliésteres foi possível através de reações entre 1,4-butanodiol e ácido fumárico ou ácido itacónico, de onde se obtiveram produtos sólidos ou líquidos consoante a formulação utilizada. Enquanto que o poli(butileno fumarato) originou materiais sólidos, possivelmente devido às ligações duplas do ácido fumárico se encontrarem na cadeia principal do polímero, aumentando a rigidez destas e permitindo que se formem, entre si, camadas com pouco volume livre entre elas [30], o poli(butileno itaconato) apresentou uma consistência viscosa, já que o volume livre entre cadeias é maior devido à presença de uma pequena ramificação do ácido itacónico, onde se encontram as ligações insaturadas destes. Esta última formulação deu também origem a esponjas e gomas devido à possível reticulação térmica das ligações insaturadas nestes polímeros.

A análise dos espectros ATR-FTIR e ^1H RMN destes materiais permitiu verificar que, efetivamente, se sintetizaram poliésteres insaturados e confirmar a sua estrutura, assim como confirmar a quantidade de cada monómero incorporada no material final. Não se observaram diferenças significativas quando comparados, entre si, os espectros dos produtos, sendo que se observaram diferenças apenas nos picos referentes ao diol, derivadas do consumo deste composto durante a reação ou da sua quantidade em excesso.

Quanto à análise térmica, foram realizadas caracterizações através de TGA e DSC. Assim verificou-se a presença de, no máximo, quatro estágios de decomposição, correspondentes, por ordem crescente de temperatura, à eliminação de água (100 a 160°C), decomposição dos grupos carbonilo em monóxido e dióxido de carbono (190 a 280°C), degradação das ligações éster (350 a 400°C) e carbonização (450 a 500°C) [43-46]. A análise DSC permitiu verificar que o PBF apresenta um comportamento de um material semi-cristalino, pois apresenta T_g , T_c e T_m , enquanto o PBI, por apenas apresentar T_g , se pode considerar um material amorfo [14,34]. Os materiais sólidos apresentaram T_g da fase amorfa em temperaturas negativas que rondam os -20°C , T_c nos 100°C e vários T_m referentes à fusão de cristais em temperaturas de 40 a 130°C [14,47]. Já os materiais líquidos à temperatura ambiente, apresentaram valores negativos da T_g , na gama de valores -45 a -18°C . No entanto os resultados obtidos são inconclusivos quando se pretende verificar o efeito das variáveis de operação nestas propriedades. Este problema pode derivar da diferença nos pesos

Capítulo 4 – Conclusões e Trabalhos futuros

moleculares dos materiais, sendo que seriam necessários estudos complementares para se confirmar e melhor analisar estes resultados.

A mudança na estequiometria foi observada visualmente, sendo que o excesso do diol tornou os produtos finais de sólidos rígidos em pastosos e, nos produtos líquidos, a diminuição da viscosidade. Para além disso observou-se também uma diminuição no tempo reacional, provavelmente devido à diminuição da viscosidade da mistura reacional, que permite uma melhor movimentação das cadeias para reagirem entre si. A influência da estequiometria verificou-se também nos espectros ATR-FTIR e ^1H RMN onde se verificaram diferenças na intensidade dos picos correspondentes ao diol. Também na análise térmica, se observaram alterações nos perfis observados, nomeadamente no aparecimento de novas transições. No entanto os dados referentes às T_g foram inconclusivos quanto à influência que a estequiometria teria nestes valores, não se verificando o descrito na literatura [50]. Apesar disto é possível verificar que as T_m diminuem com o excesso de diol, derivado de uma maior movimentação e volume livre entre cadeias poliméricas, pelo que para que ocorra a transição de um estado rígido para um estado mais flexível é necessário fornecer menos energia ao material.

Quanto à influência da temperatura e do vácuo nos materiais finais, não se visualizaram diferenças significativas no aspeto dos materiais, sendo que a sua influência nas propriedades nos materiais foi inconclusiva, sendo necessários ainda estudos, nomeadamente das propriedades mecânicas dos materiais. Já a avaliação dos valores ácidos ao longo do tempo permitiu verificar que estas variáveis influenciam fortemente o avanço da reação, sendo que quanto maior for a temperatura menor será o tempo da reação. O mesmo se pode aferir acerca do uso de vácuo, sendo que o uso deste permite a diminuição do tempo reacional. No entanto para esta última variável, não foi possível obter, para o PBI, materiais líquidos no final, sendo que também se verificou a sucção de parte da mistura reacional, pelo que, claramente, ainda falta uma otimização deste esquema reacional. Quanto á temperatura também se verificou que o aumento da variável melhorou a reprodutibilidade das reações.

Assim, é possível concluir que, apesar do AF e do AI apresentarem estruturas semelhantes, originaram materiais diferentes. No que diz respeito às variáveis em estudo apenas a mudança na estequiometria originou alterações visíveis nos produtos finais, sendo que o uso de temperaturas elevadas e de vácuo nas reações de síntese destes poliésteres permitem a diminuição dos tempos reacionais. Ainda assim seria necessária uma avaliação mais pormenorizada das propriedades destes materiais para averiguar a influência da variação destas reações.

4.2 *Trabalhos futuros*

A realização deste trabalho abriu um leque de possibilidades para a realização de novos estudos de modo a se poderem entender e ultrapassar as falhas e dificuldades que surgiram. Assim, no âmbito deste trabalho, sugere-se uma lista de tópicos e assuntos que seriam interessantes explorar futuramente.

1. **Otimização do esquema e procedimento experimental, nomeadamente aquando do uso de vácuo:** estudar com mais detalhe o uso de vácuo em síntese de polímeros, assim como projetar e testar um novo esquema laboratorial com o objetivo de se conseguirem materiais trabalháveis num menor período de tempo.
2. **Aprofundar o estudo do efeito das variáveis de operação:** Abranger um maior número de valores a estudar, dentro da mesma variável. Por exemplo testar três, ou mais, temperaturas ou estequiometrias diferentes. Assim como verificar a reprodutibilidade destas reações.
3. **Estudo comparativo de polímeros com formulações diferentes:** Síntese de polímeros com diferentes formulações assim como a respetiva caracterização, de modo a verificar qual a influência de cada um dos reagentes no produto final. Utilizar outros dióis ou diácidos, como, por exemplo, hexanodiol e ácido mesacónico.
4. **Caracterização mais aprofundada dos materiais sintetizados:** A caracterização dos materiais deve ser mais aprofundada, averiguando propriedades como biodegradação, biocompatibilidade, resistências mecânicas, viscosidade, entre outras.
5. **Utilizar outras técnicas para averiguar a evolução da reação:** O valor ácido não foi uma técnica passível de ser utilizada num dos materiais sintetizados, pelo que se deve desenvolver ou procurar por outra técnica que possa ser utilizada neste tipo de materiais. Por exemplo utilizar cromatografia para avaliar a evolução do peso molecular ao longo da reação.
6. **Síntese de copolímeros a partir dos materiais sintetizados neste estudo:** Os materiais rígidos sintetizados ao longo deste trabalho são passivos de serem fundidos, pelo que é possível serem incorporados na formulação de outros materiais.

Capítulo 4 – Conclusões e Trabalhos futuros

7. **Produção e caracterização de materiais com propriedades melhoradas:**
Desenvolvimento de materiais a partir da reticulação dos produtos sintetizados, tal como bioadesivos e sequente caracterização.
8. **Utilizar outro método de síntese para a mesma formulação:** sintetizar os mesmos materiais utilizando solvente ou catalisadores.

5 Referências bibliográficas

- [1] N. S. Mustafa, M. A. A. Omer, M. E. M. Garlnabi, and H. A. Ismail, “Reviewing of General Polymer Types, Properties and Application in Medical Field,” *Int. J. Sci. Res.*, vol. 5, no. 8, pp. 212–221, 2016, doi: 10.21275/art2016772.
- [2] J. R. Fried, *Polymer Science & Technology*, 3rd ed. Prentice hall, 2014.
- [3] A. A. Barot, T. M. Panchal, A. Patel, and C. M. Patel, “Polyester the Workhorse of Polymers: A Review from Synthesis to Recycling,” *Arch. Appl. Sci. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 1–19, 2019.
- [4] U. Witt, R. J. Müller, and W. D. Deckwer, “New biodegradable polyester-copolymers from commodity chemicals with favorable use properties,” *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 3, no. 4, pp. 215–223, 1995, doi: 10.1007/BF02068676.
- [5] B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, and B. Gupta, Eds., *Polyesters and Polyamides*. CRC Press, 2008.
- [6] F. A. M. M. Gonçalves, A. C. Fonseca, M. Domingos, A. Gloria, A. C. Serra, and J. F. J. Coelho, “The potential of unsaturated polyesters in biomedicine and tissue engineering: Synthesis, structure-properties relationships and additive manufacturing,” *Prog. Polym. Sci.*, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.12.008.
- [7] G. Bhat and V. Kandagor, “Synthetic polymer fibers and their processing requirements,” in *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, D. Zhang, Ed. Woodhead Publishing Limited, 2014, pp. 3–30.
- [8] M. Malik, V. Choudhary, and I. K. Varma, “Current status of unsaturated polyester resins,” *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.*, vol. 40, no. 2–3, pp. 139–165, 2000, doi: 10.1081/MC-100100582.
- [9] H. Köpnick, M. Schmidt, W. Brüggling, J. Rüter, and W. Kaminsky, “Polyesters,” in *Ullmann’s Polymers and Plastics: Products and Processes*, B. Elvers, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, pp. 791–814.
- [10] A. M. Tatara *et al.*, “Synthesis and Characterization of Diol-Based Unsaturated Polyesters: Poly(diol fumarate) and Poly(diol fumarate-co-succinate),” *Biomacromolecules*, vol. 18, no. 6, pp. 1724–1735, 2017, doi: 10.1021/acs.biomac.7b00044.
- [11] M. Namkajorn, A. Petchsuk, M. Opaprakasit, and P. Opaprakasit, “Synthesis and characterizations of degradable aliphatic-aromatic copolyesters from lactic acid, dimethyl terephthalate and diol: Effects of diol type and monomer feed ratio,” *Express*

Referências bibliográficas

- Polym. Lett.*, vol. 4, no. 7, pp. 415–422, 2010, doi: 10.3144/expresspolymlett.2010.52.
- [12] World Health Organization, “1,4-Butanediol (I,4 BD) Critical Review Report,” Geneva, 2014.
- [13] L. Dai, C. Tai, Y. Shen, Y. Guo, and F. Tao, “Biosynthesis of 1,4-butanediol from erythritol using whole-cell catalysis,” *Biocatal. Biotransformation*, vol. 37, no. 2, pp. 92–96, 2019, doi: 10.1080/10242422.2018.1465414.
- [14] T. Debuissy, E. Pollet, and L. Avérous, “Synthesis of potentially biobased copolyesters based on adipic acid and butanediols: Kinetic study between 1,4- and 2,3-butanediol and their influence on crystallization and thermal properties,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 99, pp. 204–213, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.07.022.
- [15] J. Xu and B.-H. Guo, “Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization,” *Biotechnol. J.*, vol. 5, no. 11, pp. 1149–1163, 2010, doi: 10.1002/biot.201000136.
- [16] J. Ren, P. Zhao, W. Liu, and Q. Wu, “Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly(Lactic Acid) blends,” *J. Nanomater.*, vol. 2010, pp. 1–8, 2010, doi: 10.1155/2010/287082.
- [17] Y.-K. Han, T. G. Knag, C. Y. Joo, E. R. Kim, and S. S. Im, “Synthesis of New Biodegradable Crosslinked Polyesters for Biomedical Applications and Their In-Vitro Degradation,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 19, no. 6, pp. 680–685, 1998.
- [18] Q. Liu and X. M. Zhou, “Syntheses and Physical Characterization of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene itaconate) Copolymers,” *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 52, no. 9, pp. 745–751, 2015, doi: 10.1080/10601325.2015.1063875.
- [19] J. Maitra and V. K. Shukla, “Cross-linking in Hydrogels - A Review,” *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 25–31, 2014, doi: 10.5923/j.ajps.20140402.01.
- [20] J. Karl Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, Third edit. Elsevier Inc., 2005.
- [21] T. J. Farmer, R. L. Castle, J. H. Clark, and D. J. Macquarrie, “Synthesis of unsaturated polyester resins from various bio-derived platform molecules,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, no. 7, pp. 14912–14932, 2015, doi: 10.3390/ijms160714912.
- [22] S. T. Yang, K. Zhang, B. Zhang, and H. Huang, “Fumaric Acid,” in *Comprehensive Biotechnology*, Second Edi., vol. 3, Elsevier B.V., 2011, pp. 163–177.
- [23] L. Navarro, R. J. Minari, and S. E. Vaillard, “Photo-curable poly-(ethylene glycol)–fumarate elastomers with controlled structural composition and their evaluation as eluting system,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 1, pp. 482–490, 2019, doi: 10.1039/c8ra09336a.

- [24] M. Singh, R. Rathi, A. Singh, J. Heller, G. P. Talwar, and J. Kopecek, “Controlled release of LHRH-DT from bioerodible hydrogel microspheres,” *Int. J. Pharm.*, vol. 76, no. 3, pp. 6–8, 1991, doi: 10.1016/0378-5173(91)90283-T.
- [25] T. M. Cernadas *et al.*, “Preparation of biodegradable functionalized polyesters aimed to be used as surgical adhesives,” *Eur. Polym. J.*, vol. 117, no. March, pp. 442–454, 2019, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.05.019.
- [26] G. Cemali, A. Aruh, G. T. Köse, and E. Can, “Biodegradable polymeric networks of poly(propylene fumarate) and phosphonic acid-based monomers,” *Polym. Int.*, vol. 69, no. 12, pp. 1283–1296, 2020, doi: 10.1002/pi.6077.
- [27] T. Robert and S. Friebel, “Itaconic acid-a versatile building block for renewable polyesters with enhanced functionality,” *Green Chem.*, vol. 18, no. 10, pp. 2922–2934, 2016, doi: 10.1039/c6gc00605a.
- [28] S. Brännström, E. Malmström, and M. Johansson, “Biobased UV-curable coatings based on itaconic acid,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 14, no. 4, pp. 851–861, 2017, doi: 10.1007/s11998-017-9949-y.
- [29] D. G. Barrett, T. J. Merkel, J. C. Luft, and M. N. Yousaf, “One-step syntheses of photocurable polyesters based on a renewable resource,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 23, pp. 9660–9667, 2010, doi: 10.1021/ma1015424.
- [30] P. B. Bamane, K. K. Wadgaonkar, S. U. Chambhare, L. B. Mehta, and R. N. Jagtap, “Replacement of traditional unsaturated acid by bio-based itaconic acid in the preparation of isophthalic acid-based unsaturated polyester resin,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 147, 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105743.
- [31] B. Guo *et al.*, “Biobased poly(propylene sebacate) as shape memory polymer with tunable switching temperature for potential biomedical applications,” *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 4, pp. 1312–1321, 2011, doi: 10.1021/bm2000378.
- [32] I. Schoon, M. Kluge, S. Eschig, and T. Robert, “Catalyst influence on undesired side reactions in the polycondensation of fully bio-based polyester itaconates,” *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 12, 2017, doi: 10.3390/polym9120693.
- [33] F. Shao, Q. Yang, L. Li, and D. Lu, “Self-cross-linking kinetics of unsaturated polyester poly(fumaric-co-itaconic-co-butanediol),” *J. Elastomers Plast.*, vol. 47, no. 4, pp. 293–305, 2015, doi: 10.1177/0095244313514984.
- [34] F. Shao, Q. Yang, and D. Lu, “Self-cross-linking characterization of poly(fumaric-co-itaconic-co- butanediol),” *Asian J. Chem.*, vol. 25, no. 15, pp. 8397–8401, 2013, doi: 10.14233/ajchem.2013.14763.
- [35] F. Shao, Q. Yang, L. Li, and D. Lu, “Study on synthesis and characterization of

Referências bibliográficas

- unsaturated polyester by enzyme-catalyzed,” *Key Eng. Mater.*, vol. 575–576, pp. 67–70, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.575-576.67.
- [36] K. Naseer, S. Ali, and J. Qazi, “ATR-FTIR spectroscopy as the future of diagnostics: a systematic review of the approach using bio-fluids,” *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 56, no. 2, pp. 85–97, 2020, doi: 10.1080/05704928.2020.1738453.
- [37] S. G. Kazarian and K. L. A. Chan, “ATR-FTIR spectroscopic imaging: Recent advances and applications to biological systems,” *Analyst*, vol. 138, no. 7, pp. 1940–1951, 2013, doi: 10.1039/c3an36865c.
- [38] N. E. Jacobsen, *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [39] E. Hatzakis, “Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy in Food Science: A Comprehensive Review,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 18, no. 1, pp. 189–220, 2019, doi: 10.1111/1541-4337.12408.
- [40] H. M. Ng, N. M. Saidi, F. S. Omar, K. Ramesh, S. Ramesh, and S. Bashir, “Thermogravimetric Analysis of Polymers,” *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, pp. 1–29, 2018, doi: 10.1002/0471440264.pst667.
- [41] P. Gabbott, Ed., *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing, 2007.
- [42] J. Coates, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach,” *Encycl. Anal. Chem. Appl. Theory Instrum.*, pp. 1–23, 2006.
- [43] G. R. Fulmer *et al.*, “NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist,” *Organometallics*, vol. 29, no. 9, pp. 2176–2179, 2010, doi: 10.1021/om100106e.
- [44] S. L. Tomić and J. M. Filipović, “Synthesis and characterization of complexes between poly(itaconic acid) and poly(ethylene glycol),” *Polym. Bull.*, vol. 52, no. 5, pp. 355–364, 2004, doi: 10.1007/s00289-004-0298-5.
- [45] J. R. Allan, J. G. Bonner, H. J. Bowley, D. L. Gerrard, and S. Hoey, “Thermal studies on fumaric acid and crotonic acid compounds of Cobalt(II) and Nickel(II),” *Thermochim. Acta*, vol. 141, pp. 227–233, 1989, doi: 10.1016/0040-6031(89)87057-1.
- [46] J. R. Allan, J. G. Bonner, A. R. Werninck, H. J. Bowley, and D. L. Gerrard, “Thermal studies on itaconic acid compounds of some transition metal ions,” *Thermochim. Acta*, vol. 122, no. 2, pp. 295–303, 1987, doi: 10.1016/0040-6031(87)87049-1.
- [47] M. Malik and R. Kaur, “Mechanical and Thermal Properties of Castor Oil–Based

- Polyurethane Adhesive: Effect of TiO₂ Filler,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 24–30, 2016, doi: 10.1002/adv.21637.
- [48] D. K. Song and Y. K. Sung, “Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(1,4-butanediol succinate),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 56, pp. 1381–1395, 1995.
- [49] M. C. I. Mohd Amin, N. Ahmad, N. Halib, and I. Ahmad, “Synthesis and characterization of thermo- and pH-responsive bacterial cellulose/acrylic acid hydrogels for drug delivery,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 88, no. 2, pp. 465–473, 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.12.022.
- [50] R. Xie *et al.*, “Glass transition temperature from the chemical structure of conjugated polymers,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 893, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-14656-8.
- [51] K. Balani, V. Verma, A. Agarwal, and R. Narayan, Eds., “Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers,” in *Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp. 329–344.
- [52] C. C. Ibeh, *Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications*. CRC Press, 2011.
- [53] P. Ghosh, *Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites*, 3rd ed. McGraw-Hill Education, 2011.
- [54] J. S. Arrieta, E. Richaud, B. Fayolle, and F. Nizeyimana, “Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 129, pp. 142–155, 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.003.

Anexo A – Montagem experimental

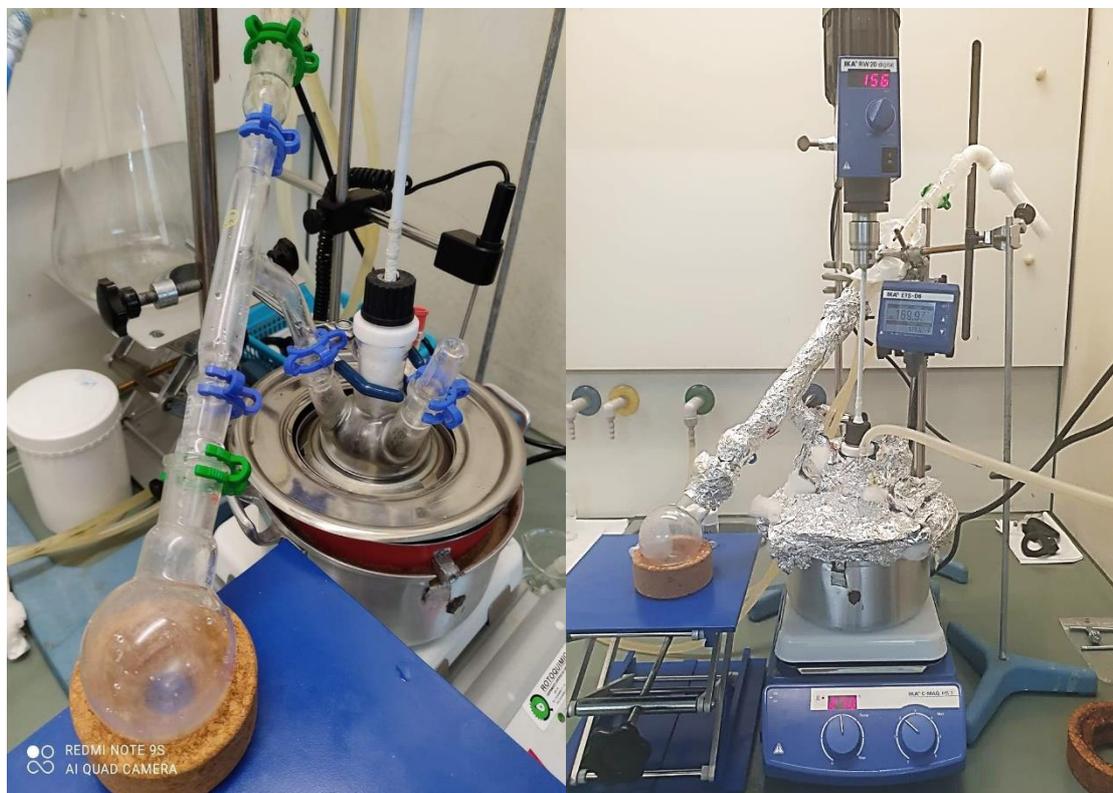


Figura A. 1 – Montagem experimental.

Anexo B – Tabela Resumo

Para um melhor entendimento do trabalho aconselha-se a presença deste anexo durante toda a leitura do capítulo referente aos resultados e discussão.

Tabela B. 1 - Condições reacionais, tempo de reação (t), valor ácido final (VA), aparência, rácio e temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m) para todos os materiais.

Material	Condições reacionais	t (h)	VA	Aparência	Rácio Diol/Diácido (%/%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	
1	BTD+AF 1:1 160°C sem vácuo	6	NA	Sólido quebradiço branco		52/48	64,89	100,06	129,95
2	BTD+AF 1:1 170°C sem vácuo	6	NA	Sólido quebradiço branco		52/48	45,67	-	134,46
3	BTD+AF 1:1 160°C com vácuo	6	NA	Sólido quebradiço amarelado		52/48	44,81	98,83	130,00
4	BTD+AF 1:1 170°C com vácuo	6	NA	Sólido quebradiço amarelado		51/49	45,17	101,46	128,71
5	BTD+AF 2:1 160°C sem vácuo	6	NA	Sólido pastoso branco		69/31	-20,45 6,60 18,57	-	42,99 – 92,06*
6	BTD+AF 2:1 170°C sem vácuo	6	NA	Sólido pastoso branco		70/30	-21,42 -4,78 15,48	-	35,63 – 98,29*
7	BTD+AF 2:1 160°C com vácuo	6	NA	Sólido pastoso amarelado		61/39	-20,70 -9,29 14,43	-	47,40 – 105,28*
8	BTD+AF 2:1 170°C com vácuo	6	NA	Sólido pastoso amarelado		60/40	-21,21 13,62	-	43,26 – 104,25*

*Gama de valores onde se verificam vários pontos correspondentes a diferentes T_m

Tabela B. 2 - Condições reacionais, tempo de reação (t), valor ácido final (VA), aparência, rácio e temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m) para todos os materiais (continuação).

Material	Condições reacionais	t_r (h)	VA _{final}	Aparência		Rácio Diol/Diácido (%/%)	T_m (°C)	T_c (°C)	T_g (°C)
9	BTD+Al 1:1 160°C sem vácuo	25	76*	Goma branca		53/47	-35,70	-	-
10	BTD+Al 1:1 170°C sem vácuo	24	51*	Esponja branca		54/46	-30,27	-	-
12	BTD+Al 1:1 170°C com vácuo	10,5	103*	Goma amarela/ laranja		51/49	-29,81	-	-
13	BTD+Al 2:1 160°C sem vácuo	22 ± 1,32	49 ± 2	Líquido viscoso translúcido		61/39	-15,32	-	-
14	BTD+Al 2:1 170°C sem vácuo	18,3 ± 0,28	49 ± 1	Líquido viscoso translúcido		61/39	-18,02	-	-
15	BTD+Al 2:1 160°C com vácuo	10,5	79*	Esponja amarelada		60/40	-22,24	-	-
16	BTD+Al 2:1 170°C com vácuo	9	65*	Goma amarela/ laranja		56/44	-44,74	-	-

*Últimos valores obtidos antes da formação das esponjas/gomas

Anexo C – Tentativa de dissolução

Uma das dificuldades encontradas foi a insolubilidade do PBF, sendo que foram testados vários solventes. De seguida encontra-se uma imagem geral da aparência da solução momentos após a tentativa de dissolução (esquerda) e passadas algumas horas após a tentativa (direita).



Figura C. 1 – Tentativa de dissolução do PBF.

A partir das fotografias é possível verificar que não houve dissolução total do material, sendo que apenas se verificou a redução da amostra a partículas finas, originando uma suspensão, as quais se depositam passado algum tempo.

Anexo D – Cálculo da estequiometria real a partir dos espectros ^1H RMN

O cálculo da incorporação real dos reagentes no material final a partir dos espectros ^1H RMN será exemplificado ao longo deste anexo. O material utilizado para exemplificar este cálculo será o 12, correspondente á reação entre BTB e AI com uma estequiometria de 1:1, temperatura de 170°C e com uso de vácuo, sendo que se procedeu de igual modo para os restantes materiais.

Para se iniciar o cálculo é necessário identificar os hidrogénios característicos de cada material, sendo que para os materiais sintetizados a partir do ácido fumárico os hidrogénios correspondem às letras **f** e **g** e nos derivados do ácido itacónico (caso do exemplo), correspondem às letras **g** e **h**.

Posto isto, a primeira integração será a correspondente a estes dois picos e terá o valor de 1, sendo que cada um dos picos correspondentes a protões das moléculas será integrado em relação a este, sendo que a integração para este exemplo está verificada na **Figura D.1**.

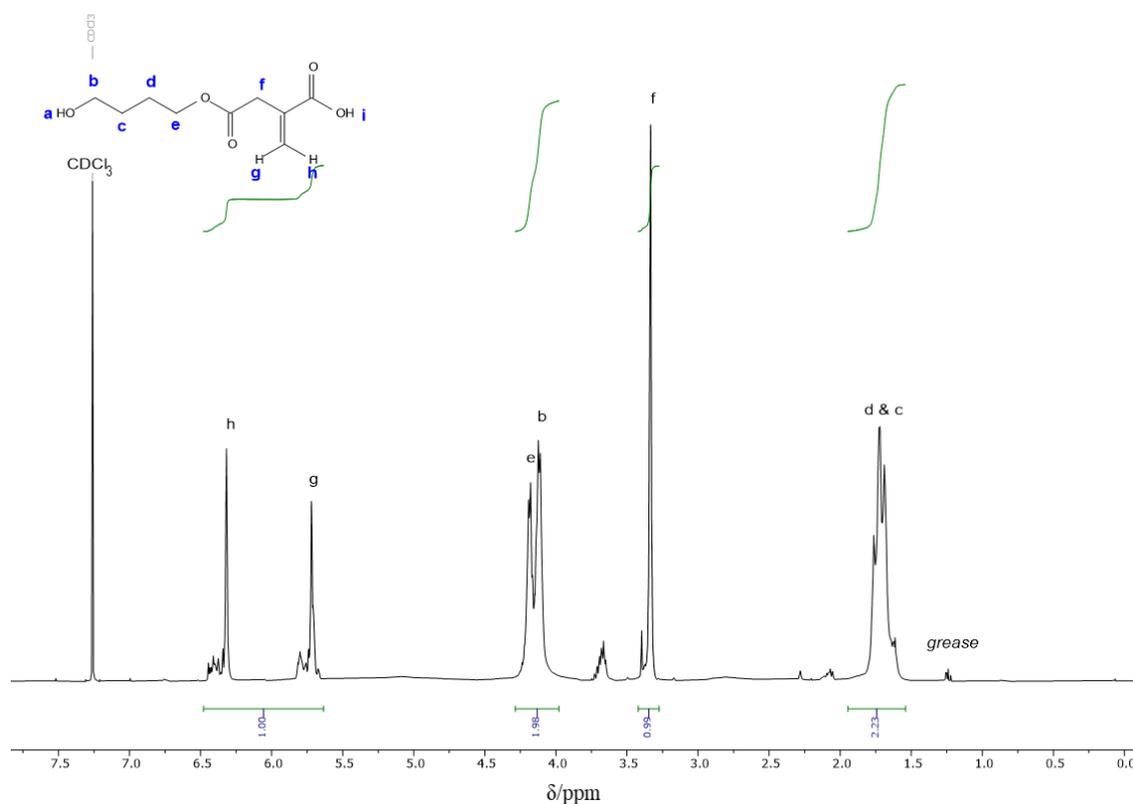


Figura D. 1 - Espectro ^1H NMR do material 12, com integração de picos.

O passo seguinte será fazer corresponder cada hidrogénio ao reagente que lhe deu origem, sendo que, neste caso, os protões **b**, **c**, **d** e **e** são provenientes do BTB e os **f**, **g** e **h**

Anexos

provêm do ácido itacónico. Assim, podemos calcular a integração correspondente a cada um dos reagentes, somando a divisão de cada integral pelo número de hidrogénios correspondentes.

$$\int BDO = \frac{\int(b \& e) + \int(d \& c)}{\text{número de hidrogénios}} = \frac{1,98 + 2,23}{8} = 0,526$$

$$\int AI = \frac{\int(h \& g) + \int(f)}{\text{número de hidrogénios}} = \frac{1 + 0,99}{4} = 0,498$$

Obtidos estes valores, basta dividi-los pelo total para se obter a quantidade de cada composto no material final. Deste modo vem que,

$$BDO_{\text{incorporado}}(\%) = \frac{\int BDO}{\int BDO + \int AI} * 100 = \frac{0,526}{0,526 + 0,498} * 100 = 51,4$$

$$AI_{\text{incorporado}}(\%) = \frac{\int AI}{\int BDO + \int AI} * 100 = \frac{0,498}{0,526 + 0,498} * 100 = 48,6$$

A partir destes valores nota-se que se tem uma incorporação de praticamente 50/50 que foi a colocada, em prática, no início da reação sendo que se traduz num rácio de 1,06:1.

$$\text{Rácio} = \frac{0,526}{0,498} = \frac{1,06}{1} \frac{\text{mol de BDO}}{\text{mol de AI}}$$

Anexo E – Espectros ATR-FTIR e ^1H RMN dos reagentes

Por uma questão de confirmação, validação e justificação das análises realizadas, torna-se pertinente a caracterização dos reagentes utilizados. Assim são apresentados, de seguida, os espectros ATR-FTIR e ^1H RMN dos três reagentes utilizados durante este trabalho.

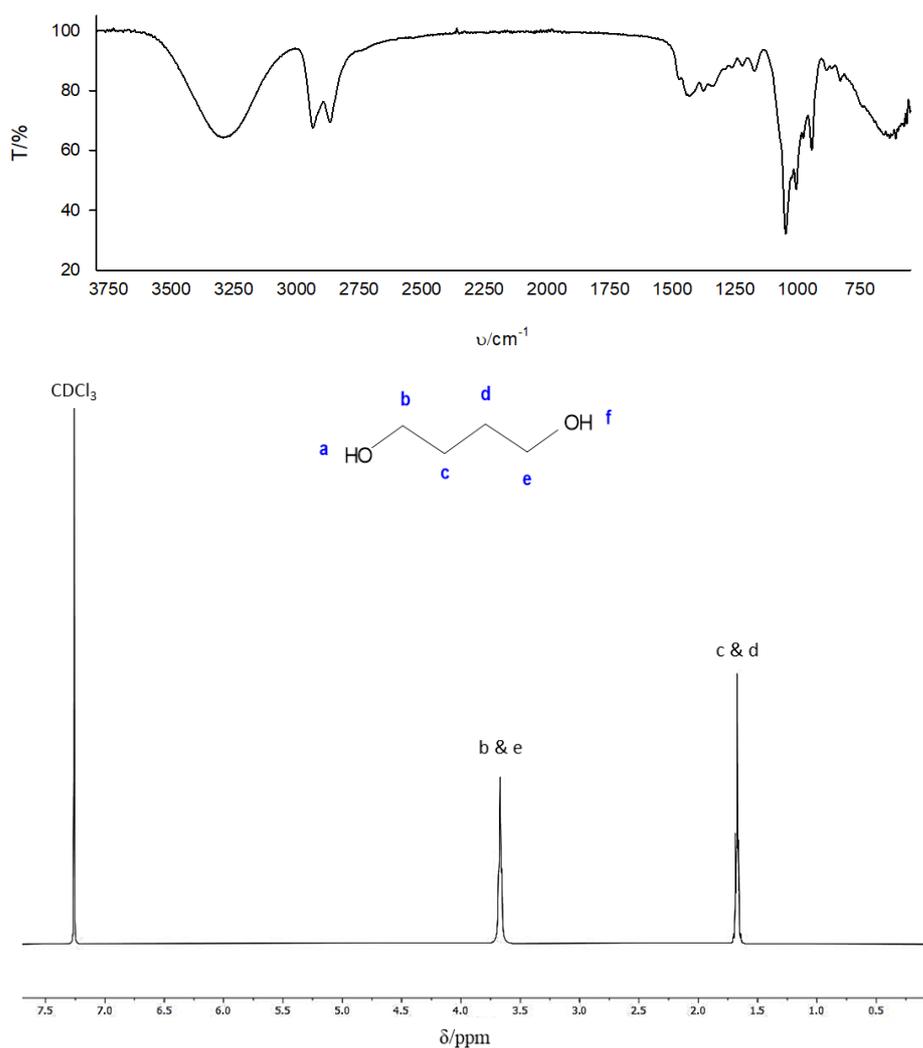


Figura E. 1 – Espectros ATR-FTIR (cima) e ^1H RMN (baixo) do BTDA.

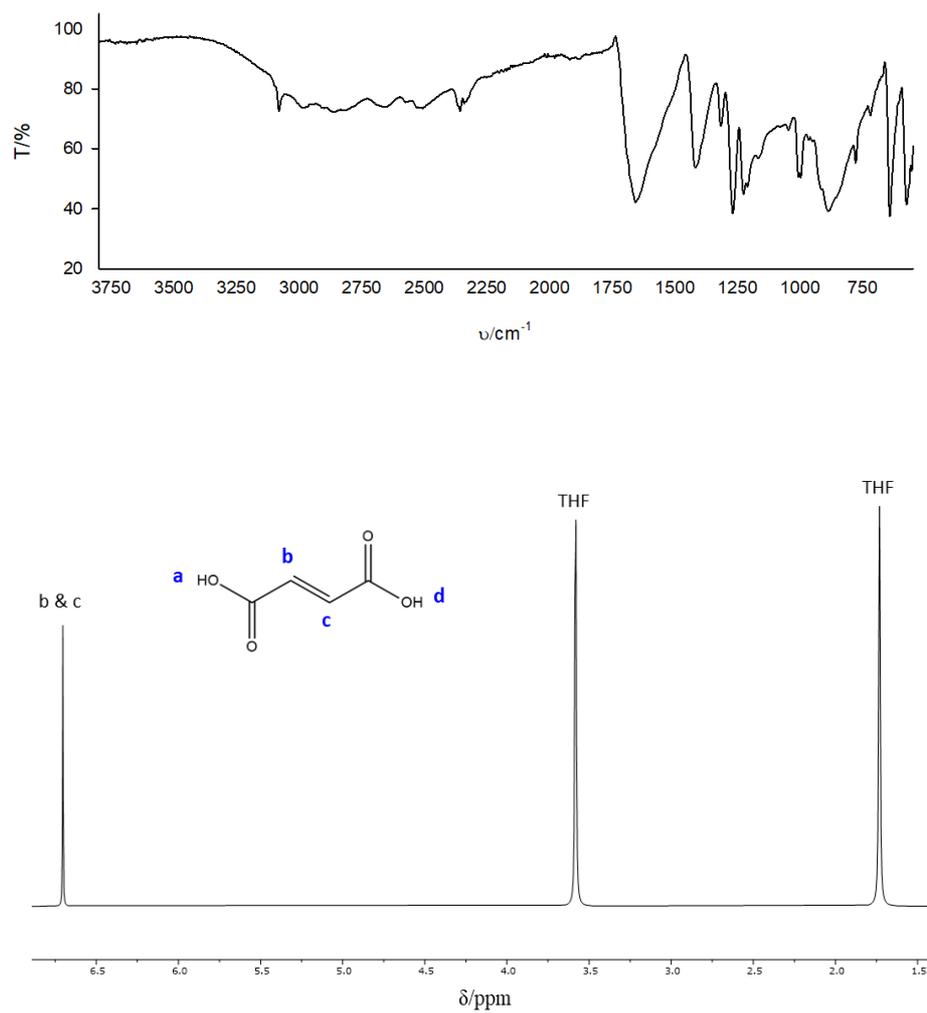


Figura E. 2 - Espetros ATR-FTIR (cima) e ^1H RMN (baixo) do AF.

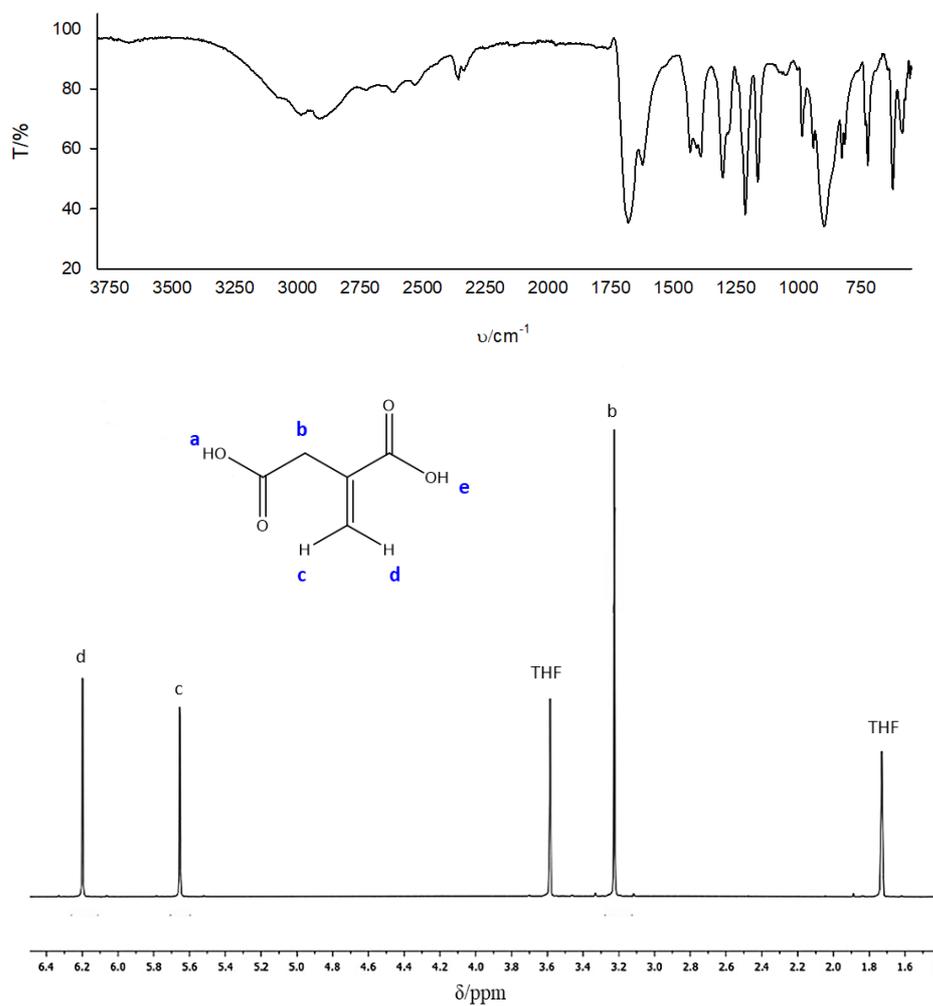


Figura E. 3 - Espetros ATR-FTIR (cima) e ^1H RMN (baixo) do AI.

Anexo F – Análise térmica dos materiais

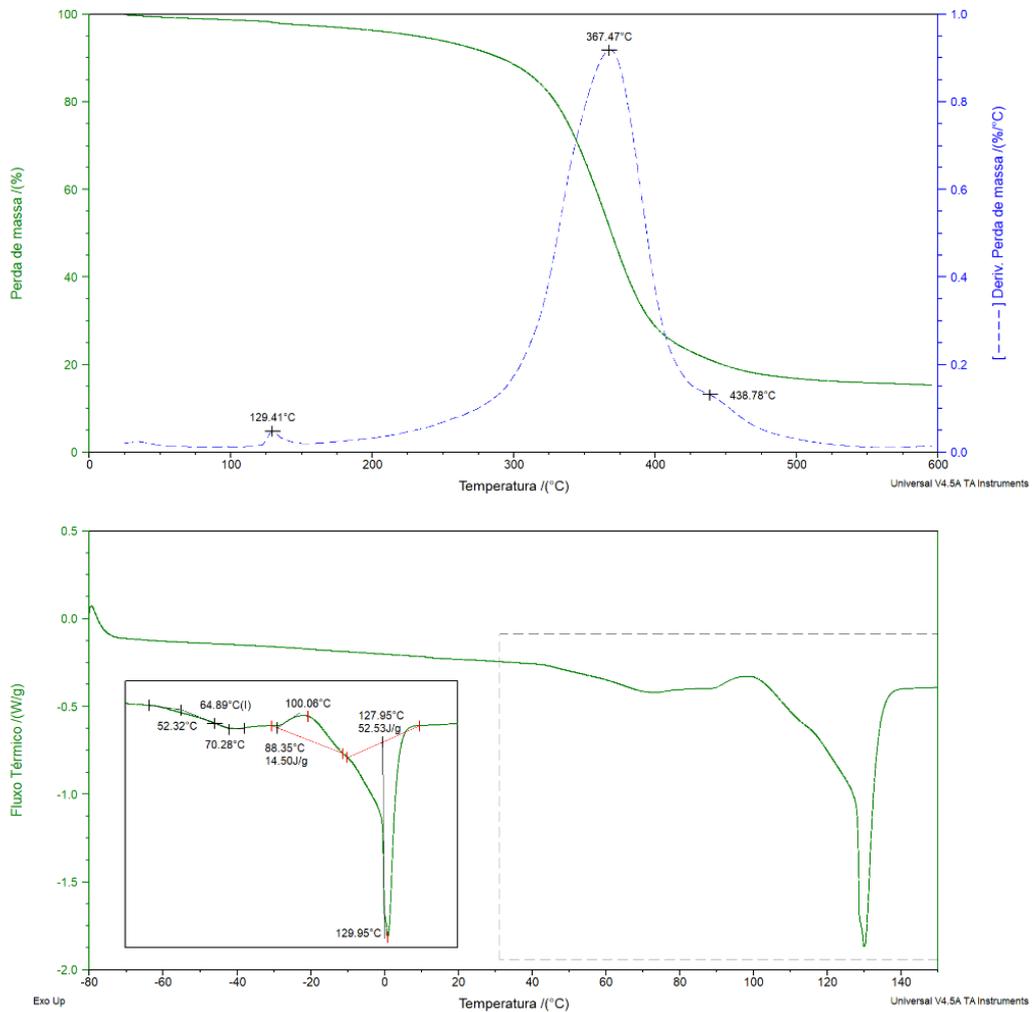


Figura F. 1 – Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 1.

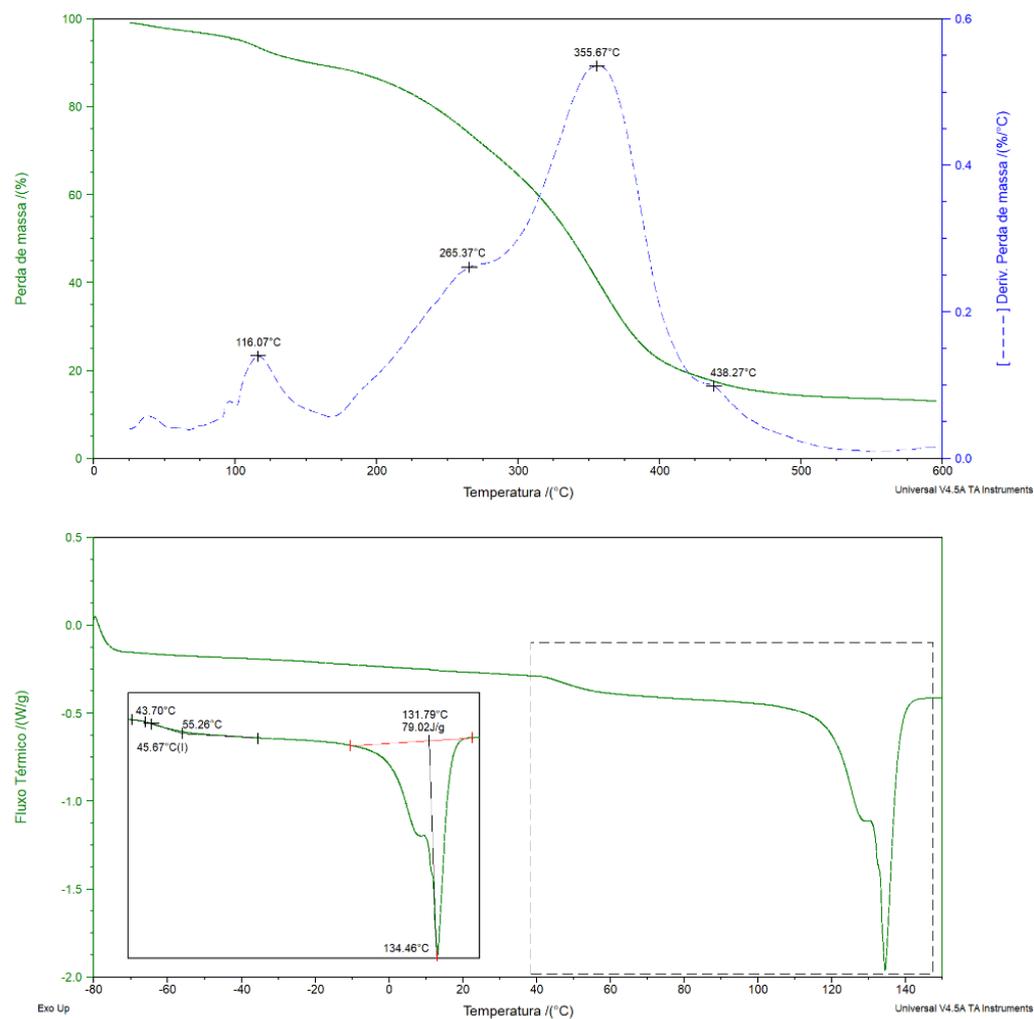


Figura F. 2 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 2.

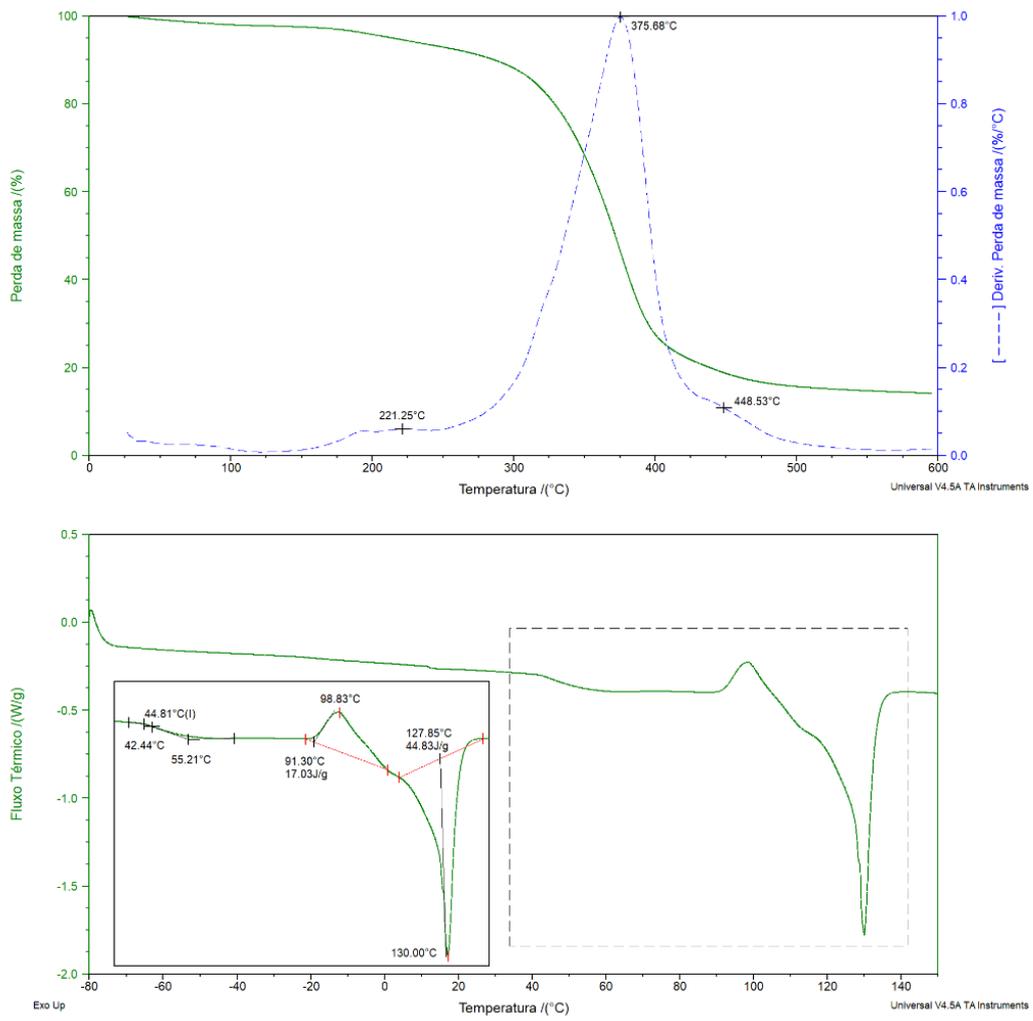


Figura F. 3 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 3.

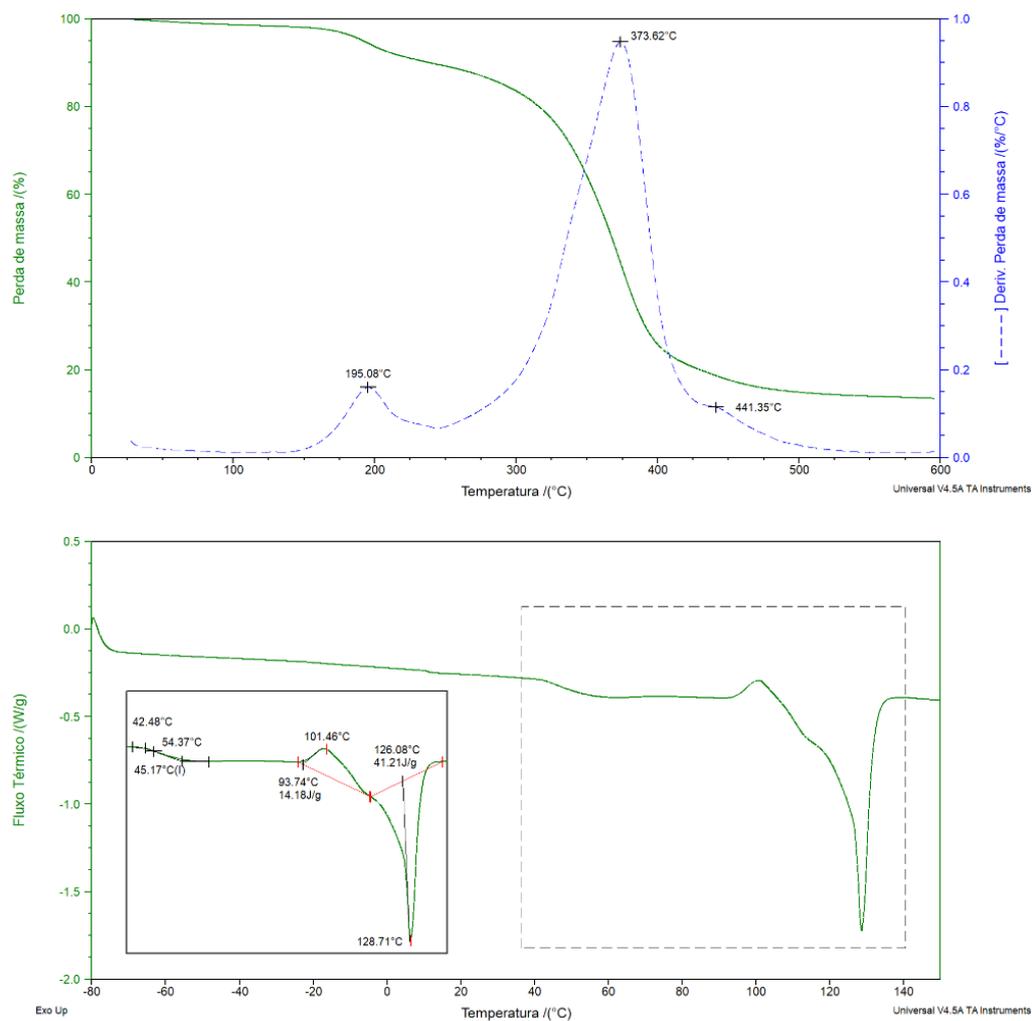


Figura F. 4 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 4.

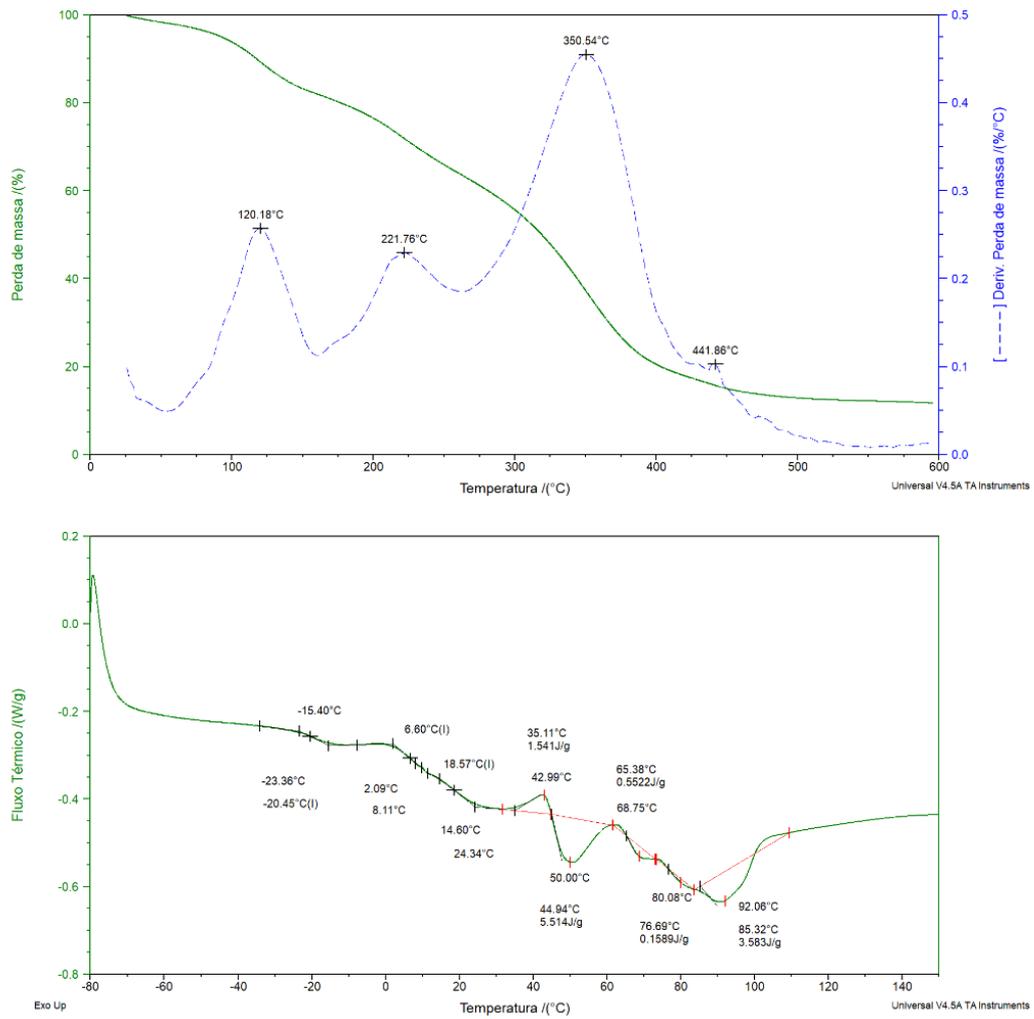


Figura F. 5 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 5.

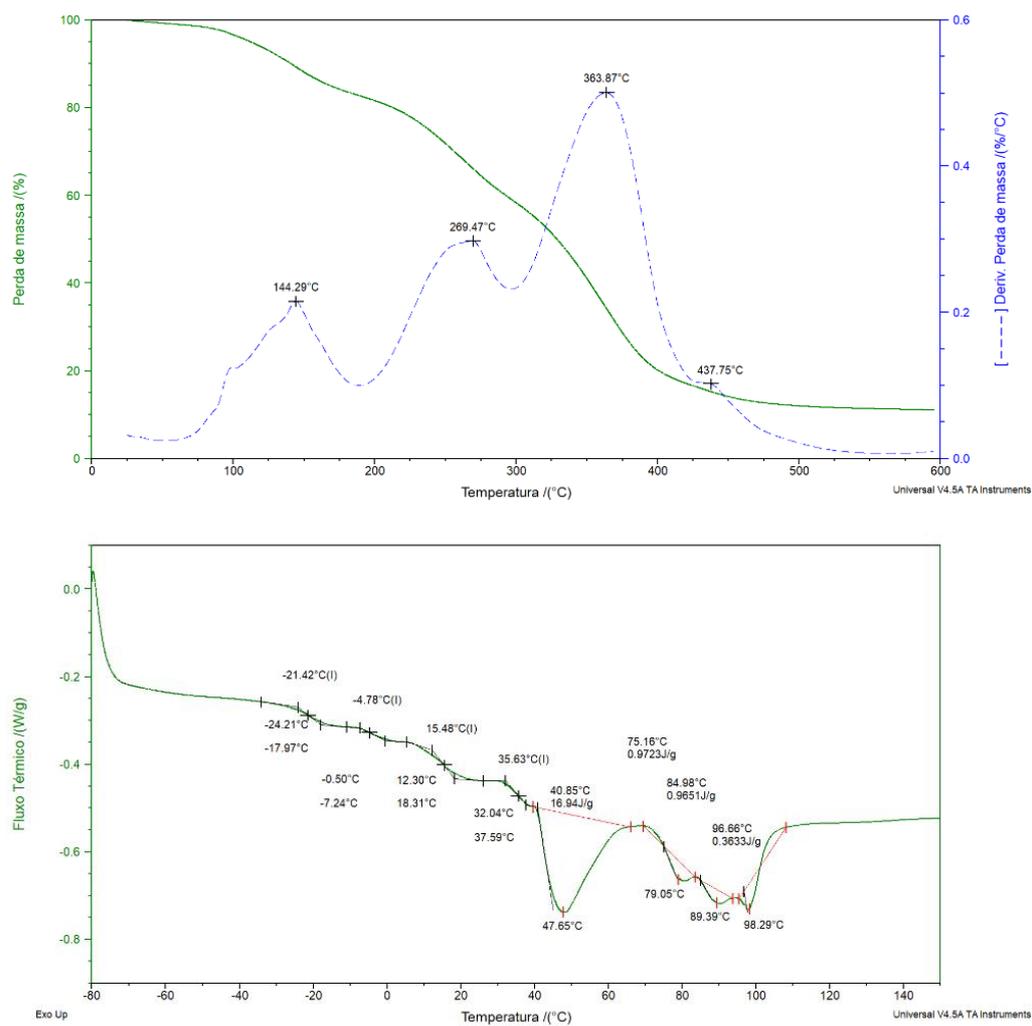


Figura F. 6 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 6.

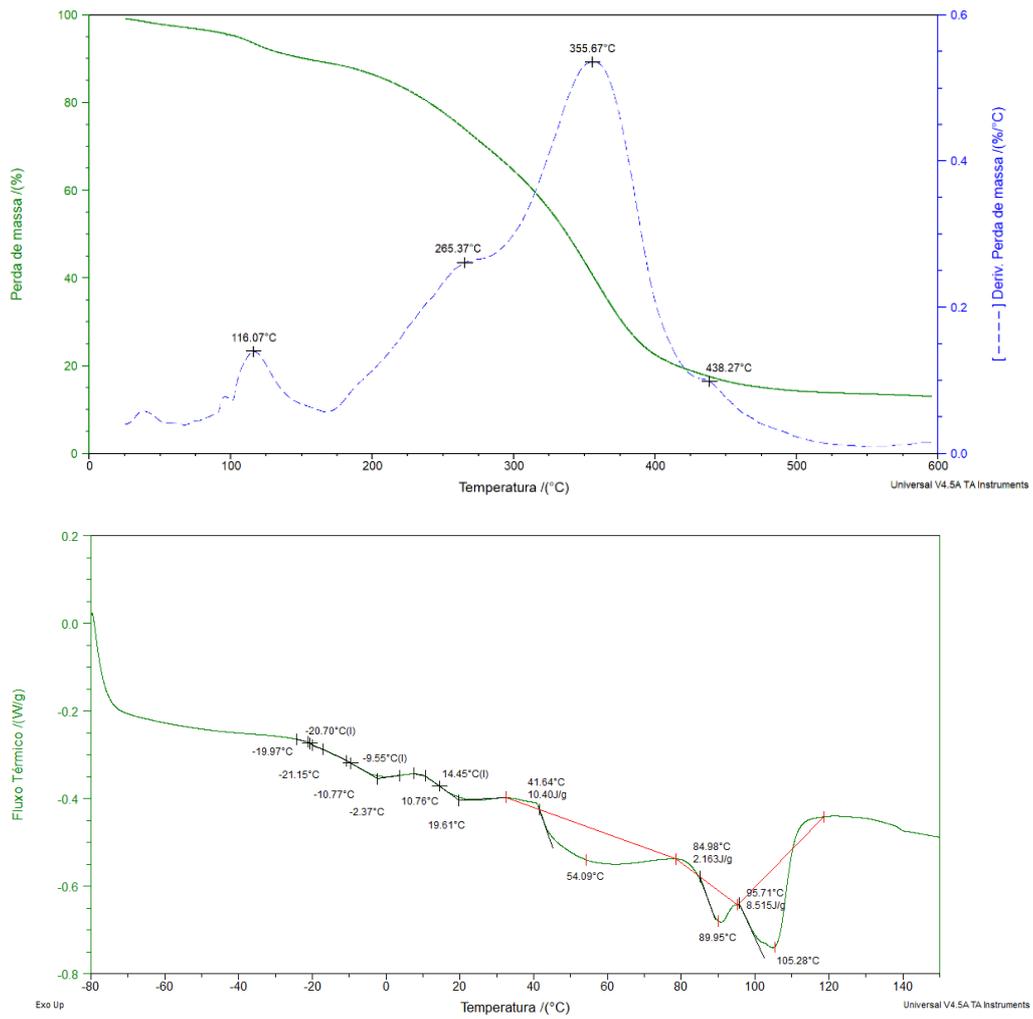


Figura F. 7 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 7.

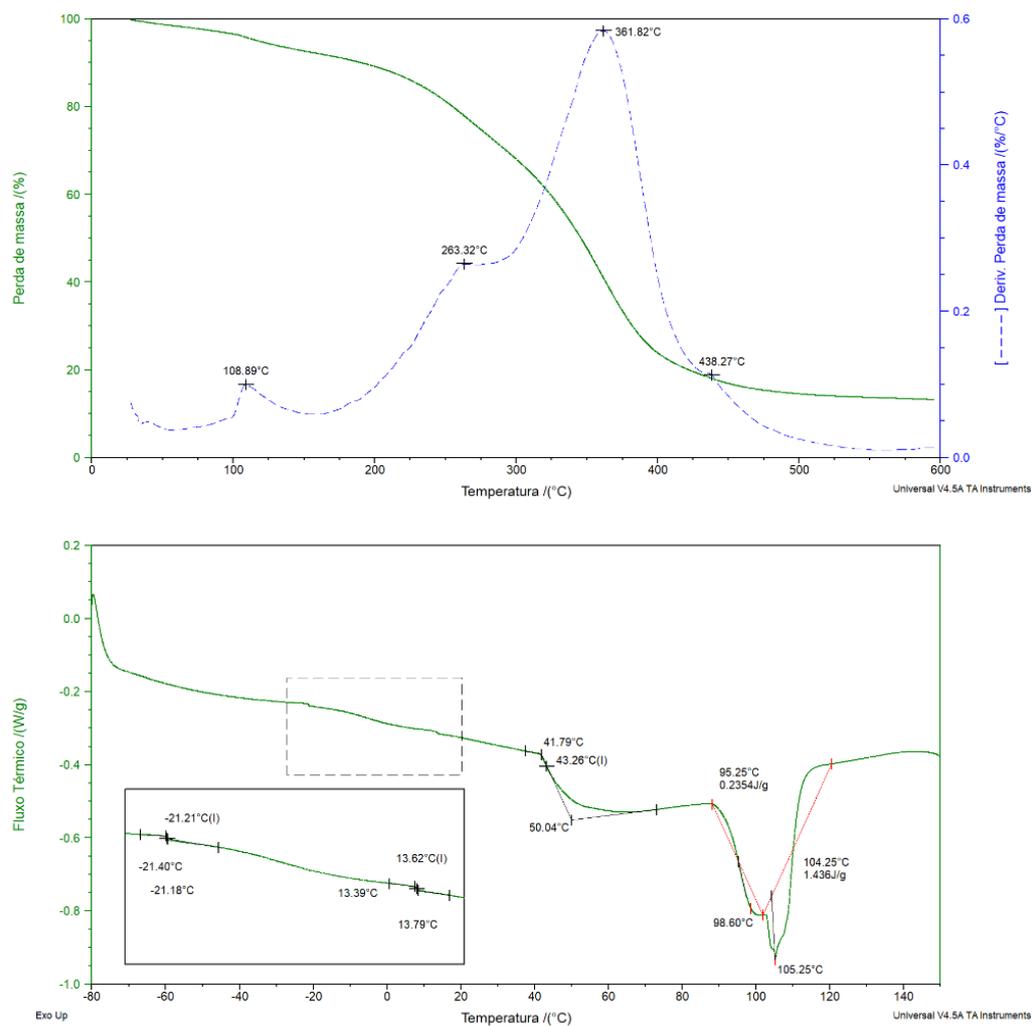


Figura F. 8 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 8

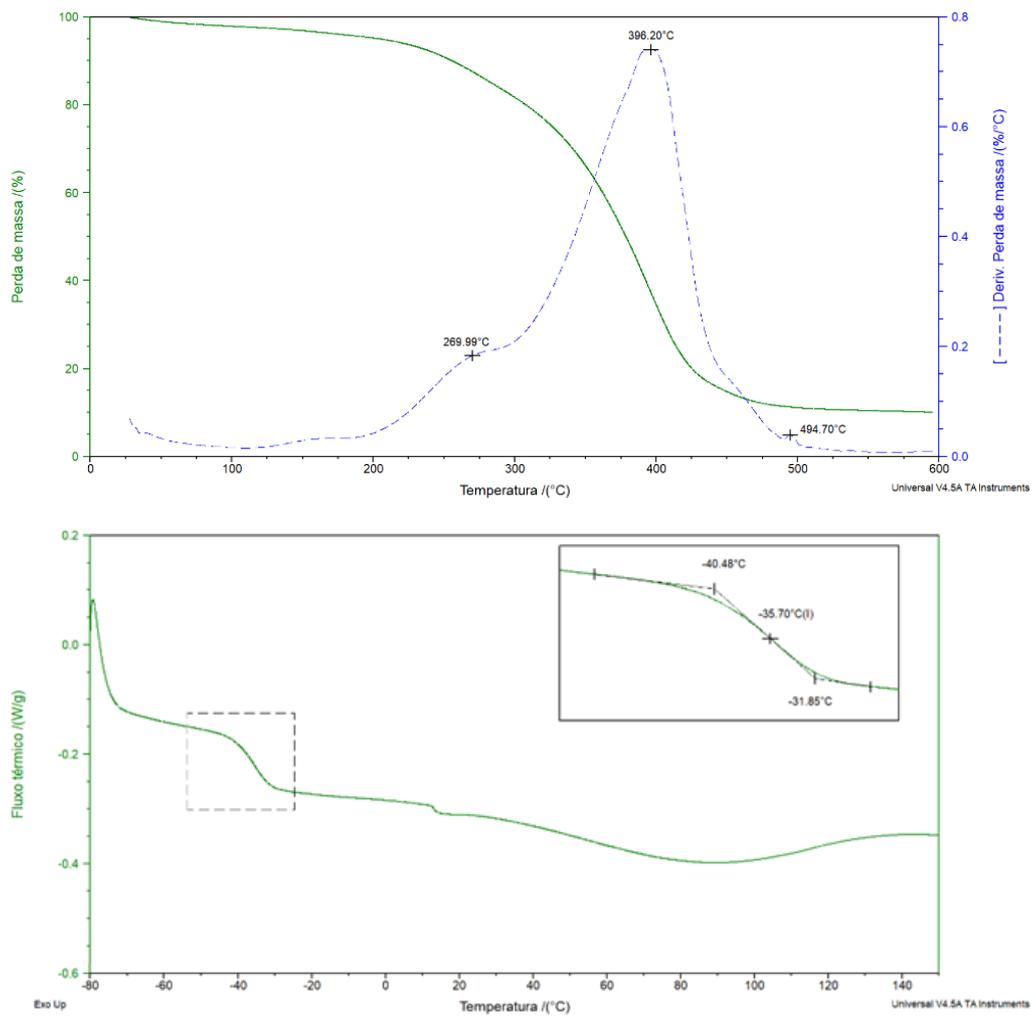


Figura F. 9 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 9.

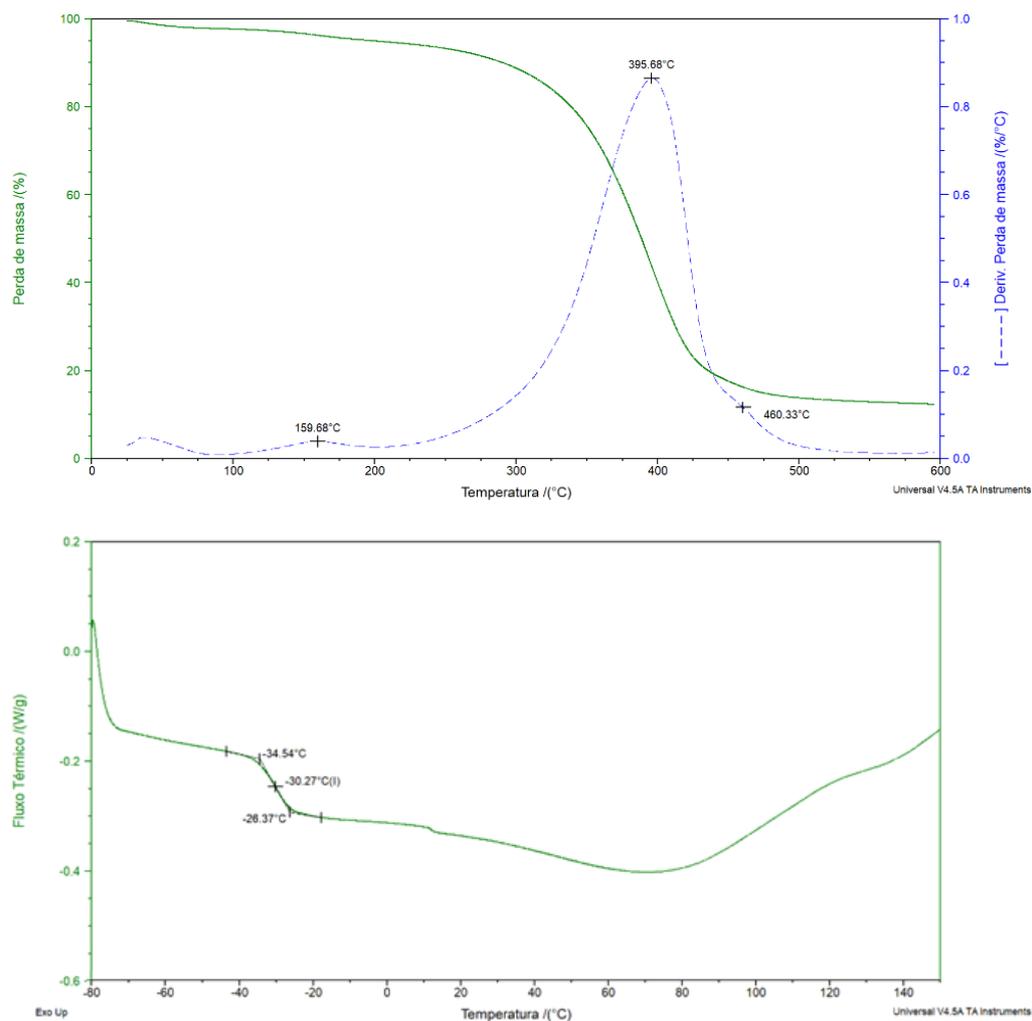


Figura F. 10 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 10.

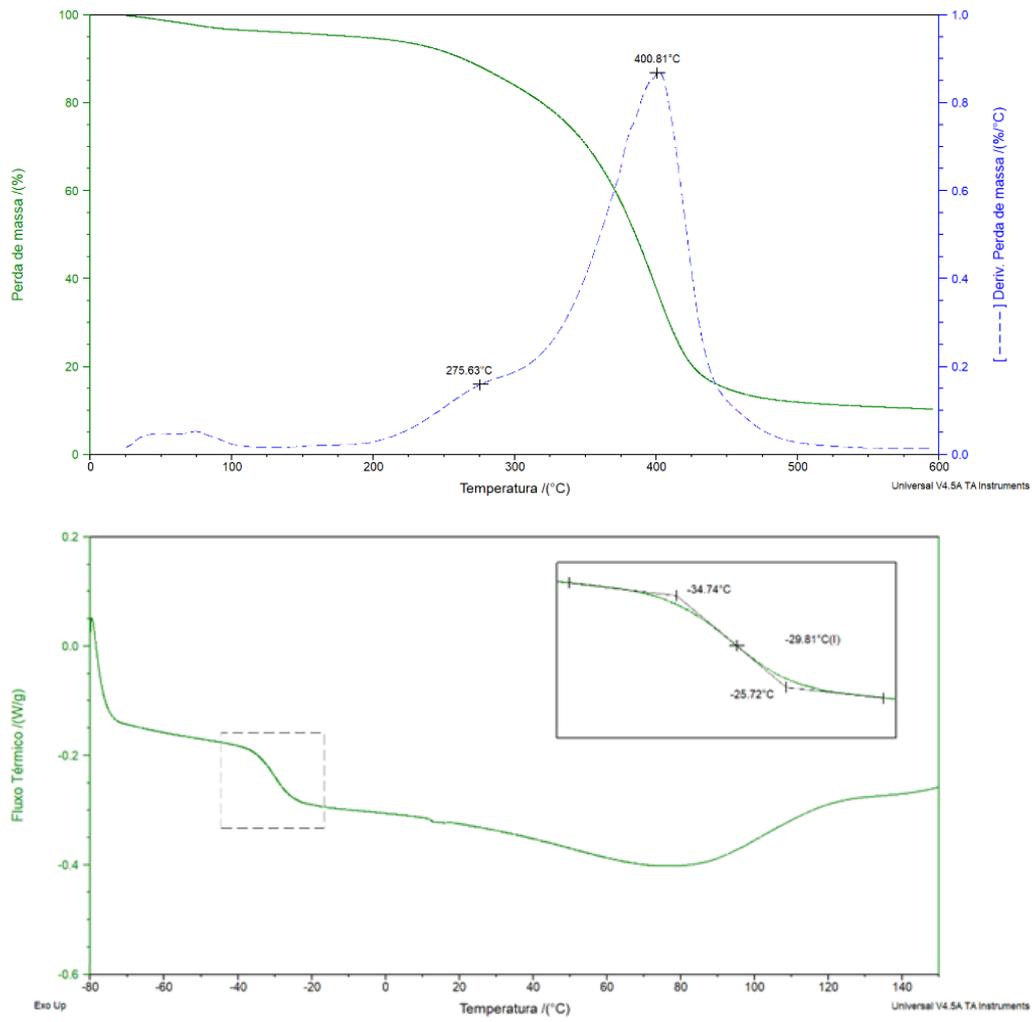


Figura F. 11 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 12.

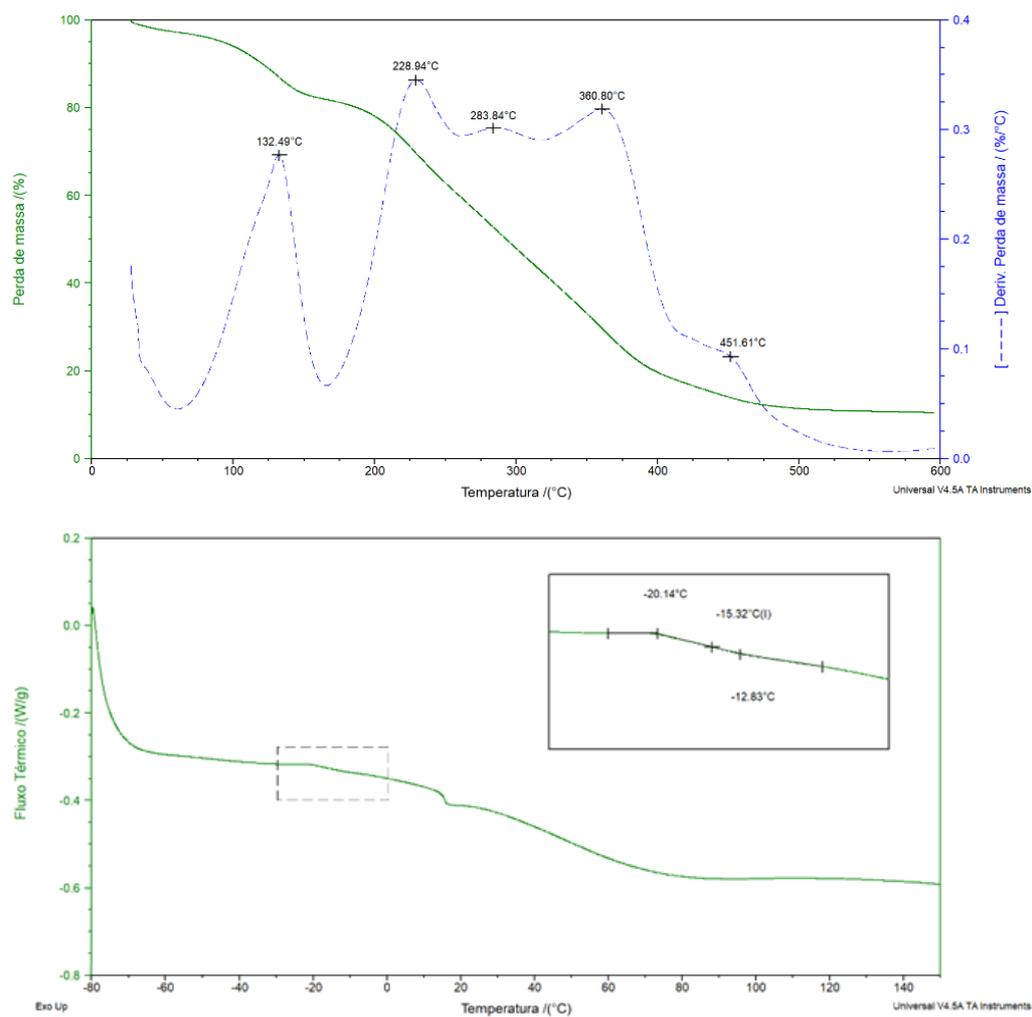


Figura F. 12 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 13.

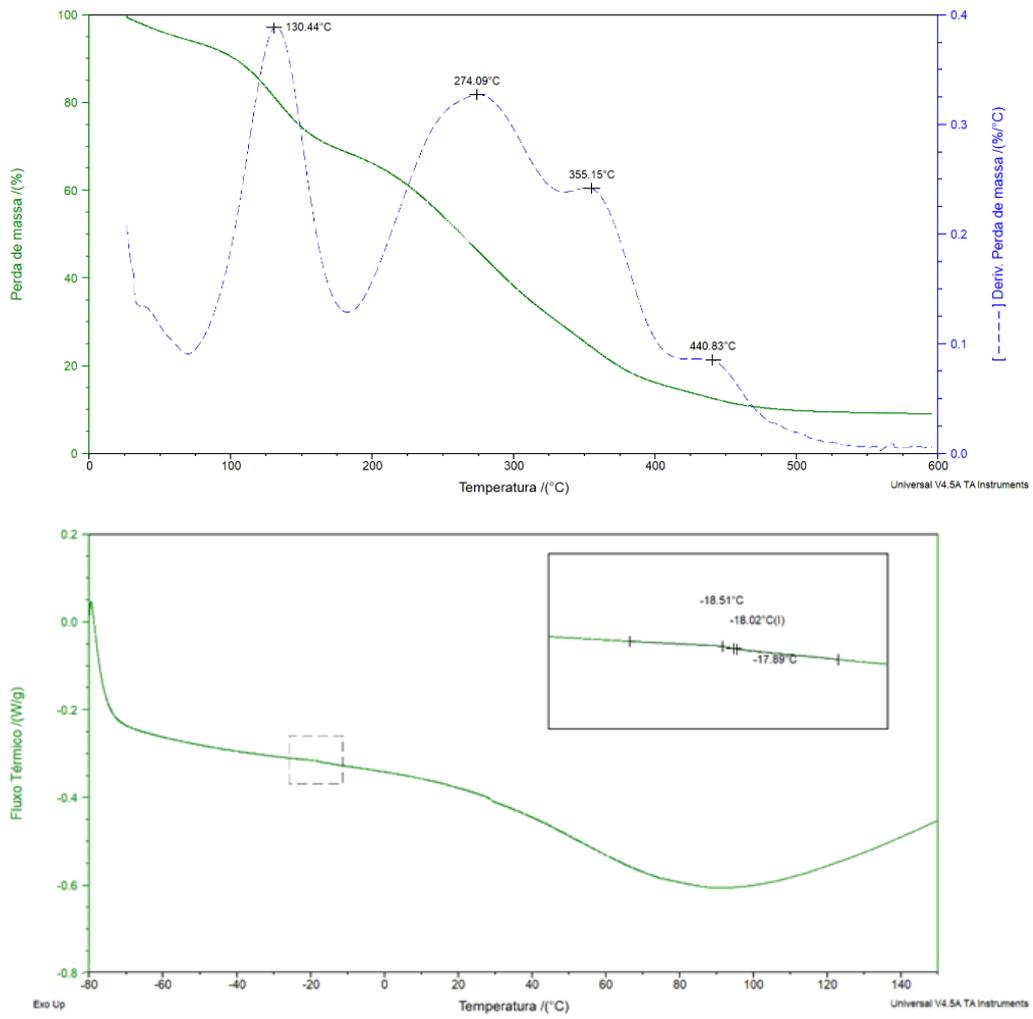


Figura F. 13 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 14.

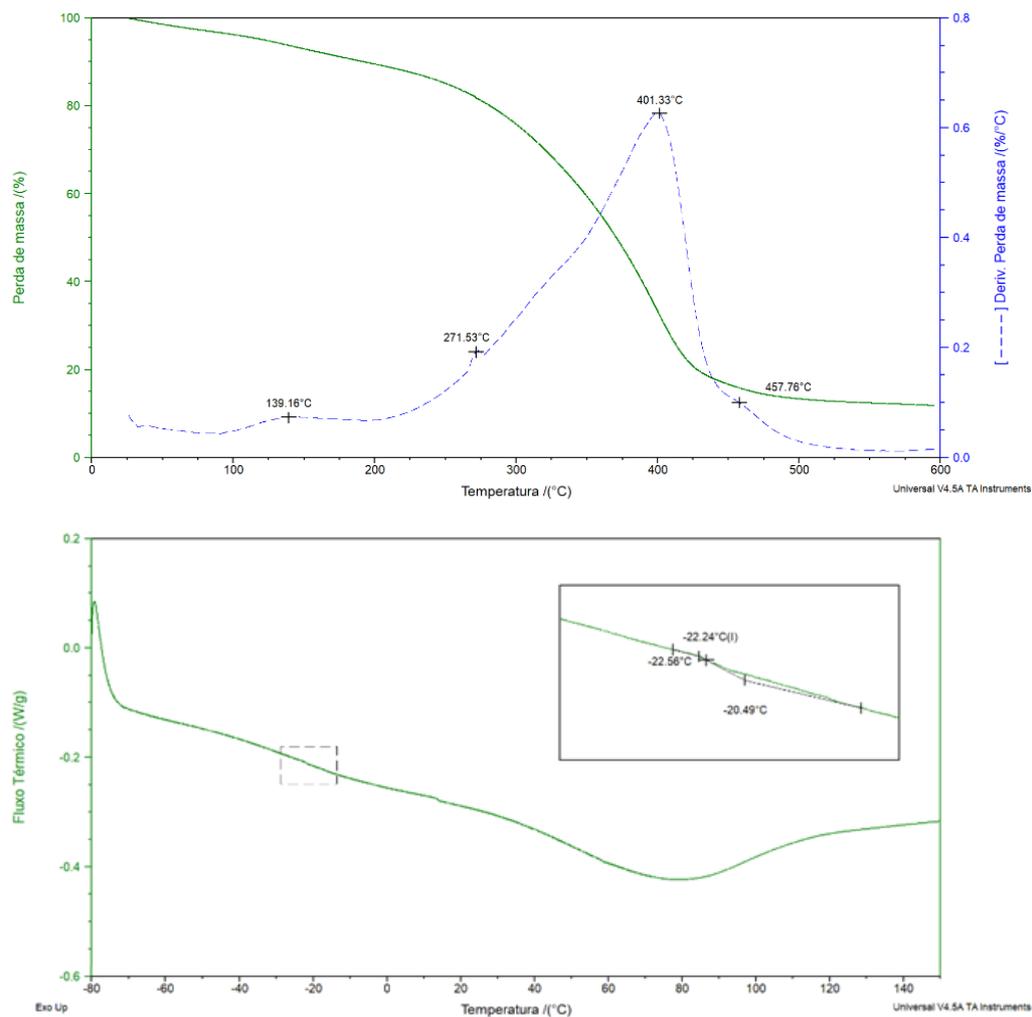


Figura F. 14 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 15.

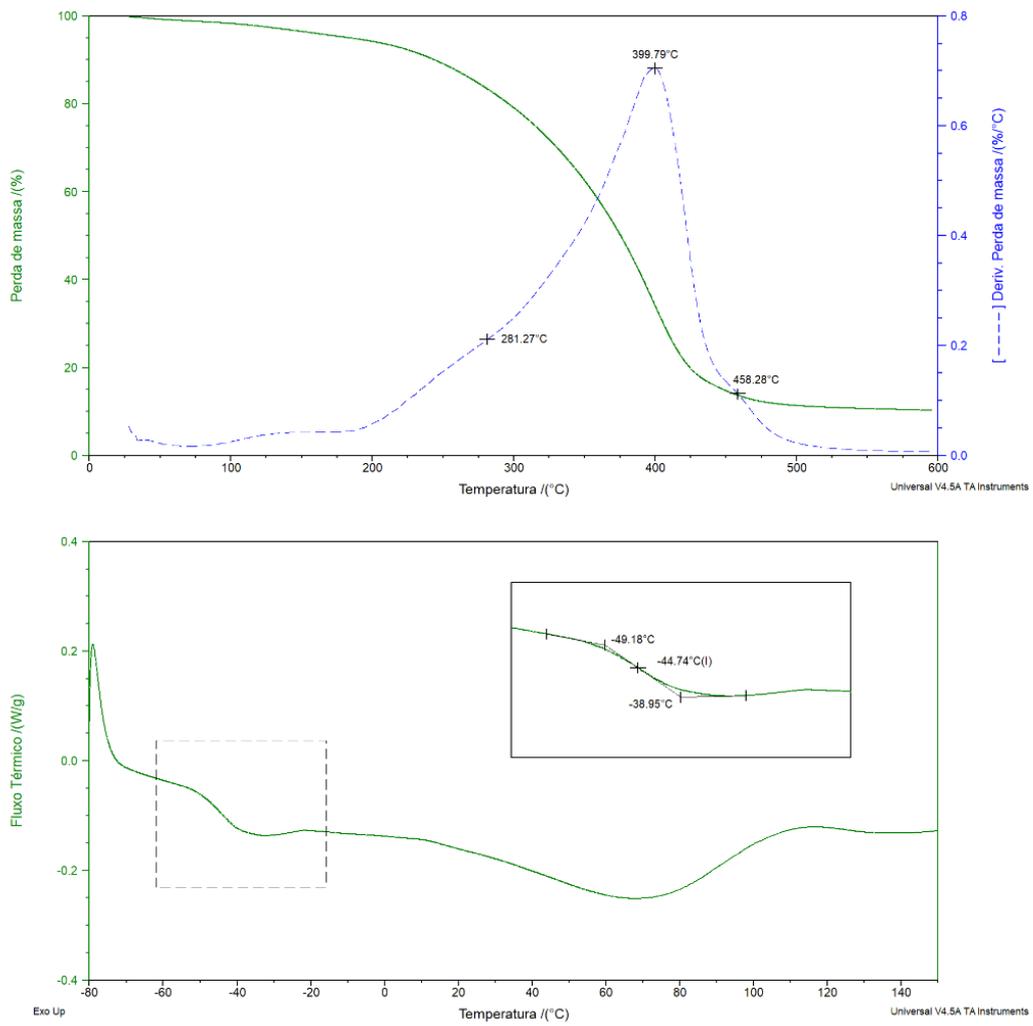


Figura F. 15 - Perfis TGA (cima) e DSC (baixo) do material 16.

Anexo G – Análise ATR-FTIR

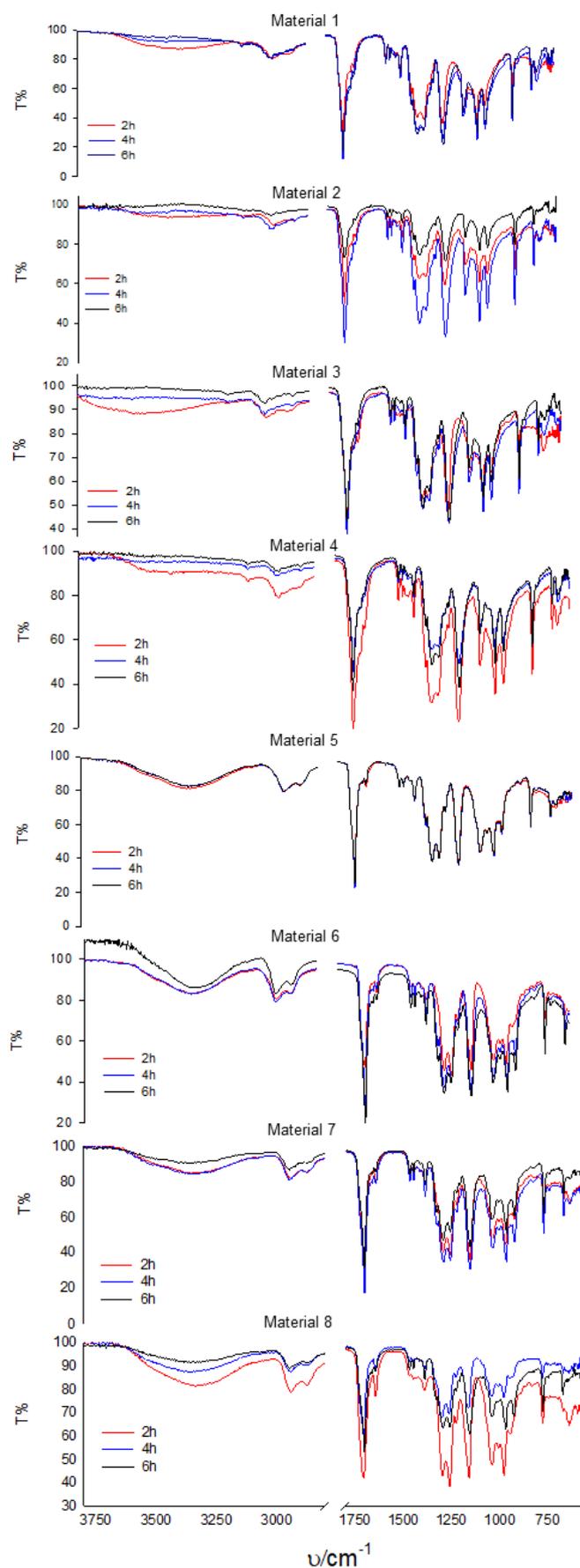


Figura G. 1 – Espetros ATR-FTIR de vários pontos ao longo das reações de PBF.

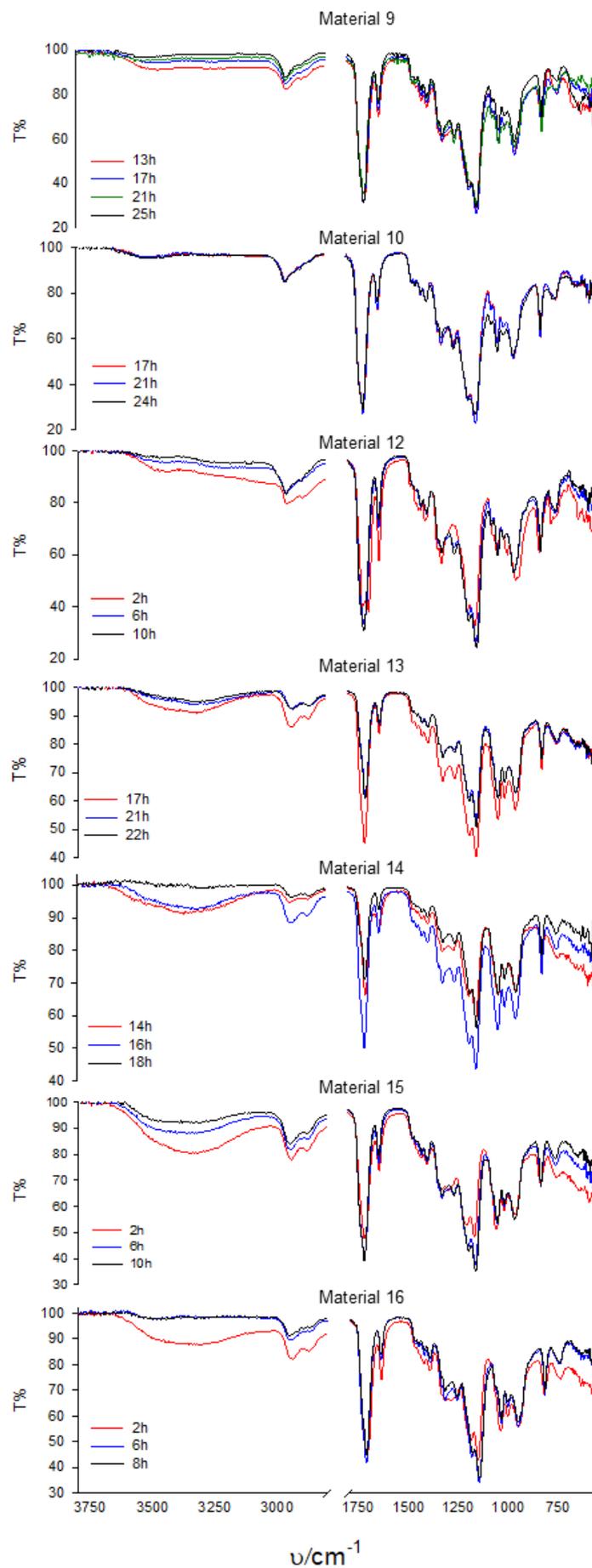


Figura G. 2 - Espetros ATR-FTIR de vários pontos ao longo das reações de PBI.

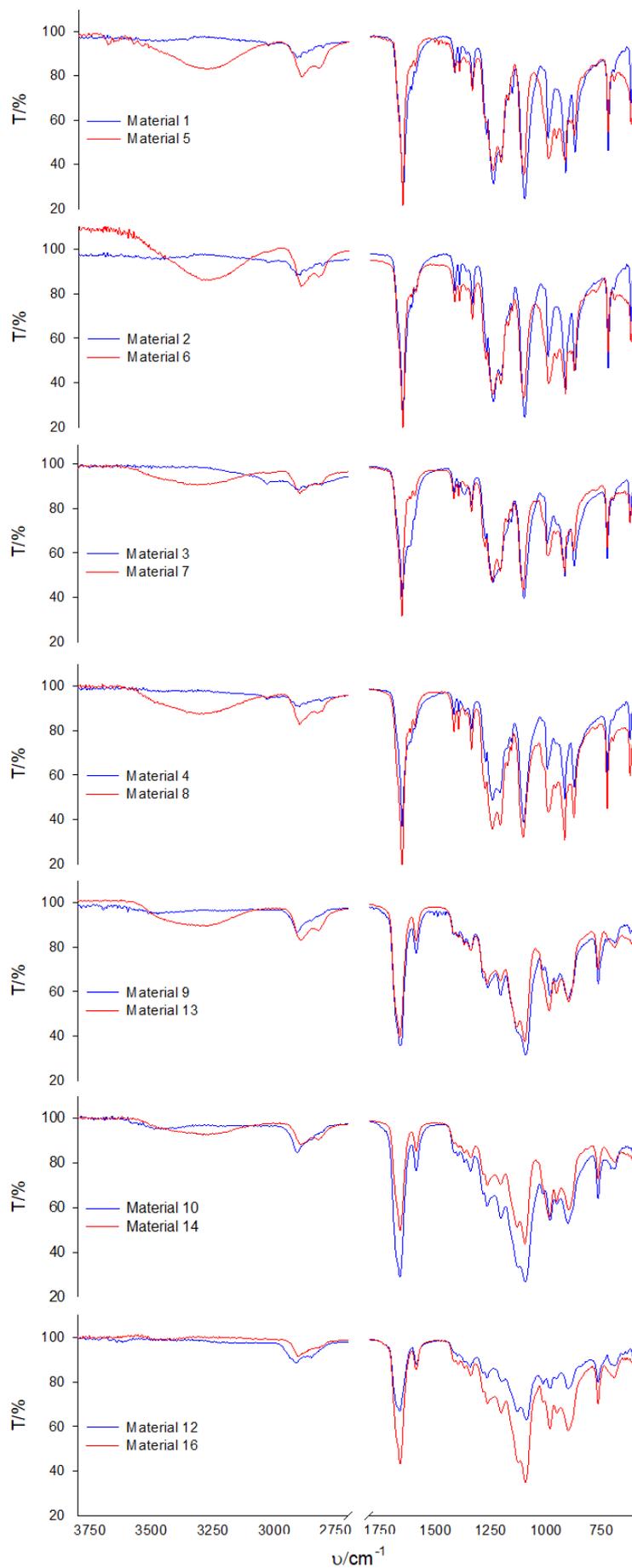


Figura G. 3 - Espectros ATR-FTIR de todos os materiais para diferentes estequiometrias: 1:1 (azul) e 2:1 (vermelho).

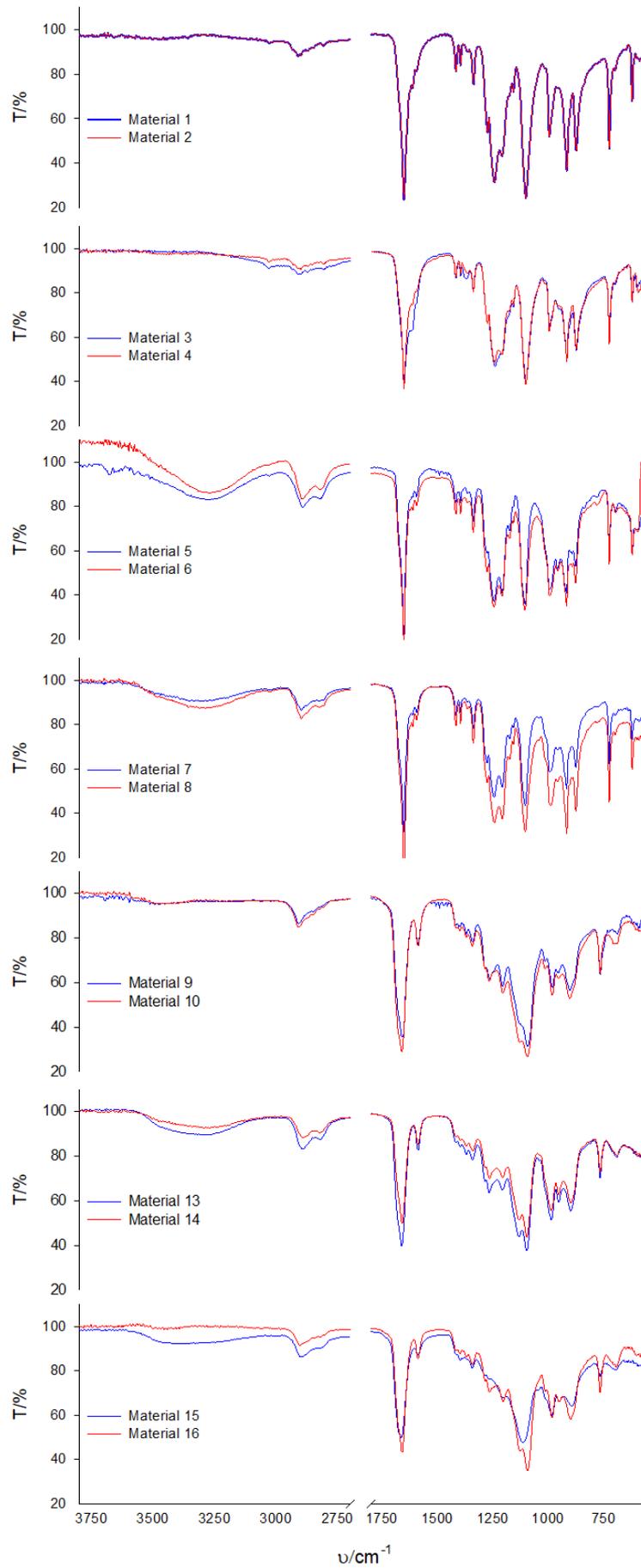


Figura G. 4 - Espectros ATR-FTIR de todos os materiais para diferentes temperaturas: 160 °C (azul) e 170°C (vermelho).

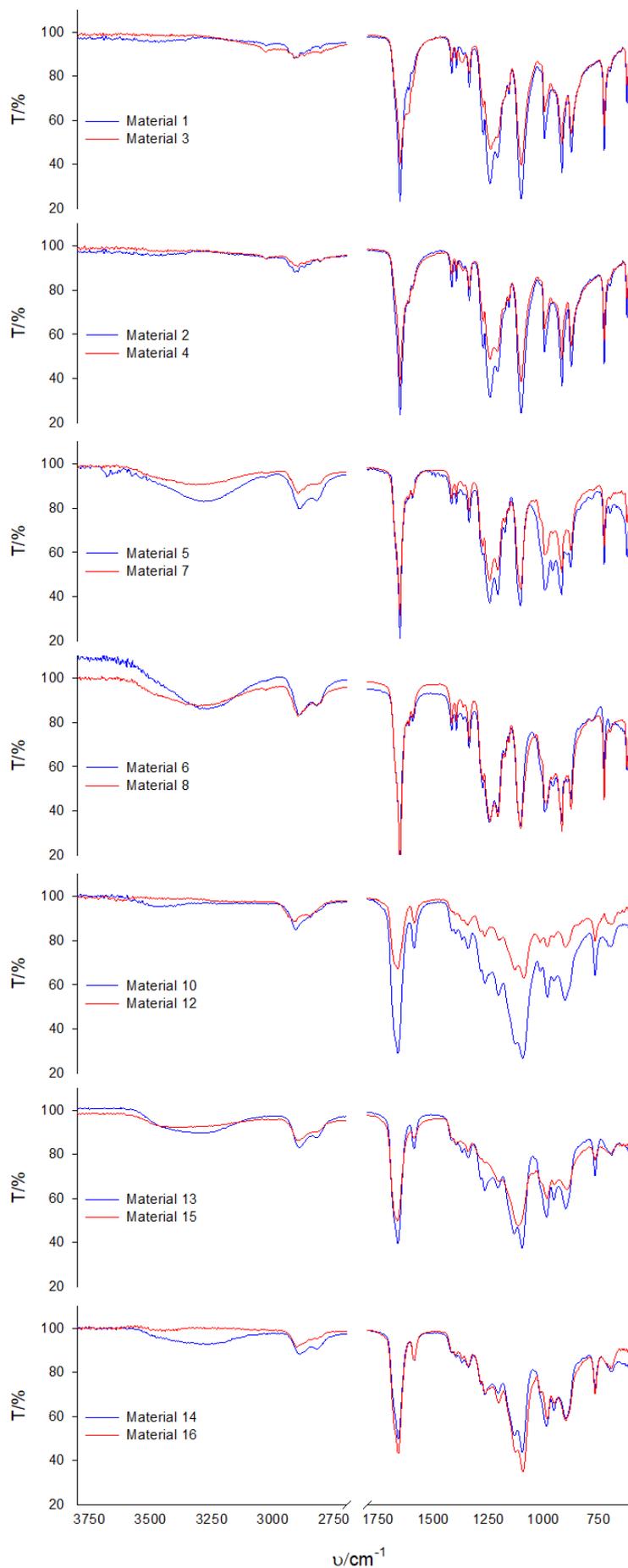


Figura G. 5 - Espetros ATR-FTIR de todos os materiais sem (azul) e com (vermelho) uso de vácuo.