Universidade de São Paulo
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Fernando A. G. Luengo

**Aplicação de catalisadores de alta
eficiência na síntese de poliésteres
derivados de isosorbídeo**

Dissertação corrigida

São Paulo
Data do depósito na SPG:
30/09/2016

Fernando A. G. Luengo

**Aplicação de catalisadores de alta
eficiência na síntese de poliésteres
derivados de isosorbídeo**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Orgânica)

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani

São Paulo 2016

Fernando A. G. Luengo

Aplicação de catalisadores de alta eficiência na síntese de poliésteres derivados de isosorbídeo

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Orgânica)

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani

Aprovado em: _____

Banca examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico esse trabalho à minha família, por todo apoio e força nos momentos de maior dificuldade, e aos meus amigos e colegas de trabalho, por todo apoio e ajuda ao longo desses anos.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani, pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, por todas as discussões que contribuíram para meu crescimento profissional e, principalmente, pela confiança em desenvolver esse trabalho.

Às agências de fomento à pesquisa CNPq, Fapesp e Capes pela bolsa concedida e suporte financeiro indireto.

À Silvia Oliveira, por toda força, conselhos, abraços e por ter sido uma amiga fiel, sempre estando ao meu lado em todos os momentos.

À Andrea Faccio, por toda amizade e companheirismo de anos. Sempre me apoiando nos momentos mais difíceis.

À Alliny Naves, por ter se tornado uma grande amiga, por todas as discussões e ajuda sem a qual a conclusão desse trabalho não teria sido possível.

Aos meus amigos de laboratório, Ricardo Bentini (Primão), Marcos Yukio (Bigão), Diego Clemente (Pateta), Daniel Minateli (Piru), Laura Rebouças (Laurão), Gabriela Lobato, Anna Paula Immich, Giovanne Delechiave (GLS), Henrique Abreu (Franja), Isabela Autran e Vânia Bueno pela amizade, convívio e todo apoio ao longo desses últimos anos.

Aos colegas de trabalho da Henkel, em especial ao Sérgio Mattos e Bruna Rodrigues (Bruna Trelo), por toda paciência, compreensão e discussões que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas do laboratório Helena Ferraz e LOCSín, pela realização das análises de CG-MS e amizade.

Aos funcionários do IQ USP, sobretudo da Central Analítica e da Secretaria de Pós Graduação, por toda ajuda e eficiência.

**“Sonhos determinam o que você quer. Ação
determina o que você conquista.” (Aldo Novak)**

Resumo

Luengo, Fernando A. G. **Aplicação de catalisadores de alta eficiência na síntese de poliésteres derivados de isosorbídeo**. 2016. 130p. – Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

O isosorbídeo, juntamente com o ácido láctico, é considerado importante monômero para a preparação de materiais poliméricos derivados de fontes renováveis.

O presente trabalho descreve a aplicação de catalisadores de alta eficiência na síntese de poliésteres derivados de fontes renováveis. Diésteres alifáticos, isosorbídeo, lactídeo, 2-etilhexanoato de estanho II (SnOct_2), triflato de itérbio [$\text{Yb}(\text{OTf})_3$] e triflato de ítrio [$\text{Y}(\text{OTf})_3$], foram utilizados como reagentes para a produção dos polímeros em estudo. O catalisador de estanho, por ser o mais comum na literatura para esse tipo de sistema, foi utilizado como referência para a aplicação dos catalisadores de alta eficiência derivados de ítrio e itérbio. A estratégia inicial adotada para a obtenção da maior massa molar possível dos polímeros foi a execução de um planejamento fatorial para avaliação de como três variáveis principais, temperatura, tempo reacional e quantidade de catalisador influenciam o processo de polimerização. Uma vez determinada a direção a ser seguida no processo de polimerização, ajustes empíricos baseados em dados e observações experimentais foram feitos com a finalidade de se otimizar as condições reacionais.

Os produtos obtidos foram caracterizados por cromatografia por exclusão de tamanho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , espectroscopia no infravermelho, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica e espectrometria de massas.

Catalisadores de alta eficiência foram utilizados na preparação de poliésteres de alta massa molar, sintetizados a partir de lactídeo, diésteres alifáticos e diol secundário estericamente impedido, o isosorbídeo. Polímeros ramificados inéditos foram obtidos e um novo mecanismo reacional proposto, permitindo uma melhor compreensão sobre o sistema de policondensação para derivados de isosorbídeo.

Palavras chaves: isosorbídeo, lactídeo, policondensação, catálise química.

Abstract

Luengo, Fernando A. G. **Application of high-efficiency catalysts in synthesis of polyesters derived from isosorbide**. 2016. 130p. – Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

The isosorbide and lactic acid are considered important monomers from renewable sources for the preparation of biodegradable materials.

The present study describes the use of high performance catalysts applied in the synthesis of polyesters from renewable sources. Aliphatic diesters, isosorbide, lactide, tin(II) 2-ethylhexanoate, ytterbium triflate and yttrium triflate were used as starting materials for producing the polymers under study. The tin catalyst, being most common in the literature for this type of system, was used as reference for application of high performance catalysts derived from ytterbium and yttrium. The initial strategy adopted to obtain the reaction conditions to reach the highest molar mass of the polymers was the implementation of an experimental design in order to evaluate how the three main variables - temperature, reaction time and amount of catalyst- influence the polymerization process. Once the direction of the polymerization process was determined based on experimental observations, further empirical adjustments were made in order to optimize the reaction conditions.

The products obtained were characterized by size exclusion chromatography, ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and mass spectrometry.

High efficiency catalysts were used in the preparation of high molecular weight polyesters derived from lactide, aliphatic diesters and sterically hindered diol, the isosorbide. Novel branched polymers were obtained and new mechanism was suggested, allowing a better understanding of the polycondensation reaction for isosorbide derived polymers.

Key words: isosorbide, lactide, polycondensation, chemical catalysis.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDCl₃: Clorofórmio deuterado

DSC: Calorimetria Diferencial de varredura

FTIR: Infravermelho com Transformada de Fourier

IS: Isosorbídeo

SnOct₂: 2-etilhexanoato de estanho II

Yb(OTf)₃: Triflato de Itérbio

Y(OTf)₃: Triflato de Ítrio

M_w: Massa molecular ponderal média

M_n: Massa molecular numérica média

IPD: Índice de polidispersidade

RMN ¹H e ¹³C: Ressonância magnética nuclear

SEC: Cromatografia por exclusão de tamanho

GP_w: Grau de polimerização

T_g: Temperatura de Transição Vítrea

TMS: Tetrametilsilano

TGA: Termogravimetria

Diest: Diéster alifático

EG: End Group (grupo terminal)

CS: Charged Species (espécime carregado)

[η]: viscosidade intrínseca

Índice de Figuras

Figura 1	Dianidroexitóis: isosorbídeo 1, isomanídeo 2 e isoidídeo 3	19
Figura 2	Estrutura molecular do isosorbídeo 1, isomanídeo 2 e isoidídeo 3	21
Figura 3	Enantiômeros S (4) e R (5) do ácido láctico	24
Figura 4	Diastereoisômeros de lactídeo	25
Figura 5	Significância das variáveis estudadas na preparação de poliésteres com SnOct ₂	38
Figura 6	Análise da interação entre tempo reacional e temperatura	39
Figura 7	Análise da interação entre quantidade de catalisador e temperatura	40
Figura 8	Análise da interação entre quantidade de catalisador e tempo reacional	40
Figura 9	Planejamento em torno da melhor condição obtida	41
Figura 10	Significância das variáveis estudadas na preparação de poliésteres com Yb(OTf) ₃	43
Figura 11	Análise da interação entre tempo reacional e temperatura	43
Figura 12	Análise da interação entre quantidade de catalisador e temperatura	44
Figura 13	Análise da interação entre quantidade de catalisador e tempo reacional	44
Figura 14	Significância das variáveis estudadas na preparação de poliésteres com Y(OTf) ₃	47
Figura 15	Análise da interação entre tempo reacional e temperatura	47
Figura 16	Análise da interação entre quantidade de catalisador e temperatura	48
Figura 17	Análise da interação entre quantidade de catalisador e tempo reacional	48
Figura 18	Grau de Polimerização	50
Figura 19	Estruturas de polímeros ramificados	53
Figura 20	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli(glutarato de isosorbila)	53
Figura 21	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli(adipato de isosorbila)	54
Figura 22	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli(suberato de isosorbila)	54
Figura 23	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli(azelato de isosorbila)	55
Figura 24	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli(sebacato de isosorbila)	55
Figura 25	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli(dodecanodioato de isosorbila)	56
Figura 26	Curvas de DSC dos materiais obtidos com SnOct ₂	58
Figura 27	Curvas de DSC dos materiais obtidos com Yb(OTf) ₃	59
Figura 28	Curvas de DSC dos materiais obtidos com Y(OTf) ₃	59
Figura 29	Curvas de DSC do Poli(dodecanodioato de isosorbila)	61
Figura 30	Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo SnOct ₂	63
Figura 31	Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo Yb(OTf) ₃	63
Figura 32	Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo Y(OTf) ₃	64

Figura 33	Cromatograma da análise de SEC do poli(glutarato de isosorbila) preparados com os catalisadores SnOct ₂ (Vermelho), Yb(OTf) ₃ (Roxo) e Y(OTf) ₃ (Verde).	71
Figura 34	Tendência na variação de M _w	72
Figura 35	Grau de Polimerização	72
Figura 36	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli[L-lactídeo- <i>co</i> -(glutarato de isosorbila)]	74
Figura 37	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli[L-lactídeo- <i>co</i> -(adipato de isosorbila)].	74
Figura 38	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli[L-lactídeo- <i>co</i> -(suberato de isosorbila)].	75
Figura 39	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli[L-lactídeo- <i>co</i> -(azelato de isosorbila)].	75
Figura 40	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli[L-lactídeo- <i>co</i> -(sebacato de isosorbila)]	75
Figura 41	Gráfico de log(η) x log(M _w) para o poli[L-lactídeo- <i>co</i> -(dodecanodioato de isosorbila)]	76
Figura 42	Curvas de DSC dos materiais obtidos com SnOct ₂	78
Figura 43	Curvas de DSC dos materiais obtidos com Yb(OTf) ₃	78
Figura 44	Curvas de DSC dos materiais obtidos com Y(OTf) ₃	79
Figura 45	Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo SnOct ₂	80
Figura 46	Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo Yb(OTf) ₃	81
Figura 47	Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo Y(OTf) ₃	81

Índice de Esquemas

Esquema 1	Conceito de biorrefinaria	17
Esquema 2	Esquema geral para a síntese de isosorbídeo a partir do amido	20
Esquema 3	Conversão de biomassa em isosorbídeo	23
Esquema 4	Rotas sintéticas para a produção de PLA de alta massa molar	27
Esquema 5	Obtenção do poli(glutarato de isosorbila) via catalise química	37
Esquema 6	Mecanismo de policondensação para o poli(glutarato de isosorbila) catalisado com $\text{Yb}(\text{OTf})_3$	57
Esquema 7	Ramificação do poli(glutarato de isosorbila).	57
Esquema 8	Obtenção do poli[L-lactídeo-co-(adipato de isosorbila)] via catalise química	67

Índice de Tabelas

Tabela 1	Planejamento fatorial 2^3 para otimização da melhor condição reacional	32
Tabela 2	Valores de M_w para os polímeros sintetizados com SnOct_2	37
Tabela 3	Planejamento em torno da melhor condição obtida para o SnOct_2 e valores de M_w obtidos	41
Tabela 4	Valores de massas molares para os polímeros sintetizados com SnOct_2 na melhor condição reacional encontrada	42
Tabela 5	Valores de M_w para os polímeros sintetizados com Yb(OTf)_3	42
Tabela 6	Valores de massas molares após varredura de temperatura nas condições do ensaio 8	45
Tabela 7	Valores de massas molares para os polímeros sintetizados com Yb(OTf)_3 na melhor condição reacional encontrada	45
Tabela 8	Valores de M_w para os polímeros sintetizados com Y(OTf)_3	46
Tabela 9	Valores de massas molares após variação no tempo reacional do processo de policondensação para o Y(OTf)_3	49
Tabela 10	Valores de massa molar para os polímeros sintetizados com Y(OTf)_3 na melhor condição reacional encontrada.	49
Tabela 11	Grau de Polimerização	50
Tabela 12	Valores de IPD para os poliésteres de isosorbila sintetizados com os catalisadores de estanho, itérbio e ítrio	51
Tabela 13	Temperatura de transição vítrea dos materiais obtidos	60
Tabela 14	Perda de massa dos materiais obtidos	62
Tabela 15	Massas moleculares ponderais médias e índice de polidispersidade obtidos por GPC e MALDI-TOFMS.	66
Tabela 16	Valores de absorção no infravermelho de funções representativas das estruturas	67
Tabela 17	Valores de massa molar para os polímeros sintetizados com SnOct_2 na melhor condição reacional encontrada.	68
Tabela 18	Valores de massa molar para os polímeros sintetizados com Yb(OTf)_3 na melhor condição reacional encontrada.	69
Tabela 19	Valores de massa molar para os polímeros sintetizados com Y(OTf)_3 na melhor condição reacional encontrada.	70
Tabela 20	Grau de Polimerização para os copolímeros	72
Tabela 21	Temperatura de transição vítrea dos materiais obtidos	77
Tabela 22	Perda de massa dos materiais obtidos	80
Tabela 23	Porcentagem de monômeros derivados do ácido láctico na cadeia polimérica	83
Tabela 24	Massas moleculares ponderais médias e índice de polidispersidade obtidos por GPC e MALDI-TOFMS.	84
Tabela 25	Valores de bandas de absorção no infravermelho de funções representativas das estruturas	85

Sumário

1- Introdução	17
1.1 – Biopolímeros	17
1.2 – Dianidroexitóis	19
1.2.1 – Isosorbídeo	22
1.3 – Poli(ácido láctico)	24
1.4 - Polimerização via catálise química	27
2 – Objetivos	29
3 - Materiais e métodos	30
3.1 – Materiais	30
3.2 – Métodos	30
3.2.1 – Preparação e purificação de solventes e monômeros	30
3.2.1.1 – Purificação de acetato de etila e clorofórmio	30
3.2.1.2 – Purificação do isosorbídeo	31
3.2.1.3 Síntese dos ésteres de ácidos dicarboxílicos	31
3.2.2 – Polimerização em massa sob pressão reduzida (diéster + isosorbídeo)	31
3.2.3 - Polimerização em massa sob pressão reduzida em uma etapa (diéster + isosorbídeo + L-lactídeo)	33
3.2.4 – Purificação dos polímeros obtidos	33
3.2.5 – Caracterização dos polímeros obtidos	34
3.2.5.1 – Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	34
3.2.5.2 – Ressonância magnética nuclear ^1H e ^{13}C	34
3.2.5.3 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	34
3.2.5.4 – Análise termogravimétrica (TG)	35
3.2.5.5 - Espectrometria de massas de dessorção-ionização a laser assistida por matriz com analisador de tempo de voo (MALDI-TOFMS)	35
3.2.5.6 – Espectroscopia no infravermelho	36

4 – Resultados e Discussão	36
4.1 - Policondensação de diésteres alifáticos + IS	37
4.1.1 - Policondensação para o catalisador SnOct_2	37
4.1.2 - Policondensação para o catalisador $\text{Yb}(\text{OTf})_3$	42
4.1.3 - Policondensação para o catalisador $\text{Y}(\text{OTf})_3$	46
4.1.4 Comparação da eficiência dos três catalisadores para o sistema de homopolímeros	50
4.1.5 - Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	51
4.1.5.1 – Proposta de mecanismo reacional	56
4.1.6 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	58
4.1.7 - Análise Termogravimétrica	61
4.1.8 - Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de ressonância magnética nuclear (RMN)	64
4.1.9 - Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de espectrometria de massas de dessorção-ionização a laser assistida por matriz com analisador de tempo de voo (MALDI-TOFMS)	65
4.1.10 - Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de espectroscopia no Infravermelho	66
4.2 – Policondensação de diéster alifáticos + IS + L-lactídeo	67
4.2.1 - Policondensação para o catalisador SnOct_2	67
4.2.2 - Policondensação para o catalisador $\text{Yb}(\text{OTf})_3$	69
4.2.3 - Policondensação para o catalisador $\text{Y}(\text{OTf})_3$	70
4.2.4 – Comparação da eficiência dos três catalisadores para o sistema de copolímeros	70
4.2.5 - Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	73
4.2.6 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	76
4.2.7 - Análise Termogravimétrica	79
4.2.8 - Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de ressonância magnética nuclear (RMN)	82

4.2.9	- Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de espectrometria de massas de dessorção-ionização a laser assistida por matriz com analisador de tempo de voo (MALDI-TOFMS)	83
4.2.10	- Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de espectroscopia no Infravermelho	84
5	- Conclusão	85

1. Introdução

1.1. Biopolímeros

Um dos assuntos mais importantes relacionado à indústria química global é a substituição de matérias-primas derivadas do petróleo por fontes renováveis¹. Por razões energéticas e econômicas, na última década, pesquisas vêm sendo desenvolvidas mundialmente com a finalidade de se estudar eficientes conversões de biomassa em biocombustíveis e materiais químicos. Tal iniciativa é motivada pela abundância, potencial renovável e fácil acesso à biomassa².

Esquema 1 – Conceito de biorrefinaria (Adaptado de Zhang²)

A utilização de biomassa na produção de materiais poliméricos é um dos mais importantes assuntos do ponto de vista ambiental, visto que grande maioria dos polímeros hoje comercializados são originados de monômeros derivados do petróleo.

A produção e descarte de polímeros derivados de petróleo é uma grande preocupação das indústrias químicas sob o ponto de vista de preservação ambiental. A reciclagem é obviamente uma estratégia primária para a redução desses materiais, entretanto, a utilização de polímeros biodegradáveis é, também, uma alternativa promissora³.

¹ Juais, D.; Naves, A. F.; Li, C.; Gross, R. A.; Catalani, L. H. *Macromolecules* **2010**, 43, 10315.

² Zhang, J.; Li, J.; Wu, S.; Liu, Y. *Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 11799-11815.

³ Okada, M.; Tsunoda, K.; Tachikawa, K.; Aoi, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 338–346.

Polímeros biodegradáveis são materiais poliméricos que possuem sítios ou ligações sensíveis à clivagem hidrolítica ou enzimática por agentes biológicos, levando à degradação completa do material. Sabendo que essa degradação não significa algo rápido ou conversão total do material a dióxido de carbono, numa classificação posterior, polímeros bioabsorvíveis são os biodegradáveis que geram resíduos atóxicos, que são metabolizados ou apenas eliminados pelo corpo. Poliésteres alifáticos, principalmente aqueles obtidos a partir de fontes renováveis, têm sido identificados como um dos materiais biodegradáveis mais promissores por serem prontamente suscetíveis a ação biológica e seus produtos de degradação (oligômeros solúveis em água, bem como os monômeros remanescentes de partida) são atóxicos e podem participar dos ciclos metabólicos de bio-organismos. A biodegradabilidade de um polímero depende de alguns fatores. Dentre eles, podemos destacar a composição química do material, o comprimento da cadeia, a massa molar, o balanço energético hidrofílico/hidrofóbico e também o grau de cristalinidade, área superficial da amostra, aditivos, etc.

O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis é um dos assuntos mais urgentes e importantes do ponto de vista de preservação do meio ambiente. Por décadas, muitos esforços vêm sendo feitos para desenvolver polímeros biodegradáveis, onde algum deles vem sendo comercializados. Entretanto, com exceção de certos polímeros biodegradáveis de base naturais como polissacarídeos, os poliésteres alifáticos poli(ácido láctico), poli(ϵ -caprolactona), poli(succinato de butileno), poli(3-hidroxialcanoato), entre outros, vem se destacando dentre os materiais comercialmente disponíveis. Embora esses poliésteres atendam um largo espectro de propriedades necessárias para a maioria dos propósitos, requerimentos específicos para materiais poliméricos estão se tornando cada vez mais amplos, sendo necessário desenvolver polímeros biodegradáveis com propriedades físico-químicas que diferem dos poliésteres alifáticos convencionais⁴.

Uma classe de poliésteres biodegradáveis pouco explorada é a de derivados de dianidroexitóis e diácidos alifáticos². Os dianidroexitóis, por apresentarem bifuncionalidade (um diol alifático), estabilidades térmica e química, não-toxicidade e provirem de recursos naturais (derivativos de amido),⁵ são substâncias com grande potencial para serem utilizadas na produção de polímeros biodegradáveis. Três

⁴ Okada, M.; Okada, Y.; TAO, A. AOI, K. J. *Appl. Polym.Sci.* **1996**, 62, 2257.

⁵ Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Colomines, G.; Saint-Loup, R.; Pascault, J. P. *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 578.

diastereoisômeros conhecidos são 1,4:3-6-dehidro-D-sorbitol **1** (isosorbídeo), 1,4:3-6-dehidro-D-manitol **2** (isomanídeo) e 1,4:3-6-dehidro-L-itol **3** (isoidídeo), obtidos pela desidratação catalítica ácida de D-sorbitol, D-manitol e L-itol, respectivamente⁶.

Figura 1 – Dianidroexitóis: isosorbídeo 1, isomanídeo 2 e isoidídeo 3.

Copolímeros do ácido láctico com poliésteres derivados de dianidroexitóis e diácidos alquílicos,^{7,8,9} são alternativas interessantes e ainda pouco estudadas. A modificação da estrutura do PLLA pode produzir um sistema com melhores características de degradabilidade e, simultaneamente, algum controle de suas propriedades de superfície. As vantagens do PLLA se devem à sua alta resistência à tração, termoplasticidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e obtenção a partir de fontes renováveis.

1.2. Dianidroexitóis

O desenvolvimento de materiais químicos de base biológica, especialmente a base de cereais, além de alternativas de grande potencial para a redução de consumo de petróleo na indústria química, podem abrir novos mercados de alto valor agregado para a agricultura. 1,4:3,6-dianidroexitóis são exemplos de tais produtos químicos.

Dianidroexitóis são produtos obtidos de glicose, majoritariamente através do amido. O amido extraído de cereais é primeiramente degradado em açúcares, como a D-glicose, através de hidrólise química ou enzimática. A hidrogenação desses açúcares

⁶ Hopton, F. J.; Thomas, G. H. S. *Can. J.Chem.* **1967**, 47, 2395-2401.

⁷ Casarano, R.; Bentini, R.; Bueno, V. B.; Iacovella, T.; Monteiro, F. B. F.; Iha, F. A. S.; Campa, A.; Petri, D. F. S.; Jaffe, M.; Catalani, L. H. *Polymer* **2009**, 50, 6218.

⁸ Casarano, R.; Petri, D. F. S.; Jaffe, M.; Catalani, L. H. *Journal of Polymers and the Environment* **2009**, 18, 33.

⁹ Casarano, R.; Petri, D. F. S.; Jaffe, M.; Catalani, L. H. *J Brazil Chem Soc* **2009**, 20, 1414.

seguida de uma dupla desidratação fornece os produtos desejados, dentre eles, o isosorbídeo (Esquema 2).

Esquema 2- Esquema geral para a síntese de isosorbídeo a partir do amido.

O uso de 1,4:3,6-dianidroexitóis em polímeros, especialmente em policondensação, é motivado por serem moléculas rígidas, quirais e não tóxicas. Por possuírem tais características, é esperada a obtenção de polímeros de elevada temperatura de transição vítrea e/ou com propriedades ópticas especiais.

Primeiros relatos na utilização de 1,4:3,6-dianidroexitóis na síntese de poliésteres, saturados e insaturados, policarbonatos e poliuretanos, foi feita por Braun e Bergmann¹⁰. Em estudos posteriores, Kricheldorf¹¹ deu ênfase a um dos 1,4:3,6-dianidroexitóis, o isosorbídeo, o qual foi muito utilizado para a síntese de blocos quirais em polímeros colestéricos.

Dependendo da quiralidade, três isômeros de dianidroexitóis são possíveis: isosorbídeo, isomanídeo e isoidídeo, derivados respectivamente do D-glucitol, D-manitol e L-íditol (Figura 2). Analisando a estrutura tridimensional desses compostos⁶, observa-se que são compostos por 2 anéis de cinco membros (tetraidrofuranos) aproximadamente planares, fundidos em cis, em forma de “V” (cunha), com grupos hidroxilas nas posições C-2 e C-5, que podem ser “endo” ou “exo”, em relação ao centro da cunha. No isosorbídeo, uma das hidroxilas está na configuração “endo (C-5) e a outra “exo” (C-2), no isomanídeo, ambas estão na configuração “endo” e no isoidídeo, ambas estão na configuração “exo”.

A reatividade relativa desses compostos pode ser explicada através do impedimento estérico que ocorre devido às posições dos grupos hidroxilas nas moléculas. As hidroxilas nas posições “endo” e “exo” exibem diferentes reatividades, dependendo

¹⁰ Braun, D.; Bergmann, M. *JPrakt Chem* **1992**, 334, 298–310.

¹¹ Kricheldorf, H. R. *J. Macromol. Sci.* **1997**, 4, 599–631.

se estão mais ou menos acessíveis. A reatividade também depende da existência de ligações de hidrogênio intramoleculares (Figura 2).

Figura 2 – Estrutura molecular do isosorbídeo 1, isomanídeo 2 e isoidídeo 3.

Nos últimos anos, o uso desses dióis como monômeros para a síntese de polímeros tem aumentado. Dentre as principais razões para essa tendência, destacam-se:

- Podem ser preparados a partir de monosacarídeos e são, portanto, monômeros derivados de fontes renováveis.
- São substâncias atóxicas e seus poliésteres derivados de diácidos carboxílicos alifáticos são sensíveis à hidrólise, degradam-se em poucos meses quando em contato com a água.
- São compostos considerados monômeros quirais de baixo custo, com grande potencial de aplicação.
- Em especial, o isosorbídeo é um diol química e termicamente estável, permitindo a obtenção de poliésteres resistentes à decomposição e à racemização quando aquecidos por poucos minutos acima de 350°C.

1.2.1. Isosorbídeo

A produção de 1,4:3,6 – dianidroexitóis, especialmente o isosorbídeo, vem sendo incentivada pelo seu potencial de aplicação industrial¹²:

- Uso de isosorbídeo nitratos para tratamento de doenças cardíacas e vasculares.
- Usado na composição de produtos farmacêuticos e cosméticos
- Engenharia biomédica
- Produção de resinas termofixas
- Aplicação em embalagens

O elevado preço dos 1,4:3,6 – dianidroexitóis quando comparados com produtos químicos derivados do petróleo provavelmente é uma das razões que impedia seu uso extensivo na produção de polímeros. Entretanto, sua produção industrial como monômeros, uma área em desenvolvimento, esta tornando seus preços mais atrativos.

O diol derivado de açúcares produzido⁶ e comercializado¹³ em maiores quantidades é o isosorbídeo. O isosorbídeo, derivado da glicose via sorbitol, tem como principal origem o amido e a celulose¹⁴. Atualmente, muitos investimentos vêm sendo realizados com a finalidade de se otimizar e tornar mais viável comercialmente a produção de sorbitol, sorbitan e isosorbídeo. Esquema 3 nos mostra a produção de isosorbídeo através de diferentes fontes de biomassa.

¹² Sadler, J. M.; Toulan, F. R.; Nguyen, A. T. *Carbohydrate Polymers* **2014**, 100, 97-106.

¹³ Galbis, J. A. *Sugars as monomers*. Elsevier. 2008. P. 89-114.

¹⁴ Menegassi de almeida, R.; Li, J.; Nederlof, C.; O'Connor, P.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *ChemSusChem*. **2010**, 3, 325-328.

Esquema 3 – Conversão de bioassa em isosorbídeo.

A incorporação de isosorbídeo à cadeia polimérica de poliésteres tem provado ser uma abordagem interessante para obter produtos com melhores propriedades. O isosorbídeo, por ser um diol sustentável, com temperatura de fusão de 61-62 °C e estabilidade térmica acima de 270 °C^{Error! Bookmark not defined.}, não racemizando ou decompondo-se quando aquecidos por poucos minutos acima de 350 °C permite a produção de polímeros de elevada estabilidade e propriedades diferenciadas. A inclusão de pequenas quantidades de isosorbídeo em poliésteres aromáticos, por exemplo, resultam em polímeros com temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica ainda maiores, ampliando o potencial de novas aplicações desses materiais^{15,16}. Os polímeros baseados em dianidroexitóis, em especial o isosorbídeo, mais sintetizados e aplicados são poliésteres, policarbonatos, poliéteres, poli(estercarbonato)s, poli(esteranidro)s, poliuretanos e poli(esteramida)s¹³.

1.3. Poli(ácido láctico)

O ácido láctico, 2-hidroxipropanóico, é o hidroxí ácido que possui um átomo de carbono assimétrico mais simples, existindo em duas configurações opticamente ativas: L(+), de configuração S, **4**, e D(-), de configuração R, **5**. O isômero L(+) é uma substância naturalmente produzida em humanos e outros mamíferos, enquanto ambos os isômeros, L(+) e D(-), são produzidos em sistemas bacterianos. O produto sintético é uma mistura racêmica e o produto da fermentação de carboidratos é o enantiômero D ou L, dependendo do lactobacilo utilizado¹⁷.

Figura 3 – Enantiômeros S (4) e R (5) do ácido láctico.

¹⁵ Kricheldorf, H. R. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, C37, 599-631

¹⁶ Kricheldorf, H. R. Behnken, G.; Sell, M. *J. Macromol. Sci., PartA: Pure Appl. Chem.* **2007**, 44, 679-684.

¹⁷ Chahal, S.P. Lactic Acid. In: Elvers, B.; Hawkins, S.; Schulz, G. (Eds.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5.ed. New York: VCH, 1985. p. 97-106.

O ácido láctico pode passar por um processo de polimerização por condensação, gerando o poli(ácido láctico)(PLA), um poliéster alifático. Poli(ácido láctico) de baixa massa molar ou oligo (ácido láctico), de 1.000 a 5.000 g.mol⁻¹, são muito utilizados para a produção do dímero cíclico do ácido láctico, o 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, mais conhecido como lactídeo.

O lactídeo, produzido pela despolimerização à pressão reduzida e sob aquecimento do PLA de baixa massa molar, existe sobre a forma de três diastereoisômeros: L(-), de configuração S,S, **6**, D(+), de configuração R,R, **7**, e D,L, ou meso-lactídeo, de configuração R,S, **8**, com temperaturas de fusão cristalina de 97, 97, 52°C, respectivamente (Figura 4). Além disso, a combinação de D com L lactídeo gera um racemato sólido, denominado rac-lactídeo, com temperatura de fusão de 126-127°C^{18,19,20}.

Figura 4 – Diastereoisômeros de lactídeo.

O PLA pertence à família de poliésteres alifáticos sintetizados através de α -hidroxi ácidos, considerados biodegradáveis e compostáveis. O PLA é um polímero termoplástico de alta resistência à tração, produzido a partir de fontes renováveis e muito utilizado em seguimentos de embalagens e de dispositivos médicos biocompatíveis e bioabsorvíveis. É facilmente moldado em equipamentos padrões para plásticos, sendo transformado em filmes ou fibras²¹. É um dos poucos polímeros em que a estrutura estereoquímica é facilmente modificada, controlada apenas através da proporção entre os

¹⁸ Chabot, F.; Vert, M.; Chapelle, S.; Granger, P. *Polymer* **1983**, 24, 53-59.

¹⁹ Zell, M. T.; Padden, B. E.; Paterick, A. J.; Thakur, K. A. M.; Kean, R. T.; Hillmyer, M. A.; Munson, E. J. *Macromolecules* **202**, 35, 7700-7707.

²⁰ Lunt, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 59, 145-152.

²¹ Hartmann, M. H. (1998) in D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 367-411.

isômeros, L ou D, obtendo-se polímeros amorfos ou cristalinos de alta massa molar²² e degradáveis pelo simples processo de hidrólise da ligação éster, sem a necessidade do uso de enzimas para catalisar a hidrólise²⁰.

A síntese do PLA de alta massa molar pode ser feita por três rotas distintas de polimerização (Esquema 4). Na primeira rota, o ácido láctico é polimerizado por condensação, obtendo-se um polímero vítreo, de baixa massa molar, quebradiço, com pouca aplicação. Esse PLA de baixa massa molar é submetido à nova reação de polimerização, onde através do uso de agentes de extensão de cadeia se obtém o polímero de alto peso molecular. A baixa massa molar obtida nessa policondensação se deve a alta viscosidade do sistema, à presença de água, impurezas, baixa concentração de um dos grupos terminais reativos e a formação de anéis de seis membros de lactídeos. Na segunda rota sintética, PLA de alta massa molar ($M_w > 100.000$) é produzido a partir da reação de polimerização por abertura de anel do lactídeo. Este era o único método de produção de PLA de alto peso molecular puro até Mitsui Toatsy desenvolver um método de policondensação do ácido láctico através de uma desidratação azeotrópica em solventes apróticos, catalisada, em refluxo e pressão reduzida²³.

Esquema 4 – Rotas sintéticas para a produção de PLA de alta massa molar.

²² Conn, R. E.; Kolstad, J. J.; Borzelleca, J. F.; Dixler, D. S.; Filer, L. J.; LaDu, B. N.; Pariza, M. W. *Food Chemistry and Toxicology* **1995**, 33, 273–283.

²³ Enomoto, K.; Ajioka, M.; Yamaguchi, A. (1994) U.S. Patent 5,310,865

Dependendo do monômero utilizado para a produção do poli(ácido láctico), ácido láctico ou lactídeo, temos denominações mais específicas para o polímero obtido. Se o ácido láctico for utilizado como monômero, poli(ácido L-láctico), PLLA, poli(ácido D-láctico), PDLA, e poli(ácido D,L-láctico), PDLLA são obtidos, respectivamente, a partir de ácido L-láctico, ácido D-láctico e uma mistura racêmica de ácido D e L-láctico, enquanto que , poli(L-lactídeo), PLLA, poli(D-lactídeo), PDLA, e poli(D,L-lactídeo), PDLLA são obtidos, respectivamente, a partir de L-lactídeo, D-lactídeo e D,L-lactídeo. Poli (L-lactídeo) e poli(D-lactídeo) são levógiro (-) e dextrógiro (+), respectivamente, de acordo com o sentido de rotação da luz plano-polarizada²⁴.

1.4. Polimerização via catálise química

A catálise química vem sendo amplamente investigada em processos de polimerização de poliésteres. Em geral, as sínteses são comercialmente produzidas através de policondensação de diácidos alifáticos e dióis em condições extremas, com temperaturas elevadas e pressões altamente reduzidas²⁵. Preocupações ambientais vêm incentivando a busca de alternativas para a síntese de poliésteres sobre condições brandas²⁶, onde o “sistema ideal de policondensação” foi definido por Takasu e colaboradores como: (1) baixa temperatura, (2) não utilização de solventes orgânicos, (3) economia de átomos, (4) não toxicidade de catalisadores após sua utilização e (5) uso de catalisadores recicláveis e reutilizáveis²⁷.

Em princípio, novos catalisadores ácidos de Lewis vêm sendo investigados como alternativas. Complexos de estanho, como o 2-etil-hexanoato de estanho II (SnOct₂), mais conhecido como octanoato de estanho, é o mais utilizado por ser um catalisador altamente eficiente e permitir conversão quase que completa, possuir baixo e por ser um aditivo permitido para alimentos e fármacos, aprovado pela agência norte-americana FDA,

²⁴ Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Hyon, S. H. *Macromolecules* **1987**, *20*, 904-906.

²⁵ Yamada, S.; Takasu, A. *Polymer Journal*, **2011**, *43*, 1003-1007.

²⁶ Tanaka, H.; Iwanaga, Y.; Wu, G.-C.; Sanui, K.; Kishimoto, Y.; Ogata, N. *Polymer Journal*, **1982**, *14*, 643-648.

²⁷ Takasu, A.; Iio, Y.; Oishi, Y.; Hirabayashi, T. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1048-1050.

equivalente à Agência Nacional de Vigilância Sanitária brasileira, ANVISA²⁸. Complexos metálicos de terras raras vêm sendo cada vez mais utilizados por serem tipicamente menos tóxicos e,²⁹ além de sua baixa toxicidade, esses catalisadores podem ser quantitativamente recuperados, reutilizados e são insensíveis a compostos próticos, podendo catalisar reações na presença de água, devido sua baixa constante de hidrólise.

[Sc(OTf)₃], [Sc(NTf₂)₃], [Y(OTf)₃], [Yb(OTf)₃], [La(OTf)₃], [Hf(OTf)₄], [Cu(OTf)₂] e (AgOTf) são alguns exemplos de catalisadores de ácido de Lewis frequentemente encontrados na literatura. Takasu²² reportou que [Sc(OTf)₃] e [Sc(NTf₂)₃] foram utilizados na policondensação de diácidos com dialcoóis alifáticos à temperatura ambiente^{21,30}. Policondensação direta à temperatura ambiente não apenas economizaria energia, mas também permitiria elevada quimiosseletividade e ampla variedade do uso de monômeros de diácidos e dióis com quiralidade, funcionalidade e atividade biológica²¹.

As sínteses de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis devem ser aperfeiçoadas por razões ambientais. O PLLA é apontado como um importante material para aplicações medicinais e farmacêuticas, sendo comercialmente sintetizado através polimerização por abertura de anel, um dos métodos mais utilizados na geração de copolímeros³¹ e demonstrada primeiramente por Carothers³². Embora a policondensação do ácido láctico seja considerado o melhor método para a síntese do PLLA, a policondensação de ácidos e alcoóis requer condições reacionais severas (>200 °C) sobre pressões extremamente baixas. Estudos apontam que o uso dos ácidos de Lewis [Sc(OTf)₃] e [Sc(NTf₂)₃] como catalisadores são eficientes não apenas para a policondensação de diácidos e dióis em condições brandas, mas também para a produção de PLLA³³.

²⁸ Kricheldorf, H. R.; Saunders, I. K.; Boettcher, C. *Polymer*, **1995**, 36, 1253-1259.

²⁹ Konishi, S.; Yokoi, T.; Ochiai, B.; Endo, T., *Polymer Bull.*, **2010**, 64, 435-443.

³⁰ Takasu, A.; Oishi, Y.; Iio, Y.; Inai, Y.; Hirabayashi, T. *Macromolecules*, **2003**, 36, 1772-1774.

³¹ Saffer, E. M.; Tew, G. N.; Bhatia, S. R. *Current Medicinal Chemistry* **2011**, 18, 5676-5686.

³² Carothers, W. H.; Dorough, G. L.; Natta, F. J. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 761-772.

³³ Takasu, A.; Narukawa, Y.; Hirabayashi, T., *Journal of Polymer Science* **2006**, 44, 5247-5253.

2. Objetivos

O desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis e derivados de fontes naturais vem sendo o foco do grupo nos últimos anos. Este projeto tem como objetivos (i) a síntese e caracterização de uma família de poliésteres biodegradáveis e bioabsorvíveis derivados da condensação do isosorbídeo com diácidos alifáticos (glutárico, adípico, subárico, sebáico, azeláico e dodecanodióico); (ii) copolimerização destes via transesterificação com L-lactídeo. O estudo sistemático desta classe de copolímeros visa à seleção de um sistema polimérico inédito de propriedades controladas.

Tendo em vista a grande dificuldade de se obter polímeros de alta massa molar, o presente projeto apresenta como desafio o uso de ácidos de Lewis alternativos como catalisadores químicos.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Clorofórmio, acetato de etila e tolueno (Synth) foram secos e previamente destilados.

Metanol e etanol anidro (Synth) foram utilizados conforme recebidos na purificação dos polímeros e na síntese dos diésteres.

Pentóxido de fósforo (Sigma Aldrich e Vetec) e cloreto de cálcio anidro (Synth), foram utilizados para secar e purificar os solventes.

Glutarato, adipato, azelato e sebacato de dietila, os ácidos subéricos e dodecanóico, os catalisadores 2-etil-hexanoato de estanho II (SnOct_2), triflato de ítrio [$\text{Y}(\text{OTf})_3$] e de itérbio [$\text{Yb}(\text{OTf})_3$] (Sigma Aldrich) foram utilizados nas polimerizações conforme recebidos.

O isosorbídeo (Sigma Aldrich) foi previamente recristalizado de acetato de etila e seco antes de ser utilizado. Sua pureza foi determinada por cromatografia gasosa.

As peneiras moleculares de 4Å (Sigma Aldrich) foram previamente ativadas a 300°C por 6 horas.

A caracterização e determinação de pureza dos monômeros sintetizados foram realizadas por ressonância magnética de ^1H (Central Analítica IQ-USP) e cromatografia gasosa (Laboratório Helena Ferraz- IQ USP), respectivamente.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação e purificação de solventes e monômeros

3.2.1.1. Purificação de acetato de etila e clorofórmio

O acetato de etila e clorofórmio foram pré-secos em CaCl_2 , aquecidos sob refluxo e duplamente destilados na presença de P_2O_5 e guardados sob peneira molecular de 4Å.

3.2.1.2. Purificação do Isosorbídeo

O isosorbídeo foi purificado por recristalização em acetato de etila previamente tratado, seco em dessecador sob vácuo contendo pentóxido de fósforo até massa constante. A verificação da pureza do material obtido foi feita através de cromatografia gasosa (pureza > 99,8%).

3.2.1.3. Síntese dos ésteres de ácidos dicarboxílicos

Os ésteres dos ácidos dicarboxílicos foram sintetizados conforme procedimento descrito por Naves³⁴. 10g ácido dicarboxílico (subérico – 57,4 mmol, dodecanóico – 49,5mmol) e 40 mL de etanol anidro foram adicionados a um balão de fundo redondo de duas bocas. A mistura foi aquecida, mantendo-se sob refluxo até completa dissolução do ácido. Em seguida, ácido sulfúrico (4 mL, 74,7 mmol) e tolueno (20 mL) foram adicionados e a mistura foi mantida sob refluxo por mais 30 min. Ao fim da reação, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e neutralizada (pH=7) com solução saturada de NaHCO₃. A reação foi extraída com tolueno (3x30 mL), as fases orgânicas foram reunidas e secas com sulfato de magnésio anidro. O solvente foi removido à pressão reduzida.

Os produtos foram purificados por destilação a vácuo, sua estrutura foi confirmada por ressonância magnética nuclear de ¹H e sua pureza foi determinada por cromatografia gasosa.

Rendimento: 83 % Dietil suberato (11,0 g – 47,7 mmol)

79 % Dietil dodecanodioato (11,2 g – 39,1 mmol)

3.2.2. Polimerização em massa sob pressão reduzida (Diéster + Isosorbídeo)

Com o objetivo de reduzir o número de experimentos necessários para encontrar a região que permitisse a obtenção de polímeros de elevada massa molar, um planejamento fatorial dois níveis para três variáveis independentes (2³) foi realizado.

³⁴ Naves, A. F.; Fernandes, H. T. C.; Immich, A. P. S.; Catalani, L. H.; *J. Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 3881-3891.

Em um planejamento fatorial, primeiramente, deve-se definir as variáveis a serem estudadas e a resposta de interesse. Há dois tipos de variáveis: independentes e dependentes. As variáveis independentes são os fatores a serem estudados e as dependentes as repostas obtidas. As variáveis escolhidas foram a concentração de catalisador, temperatura e tempo reacional (Tabela 1) e a resposta de interesse é o valor de M_w .

Uma vez determinado as variáveis e a resposta de interesse, deve-se definir os níveis de cada variável estudada. Um planejamento de dois níveis é o mais simples. Os níveis a serem estudados para cada variável são identificados como nível superior (+) e nível inferior (-). Sendo assim, pode-se determinar o número de experimentos a serem realizados através da simples expressão: 2^k , onde o 2 significa um planejamento de 2 níveis e o k é o número de variáveis independentes (fatores), gerando 2^3 experimentos para cada catalisador a ser testado.

Decidiu-se realizar um planejamento fatorial individual para cada catalisador devido a divergências experimentais causadas pela diferente reatividade entre eles. Tais divergências serão relatadas nos itens 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3, ao longo da discussão sobre os resultados dos ensaios realizados. Glutarato de dietila e isosorbídeo foram utilizados como monômeros de otimização e o tratamento estatístico foi realizado através do programa Minitab®, baseado na análise de variância (ANOVA).

Tabela 1 –Planejamento fatorial 2^3 para otimização da melhor condição reacional

Experimentos	Variáveis Limites	Temperatura (°C)	Tempo sob pressão reduzida	Catalisador (mol%)
1	-1, -1, -1	100	18	1,0
2	+1, -1, -1	160	18	1,0
3	-1, +1, -1	100	40	1,0
4	+1, +1, -1	160	40	1,0
5	-1, -1, +1	100	18	2,0
6	+1, -1, +1	160	18	2,0
7	-1, +1, +1	100	40	2,0
8	+1, +1, +1	160	40	2,0

Todos os experimentos foram realizados de acordo com o seguinte procedimento: Em um tubo de fundo redondo de 30 mL, adicionou-se 10 mmol de glutarato de dietila, 10 mmol de isosorbídeo e o catalisador a ser testado. O sistema de polimerização em massa foi mantido por 6 horas sob agitação magnética a 300 rpm a pressão ambiente para

formação de oligômeros. Em seguida, aplicou-se vácuo, mantendo o sistema sob pressão reduzida de 1 mmHg pelo tempo determinado previamente. A quantidade de catalisador e a temperatura reacional também foram determinadas através do planejamento mostrado na Tabela 1.

Após o término do planejamento descrito acima, deu-se continuidade ao processo de otimização das polymerizações. Em uma segunda etapa, dependendo das respostas obtidas para cada catalisador e de observações experimentais, realizou-se uma investigação empírica na região da melhor condição ou uma varredura de temperatura.

3.2.3. Polimerização em massa sob pressão reduzida em uma etapa (Diéster + Isosorbídeo + L-Lactídeo)

Uma vez determinada a melhor condição reacional para cada catalisador utilizado, realizou-se a copolimerização dos diésteres alifáticos com isosorbídeo e lactídeo.

Inicialmente utilizaram-se as condições reacionais obtidas conforme descrito no item 3.2.2 e, a partir dos resultados obtidos, determinou-se empiricamente, baseado em observações experimentais, a melhor condição para o novo sistema polimérico. O diéster utilizado para a otimização desse sistema foi o adipato de dietila.

3.2.4. Purificação dos polímeros obtidos

Os materiais obtidos foram purificados por dissolução e precipitação, conforme descrito abaixo:

Após o tempo reacional, o material obtido ainda no tubo reacional, foi dissolvido em 6 mL de clorofórmio e, em seguida, adicionado gota a gota à um béquer contendo 70 mL de metanol sob agitação vigorosa. O polímero permanece de forma precipitada ao fundo do béquer e o sobrenadante foi então eliminado. Lavou-se o precipitado duas vezes com 20 mL de metanol e os materiais foram secos em dessecador sob vácuo por 24h.

3.2.5. Caracterização dos polímeros obtidos

3.2.5.1. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

As massas molares médias $\bar{M}_w$ e $\bar{M}_n$, bem como o índice de polidispersividade (IPD), a razão $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, foram determinadas por cromatografia por exclusão de tamanho, realizadas em um cromatógrafo Malvern modelo Viscotek 305 TDA, equipado com detector triplo (índice de refração com cela a 35°C, espalhamento de luz e viscosímetro), loop de 200 μ L, bomba VE 2001, com fluxo 1 mL por minuto. Foram utilizadas três colunas T6000m (General Mixed Org 300x8.0 mm, com limite de exclusão de $M_w = 20.000.000$, utilizando o poliestireno como padrão), com THF como fase móvel para a série de polímeros descrita no item 3.2.2. Já para a série de polímeros descrita no item 3.2.3, foi trocado o solvente, utilizando clorofórmio como fase móvel.

3.2.5.2. Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Para fins de determinação estrutural, as análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C foram realizadas em um equipamento Bruker DPX 300 MHz, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. As amostras foram dissolvidas em CDCl_3 (1 mL), que continha tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os deslocamentos químicos (δ) são dados em ppm.

3.2.5.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizados em um calorímetro TA Instruments, Modelo DSC-Q10, localizados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. O equipamento foi calibrado com padrão de Índio e as análises foram realizadas sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e varredura de -70°C a 200°C. A varredura foi feita da seguinte maneira: a amostra foi resfriada a -70°C e então, iniciou-se seu aquecimento a uma taxa de 10°C/min até 200°C, temperatura a qual foi mantida por 3 min. Em seguida, a amostra foi resfriada a uma taxa de 10°C/min a -70°C, temperatura a

qual foi mantida por 3 min e aquecida novamente a 200°C sob a mesma taxa de aquecimento. Os resultados foram tratados através do software TA Universal Analysis.

3.2.5.4. Análise termogravimétrica (TG)

Os ensaios termogravimétricos (TG) foram realizados em um calorímetro TA Instruments, Modelo TGA-Q500, localizados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. As amostras foram aquecidas de 25°C a 700°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Os resultados foram tratados através do software TA Universal Analysis.

3.2.5.5. Espectrometria de massas de dessorção-ionização a laser assistida por matriz com analisador de tempo de voo (MALDI-TOFMS)

Os ensaios de espectrometria de massas de dessorção-ionização a laser assistida por matriz com analisador de tempo de voo (MALDI-TOFMS) foram realizados no espectrômetro de massas MALDi Ultraflex extreme Bruker Daltonics, analisador TOF e analisador MS/MS (modo refletor) localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

O MALDI-TOFMS foi utilizado para obter informações estruturais dos materiais sintetizados. Os espectros de massa são dados em termos da intensidade dos picos em função da razão entre a carga e a massa (m/z) dos fragmentos dos produtos obtidos. O software Polytool foi utilizado como ferramenta para identificar os padrões dos fragmentos dos polímeros.

As amostras foram preparadas em soluções de concentração 10 mg/mL, utilizando dithranol (10 mg/mL) como matriz e NaI (5 mg/mL) como sal ionizante. Em todas as soluções foi utilizado como solvente uma proporção de 1:1 - THF/ CHCl_3 .

Os valores de m/z calculados para os poliésteres sintetizados foram obtidos através da equação genérica abaixo (Equação 1).

$$\text{Diést. } x + 128,05 y + 72,02 z + \text{EG} + \text{CS} \quad (\text{Equação 1})$$

onde “Diést.”, 128,05 e 72,02 correspondem, respectivamente, às massas molares relativas dos monômeros derivados de diésteres utilizados na preparação dos materiais, do monômero derivado do isosorbídeo e de unidades de ácido L-láctico distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica, enquanto que x, y e z, corresponde às frações molares dos mesmos, lembrando que z sempre será um número par por ser derivado de um dímero de ácido láctico, L-lactídeo. EG representa os grupos terminais possíveis, sendo eles o grupo etóxi ($MM = 45,03 \text{ g.mol}^{-1}$), etila ($MM = 29,04 \text{ g.mol}^{-1}$), hidroxila ($MM = 17 \text{ g.mol}^{-1}$), H ($MM = 1,01 \text{ g.mol}^{-1}$) e NaO ($MM = 38,98 \text{ g.mol}^{-1}$). CS representa os espécimes carregados, sendo eles o H^+ ($MM = 1,01 \text{ g.mol}^{-1}$) e uma ou duas unidades de Na ($MM = 23$ e 46 g.mol^{-1} , respectivamente).

3.2.5.6. Espectroscopia no infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Perkim Elmer, Modelo Frontier, com faixa de operação entre $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. O equipamento localiza-se na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

4. Resultados e Discussão

Atualmente dois termos são usados para classificar polímeros quanto ao seu modo de preparação: polímeros de condensação e polímeros de adição. A policondensação tem como característica a reação de monômeros polifuncionais que eliminam uma molécula como subproduto. Como objetivo, esse trabalho apresenta a aplicação de catalisadores de alta eficiência em reações de policondensação de diésteres alifático lineares, cuja cadeia carbônica varia de 5 a 12 carbonos, com isosorbídeo, bem como a copolimerização destes com lactídeo através de reação por abertura de anel.

Com o objetivo de otimizar o processo de polimerização e conseguir poliésteres de alta massa molar, foi realizado uma série de experimentos variando tempo reacional, temperatura e quantidade de catalisador. O presente trabalho foi dividido em duas frentes: (i) policondensação de diésteres alifáticos + isosorbídeo e (ii) policondensação de diésteres alifáticos + isosorbídeo + L-lactídeo. Em ambas as frentes de trabalho, foram utilizadas três catalisadores, sendo dois deles nunca antes testados para esse tipo de sistema.

4.1. Policondensação de diésteres alifáticos + IS

As sínteses dos poliésteres nessa etapa seguiram o procedimento descrito no item 3.2.2. O glutarato de dietila foi o diéster alifático escolhido para a otimização das reações de policondensação com isosorbídeo (Esquema 5). Foram testados três catalisadores: o 2-etil-hexanoato de estanho II (SnOct_2), triflato de itérbio ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$) e triflato de ítrio ($\text{Y}(\text{OTf})_3$).

Esquema 5 – Obtenção do poli(glutarato de isosorbila) via catalise química.

4.1.1. Policondensação para o catalisador SnOct_2

Os resultados (valor de M_w) dos experimentos realizados para o 2-etil-hexanoato de estanho II (SnOct_2) encontram-se abaixo (Tabela 2).

Tabela 2 – Valores de M_w para os polímeros sintetizados com SnOct_2 .

Ensaio	Respostas das replicatas (M_w)		Médias
1	NOP	NOP	NOP
2	3300	3300	3300
3	NOP	NOP	NOP
4	3900	4400	4150
5	NOP	NOP	NOP
6	3900	3600	3750
7	NOP	NOP	NOP
8	5500	4500	5000

*As condições reacionais foram estabelecidas no planejamento fatorial da Tabela 1. Condições: Temperatura: 100 – 160°C; tempo a 1 mmHg: 18 – 40h, quantidade de catalisador: 1-2mol%.

** NOP: Não se observou produto

A Tabela 2 nos diz que a massa molar dos polímeros obtidos varia muito pouco com a mudança das variáveis quando se compara com valores possíveis. Entretanto, com

o objetivo de saber quais variáveis possuem maior influência na obtenção de altos valores de M_w , com o auxílio do programa Minitab®, analisou-se a significância das variáveis (Temperatura, tempo reacional e quantidade de catalisador) e de suas interações. O cálculo foi realizado verificando o valor crítico t para 95% de confiabilidade (“limite aceitável” de erro), valor este que determina se a variável tem significância no sistema testado. O resultado foi expresso através de um diagrama de Pareto (Figura 5).

Figura 5 – Significância das variáveis estudadas na preparação de poliésteres com SnOct_2 .

O valor crítico t para 95% de confiabilidade é expresso no diagrama pelo valor de 2,31, ou seja, acima desse valor conseguimos identificar as variáveis que possuem significância estatística. A temperatura se mostrou o fator de maior significância, enquanto que a quantidade de catalisador não apresentou significância para o sistema em questão. O tempo reacional, bem como suas interações com a temperatura, é importante para o sistema, apesar de apresentarem um valor de significância mais baixo que a temperatura. Todas as interações com a quantidade de catalisador apresentam valores abaixo do valor crítico t , nos levando a conclusão que sua variação não leva a polímeros com massa molares muito mais altas, podendo realizar as reações de policondensação com baixa quantidade de catalisador, economizando nesse reagente.

Com o objetivo de ter uma análise mais visual e facilitar a conclusão do que se deseja avaliar, foram traçados gráficos de superfície (Figuras 6, 7 e 8). Os gráficos apresentam os seguintes eixos e escalas: o eixo Z ficou definido como o valor de M_w , enquanto que nos eixos X e Y encontram-se, de forma alternada, as seguintes variáveis:

temperatura, tempo reacional e quantidade de catalisador, todos em escalas normalizadas entre 0-1.

Um ponto interessante do Planejamento Estatístico é a flexibilidade de se representar os gráficos em 3 dimensões e correlacionar as variáveis. Por exemplo, nas Figuras 6 e 7, pode-se visualizar o comportamento de M_w , observando a influência da temperatura com as variáveis tempo e quantidade de catalisador e, na Figura 8, a influência do tempo reacional na quantidade de catalisador utilizada.

Figura 6 - Análise da interação entre tempo reacional e temperatura.

Figura 7 - Análise da interação entre quantidade de catalisador e temperatura.

Figura 8 - Análise da interação entre quantidade de catalisador e tempo reacional.

A análise desses gráficos mostra que, em altas temperaturas, as variáveis tempo reacional e quantidade de catalisador não possuem muita influência no valor de M_w , apesar de revelar uma tendência para tempos reacionais mais altos. Já na Figura 11, observa-se que o tempo reacional e a quantidade de catalisador estão diretamente correlacionados, obtendo-se polímeros com maiores massas molares para tempos mais longos e maiores quantidades de catalisador.

Também pode-se observar que em baixas temperaturas não há polimerização. A não formação de polímeros não gera a resposta estatística desejada referente a essa variável, pois há dados apenas em um dos extremos que a reação foi submetida. Por conta disso, pode-se ver nos gráficos de superfície e no Diagrama de Pareto a maior significância da temperatura e a tendência de que esse sistema polimérico funciona apenas em temperaturas elevadas.

Sabendo da tendência que as variáveis seguem, realizou-se uma investigação em torno da melhor condição obtida, o ensaio 8 da Tabela 2. Esses novos experimentos foram realizados com o objetivo de verificar se a tendência observada teria continuidade ou se haveria alguma mudança em seu comportamento (Figura 9, Tabela 3). Nesses experimentos, fixou-se a temperatura em 160°C , não havendo possibilidade de um estudo em temperaturas mais altas devido a volatilização dos monômeros/oligômeros presentes ao acionar o vácuo.

Figura 9 – Planejamento em torno da melhor condição obtida.

Tabela 3 – Planejamento em torno da melhor condição obtida para o SnOct₂ e valores de M_w obtidos.

Ensaio	Tempo (h)	Catalisador (mol%)	M _w
1	24	0,5	NOP
2	24	2,5	2.700
3	48	0,5	2.100
4	48	2,5	3.600
5*	40	2,0	5.500

*O ensaio 5 é a melhor condição obtida através dos ensaios da Tabela 2.

** NOP: Não se observou produto

*** Temperatura: 160°C sob pressão 1 mmHg.

Analisando-se os novos resultados, percebe-se que, ao diminuir ou aumentar a quantidade do catalisador utilizado ou o tempo reacional, o valor de M_w diminui, nos levando a concluir que, para esse catalisador, a melhor condição de polimerização é a encontrada no ensaio 8 da Tabela 2.

Determinada uma vez a melhor condição, obtiveram-se os materiais para os demais diésteres alifáticos (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores de massas molares para os polímeros sintetizados com SnOct₂ na melhor condição reacional encontrada.

Monômero	M _w	M _n	IPD	Rendimento (%)
Glutarato de dietila	5.500	3.000	1.8	67,5

Adipato de dietila	7.300	5.100	1,4	66,7
Suberato de dietila	5.500	3.000	1,8	66,1
Azelato de dietila	5.800	1.500	3,8	67,3
Sebacato de dietila	5.900	4.000	1,5	65,2
Dodecanodioato de dietila	4.600	2.300	1,9	92,0

*As reações foram realizadas na condição determinada no ensaio 8 da Tabela 2: 40h a 1mmHg, 160°C e 2mol% de catalisador.

4.1.2. Policondensação para o catalisador $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

As respostas (valor de M_w) dos planejamentos experimentais realizados para o triflato de itérbio ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$) encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de M_w para os polímeros sintetizados com $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

Ensaio	Respostas das replicatas (M_w)		Médias
1	NOP	NOP	NOP
2	219.800	185.400	202.600
3	NOP	NOP	NOP
4	321.300	274.100	297.700
5	NOP	NOP	NOP
6	323.400	480.000	401.700
7	NOP	NOP	NOP
8	insolúvel	insolúvel	insolúvel

* As condições reacionais foram estabelecidas no planejamento fatorial da Tabela 1. Condições: 100 – 160°C; tempo a 1 mmHg: 18 – 40h, quantidade de catalisador: 1-2mol%.

** NOP: Não se observou produto

Os resultados para as reações de policondensação com o $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ surpreenderam devido ao elevado valor de M_w encontrado. O fato de ter sido encontrado polímeros insolúveis (ensaio 8, Tabela 5), nos abriu a mente para a possibilidade de ter-se obtido polímeros ramificados de alta massa molar, fato este que explicaria a insolubilidade dos materiais em todos os solventes testados (clorofórmio, THF e DMSO).

Assim como nas polimerizações com o SnOct_2 , observa-se também que a temperatura é a variável de maior relevância para o $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, não sendo observado a obtenção de polímeros em temperaturas baixas (Figuras 10, 11, 12 e 13).

Figura 10 - Significância das variáveis estudadas na preparação de poliésteres com $\text{Yb}(\text{OTf})_3$.

Figura 11 - Análise da interação entre tempo reacional e temperatura.

Figura 12 - Análise da interação entre quantidade de catalisador e temperatura.

Figura 13 - Análise da interação entre quantidade de catalisador e tempo reacional.

Diferente do catalisador de estanho, para o catalisador de itérbio a variação na quantidade de catalisador utilizada, bem como sua interação com temperatura, mostrou ser uma variável significativa. Espera-se que, ao aumentar a quantidade de catalisador e a temperatura, polímeros de maior massa molar serão obtidos. Entretanto, como o

aumento dessas variáveis acarretariam em polímeros insolúveis, além da hipótese de haver perda de monômeros ao se ligar o vácuo ao longo da reação na condição mais extrema testada, foi realizada uma varredura na temperatura reacional para a condição em que se obteve o polímero de maior massa molar, ou seja, nas condições do ensaio 8. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 – Valores de massas molares após varredura de temperatura nas condições do ensaio 8.

Ensaio	Temperatura (°C)	M _w	M _n	IPD
1	110	NOP	NOP	NOP
2	120	NOP	NOP	NOP
3	130	84.700	11.800	7,2
4	140	243.800	46.200	5,2
5	150	656.900	71.000	9,2

*Condições: 40h sob pressão reduzida, 2% catalisador.

** NOP: Não se observou produtos

Ao analisar a tabela 6, nota-se uma grande variação nos valores de M_w ao se modificar a temperatura em incrementos de 10°C, obtendo-se o maior valor de massa molar polimérica à 150°C (Ensaio 5, Tabela6).

Decidindo-se pelas condições do ensaio 5 da Tabela 6 como a melhor condição reacional para o catalisador em questão, realizou-se as policondensações com os demais diésteres alifáticos (Tabela 7).

Tabela 7 - Valores de massas molares para os polímeros sintetizados com Yb(OTf)₃ na melhor condição reacional encontrada.

Monômero	M _w	M _n	IPD	Rendimento (%)
Glutarato de dietila	658.600	68.100	9,6	76
Adipato de dietila	172.000	109.200	1,5	81,2
Suberato de dietila	261.200	182.600	1,4	79,1
Azelato de dietila	222.700	163.400	1,3	70,1
Sebacato de dietila	156.600	105.300	1,5	73,3
Dodecanodioato de dietila	144.000	79.100	1,8	76,1

*As reações foram realizadas na condição determinada no ensaio 5 da Tabela 6: 40h sob pressão reduzida, 150°C e 2% de catalisador.

4.1.3. Policondensação para o catalisador Y(OTf)₃

As respostas (valor de M_w) do planejamento experimental realizado para o triflato de ítrio (Y(OTf)₃) encontram-se abaixo (Tabela 8).

Tabela 8 - Valores de M_w para os polímeros sintetizados com Y(OTf)₃

Ensaio	Respostas das replicatas (M_w)		Média
1	NOP	NOP	NOP
2	31.100	39.500	35.300
3	NOP	NOP	NOP
4	95.300	65.400	80.350
5	NOP	NOP	NOP
6	376.600	409.200	392.900
7	NOP	NOP	NOP
8	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel

*Condições: Temperatura: 100 – 160°C; tempo a 1 mmHg: 18 – 40h sob pressão reduzida, quantidade de catalisador: 1-2mol%. As condições reacionais foram estabelecidas no planejamento fatorial da Tabela 1.

** NOP: Não se observou produto

Os resultados da tabela acima nos mostra que o catalisador de ítrio segue a mesma tendência que o de estanho e o de itérbio, tendo a temperatura como variável de maior impacto sobre os valores de M_w . Assim como o Yb(OTf)₃, o Y(OTf)₃ também apresentou polímeros insolúveis para a condição do ensaio 8. Ao comparar os ensaios 6 e 8, os quais apresentam como diferença apenas o tempo reacional sob pressão reduzida, observa-se que a insolubilidade dos materiais ocorre a partir de um certo tempo.

Figura 14 - Significância das variáveis estudadas na preparação de poliésteres com $Y(OTf)_3$.

Figura 15 - Análise da interação entre tempo reacional e temperatura.

Figura 16 - Análise da interação entre quantidade de catalisador e temperatura.

Figura 17 - Análise da interação entre quantidade de catalisador e tempo reacional.

Com a finalidade de se determinar a condição em que se teria o maior valor de M_w , sabendo que para esse catalisador todas as variáveis se mostraram significativas estatisticamente, tanto o aumento na temperatura quanto na quantidade de catalisador levariam a polímeros insolúveis e que a diminuição dessas variáveis afetaria drasticamente a massa molar dos polímeros, realizou-se experimentos com tempos intermediários de polimerização sob pressão reduzida, isto é, entre 18 e 40h. Ensaio

foram realizados com tempo de 26h. Os resultados para a duplicata realizada encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores de massas molares após variação no tempo reacional do processo de policondensação para o Y(OTf)₃

Ensaio	Tempo (h)	Respostas das replicatas (M _w)		Média
6	18	376.600	409.200	392.900
8	40	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
9	26	525.300	423.100	474.200

*Condições: Temperatura: 160°C; quantidade de catalisador: 2mol%.

** Tempo reacional a 1 mmHg.

Os valores de M_w obtidos na condição experimental apresentada acima foram satisfatórios, adotando-se essa condição como sendo a ideal. Entretanto, quando realizada a policondensação para os demais diésteres alifáticos, não foi observado a obtenção de alguns materiais. Nesses casos, decidiu-se aumentar o tempo reacional com o objetivo de se ter uma polimerização mais eficiente, adotando-se a condição do ensaio 8. Os resultados encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de massa molar para os polímeros sintetizados com Y(OTf)₃ na melhor condição reacional encontrada.

Monômero	Tempo (h)	M _w	M _n	IPD	Rendimento (%)
Glutarato de dietila	26	525.300	20.800	25,3	72
Adipato de dietila	40	224.900	106.400	2,1	56,2
Suberato de dietila	40	91.200	27.500	3,3	65,1
Azelato de dietila	40	77.200	17.900	4,3	70,2
Sebacato de dietila	40	76.700	20.900	3,7	67,2
Dodecanodioato de dietila	26	54.000	4.000	13,5	87,3

*Condições: 2% catalisador, 160°C.

** Tempo reacional a 1 mmHg.

4.1.4. Comparação da eficiência dos três catalisadores para o sistema de homopolímeros

Comparando os resultados de M_w obtidos para os três catalisadores testados, observa-se que para o SnOct_2 foi possível a obtenção apenas de polímeros de baixa massa molar enquanto que, para os catalisadores $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ e $\text{Y}(\text{OTf})_3$, obteve-se polímeros de massas molares muito altas.

Observou-se também que, para $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ e $\text{Y}(\text{OTf})_3$, há uma tendência na diminuição dos valores do grau de polimerização (GPw) conforme aumenta-se o tamanho da cadeia alifática do diéster utilizado como monômero, com exceção para o poli(adipato de isosorbila) feito com o triflato de itérbio, que apresentou valor de GPw mais baixo que o poli(suberato e azelato de isosorbila). Já para o SnOct_2 , essa tendência não é observada, apresentando valores de GPw muito parecidos independente do diéster utilizado (Figura 18, Tabela 11)

Figura 18 – Grau de Polimerização.

Tabela 11 - Grau de Polimerização

Monômero	SnOct_2	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	$\text{Y}(\text{OTf})_3$
Glutarato de dietila	23	2722	2171
Adipato de dietila	28	672	879
Suberato de dietila	19	920	321
Azelato de dietila	19	747	259
Sebacato de dietila	19	502	246
Dodecanodioato de dietila	13	423	159

4.1.5. Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A Tabela 12 mostra os valores de M_w , M_n e IPD para os materiais obtidos com a utilização dos catalisadores SnOct_2 , $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ e $\text{Y}(\text{OTf})_3$. Os valores de IPD altos para alguns casos demonstram uma distribuição de M_w pouco regular, ou seja, com poucas cadeias de polímeros de alta massa molar e muitas com valores de M_w mais baixos.

Tabela 12 – Valores de IPD para os poliésteres de isosorbila sintetizados com os catalisadores de estanho, itérbio e ítrio

Monômero	SnOct_2	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	$\text{Y}(\text{OTf})_3$
Glutarato de dietila	1,8	9,6	25,3
Adipato de dietila	1,4	1,5	2,1
Suberato de dietila	1,8	1,4	3,3
Azelato de dietila	3,8	1,3	4,3
Sebacato de dietila	1,5	1,5	3,7
Dodecanodioato de dietila	1,9	1,8	13,5

Os altos valores de M_w , juntamente com os altos valores de índice de polidispersidade para alguns materiais, como o poli(glutarato de isosorbila) sintetizado com os catalisadores de itérbio e ítrio, levantaram a hipótese de possíveis ramificações nas cadeias dos polímeros. Segundo Kulicke e Clasen.³⁵, ao construir um gráfico $\log(\eta) \times \log(M_w)$, é possível verificar através da inclinação das curvas se há ou não ramificações em um material quando comparado com um material linear semelhante já conhecido.

Com a finalidade de minimizar as variáveis na análise, todos os testes foram realizados nas mesmas condições: solvente, temperatura do equipamento e concentração das soluções.

Para sistemas de polímeros com alto M_w , onde um polímero no mesmo solvente, pode apresentar grande variação de viscosidade intrínseca $[\eta]$, dependendo de sua massa

³⁵ KULICKE, W.M.; CLASEN, C.. The intrinsic viscosity. *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes*. Berlin: Springer, 2004. P. 41-48.

molar, observa-se um aumento linear da viscosidade intrínseca conforme a massa molar do polímero aumenta. O aumento de $[\eta]$ se deve às interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, onde a partir de um momento, as cadeias do polímero se tornam tão extensas que as interações intermoleculares levam a um incremento adicional da viscosidade intrínseca, havendo um desvio na linearidade. Esse desvio na linearidade da viscosidade intrínseca conforme aumento de M_w pode ser calculado através da equação de Schulz-Blaschke:

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + K_{\text{SB}} \cdot [\eta] \cdot \eta_s,$$

η_{red} é a viscosidade reduzida, η_{sp} a viscosidade específica e K_{SB} a constante de Huggins. Sendo assim, a linearidade e seus desvios no gráfico de $\log(\eta) \times \log(M_w)$, é resultado do aumento de interações intermoleculares por conta do aumento da massa molar do polímero.

Polímeros de mesma massa molar apresentam diferentes viscosidades intrínsecas quando se é comparado estruturas lineares e ramificadas. Apesar da composição química ser a mesma, polímeros ramificados apresentam maior densidade em solução quando comparados com polímeros lineares e, portanto, menor viscosidade intrínseca. Cada ramificação presente nos polímeros ramificados pode ser interpretada como “sítios” que dificultam as interações polímero-solvente e polímero-polímero, tendo menor expansão quando em solução e, conseqüentemente, menor valor de η . Quanto maior o grau de ramificação do polímero, menor será o valor de sua $[\eta]$.

Diferentes tipos de ramificações apresentam diferentes impactos no valor da viscosidade intrínseca. Ramificações de cadeias curtas (Figura 19-a) influenciam propriedades de corpos sólidos, enquanto que ramificações de cadeias longas (Figura 19-b) influenciam a viscosidade intrínseca. Ramificações de estrutura estrela (Figura 19-c) comportam-se como polímeros lineares, apresentando um aumento linear de sua viscosidade intrínseca, conforme aumento de sua massa molar. Isso se deve ao fato das ramificações, quando apresentam alta massa molar, se comportarem em solução como polímeros lineares independentes. Entretanto, o fato desses “polímeros lineares independentes” estarem conectados em um ponto pela estrutura estrela, faz com que suas cadeias estejam muito próximas, aumentando sua densidade. A maior densidade dessa estrutura faz com que sua viscosidade intrínseca seja menor quando comparada com uma estrutura linear de mesma massa molar. Polímeros altamente ramificados (estrutura dendrímica, Figura 19-d) apresentam grande decréscimo em sua viscosidade intrínseca.

Figura 19 – Estruturas de polímeros ramificados.

Assumindo que os poliésteres feitos com catalisador de estanho são lineares, foi comparado o gráfico de $\log([\eta]) \times \log(M_w)$ desses materiais com os preparados com os demais catalisadores. De um modo geral, pode-se observar uma menor viscosidade intrínseca para os poliésteres sintetizados com $Yb(OTf)_3$ e $Y(OTf)_3$, comprovando assim, a existência de ramificações nesses polímeros.

Figura 20 – Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$ para o poli(glutarato de isosorbila).

Figura 21 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$ para o poli(adipato de isosorbila).

Figura 22 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$ para o poli(sebacato de isosorbila).

Figura 23 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$ para o poli(azelato de isosorbila).

Figura 24 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$ para o poli(sebacato de isosorbila).

Figura 25 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$ para o poli(dodecanodioato de isosorbila).

4.1.5.1. Proposta de mecanismo reacional

Como visto do item 4.1.5, foi possível verificar a existência de ramificações nos poliésteres preparados com os catalisadores de itérbio e ítrio. Abaixo seguem as propostas de mecanismos para a síntese dos poliésteres (Esquema 6), bem como a proposta de mecanismo de ramificações (Esquema 7).

No Esquema 5, é proposto a abertura de anel do isosorbídeo através de um ataque nucleofílico por uma hidroxila. A hidroxila responsável pelo ataque pode ser proveniente de uma cadeia terminal de oligômeros/ polímeros, de isosorbídeo residual ou mesmo de traços de etanol provenientes da policondensação. Uma vez que o ataque nucleofílico ocorre, uma hidroxila primária é gerada, a qual pode reagir novamente, através do mesmo mecanismo, com o anel de isosorbídeo de outra cadeia polimérica gerando um crosslink. O crosslink proposto varia em sua frequência de acordo com o tempo reacional, onde foi observado que em tempos muito longos, obteve-se materiais insolúveis.

Esquema 5 - Obtenção do poli(glutarato de isorbila) via catalise química.

Esquema 6 - Mecanismo de policondensação para o poli(glutarato de isorbila) catalisado com $\text{Yb}(\text{OTf})_3$.

Esquema 7 - Ramificação do poli(glutarato de isorbila).

4.1.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise de DSC (Figuras 26, 27 e 28) mostra que, para todos os catalisadores utilizados nas policondensações, a temperatura de transição vítrea (T_g) diminui conforme se aumenta o número de metilenos na cadeia carbônica correspondente ao monômero do diéster. Essa tendência é observada tanto para os materiais obtidos através do SnOct_2 , que apresentam valores de M_w muito próximos, quanto para os materiais obtidos através do $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ e $\text{Y}(\text{OTf})_3$, que apresentam grande variação nos valores de M_w conforme se aumenta a cadeia apolar do polímero. A única exceção observada, é o poli(adipato de isosorbila) sintetizado com $\text{Y}(\text{OTf})_3$, que apresenta T_g um pouco maior que o poli(glutarato de isosorbila). Fato este, também observado por Okada e colaboradores (Okada, 1996).

Figura 26 - Curvas de DSC dos materiais obtidos com SnOct_2 .

Figura 27 - Curvas de DSC dos materiais obtidos com $\text{Yb}(\text{OTf})_3$.

Figura 28 - Curvas de DSC dos materiais obtidos com $\text{Y}(\text{OTf})_3$.

Comparando o mesmo poliéster obtido pelos três catalisadores (Tabela 13), observa-se que apesar do valor das massas molares dos polímeros obtidos com os triflatos de itérbio e ítrio serem muito superiores às massas molares dos polímeros obtidos com o catalisador de estanho, o valor de suas transições vítreas são menores. Esses resultados contrariam a literatura, onde se espera que polímeros de M_w mais altos, apresentem maiores valores de T_g ³⁶. O mesmo é observado quando se compara o poli(azelato de isosorbila) e o poli(sebacato de isosorbila) sintetizados pelos triflatos de ítrio e itérbio. Os polímeros preparados pelo $Yb(OTf)_3$ apresentam maior M_w , porém menor T_g que os polímeros preparados pelo $Y(OTf)_3$. Esses dados podem ser reflexo das possíveis ramificações existentes nesses materiais, os quais teriam como característica abaixar a T_g dos polímeros. Esses resultados vão de encontro aos gráficos de $\log([\eta]) \times \log(M_w)$ (item 4.1.5), onde pode-se observar um maior desvio na linearidade para os polímeros feitos com o catalisador de itérbio.

Tabela 12 – Temperatura de transição vítrea dos materiais obtidos.

Polímero	SnOct ₂		Yb(OTf) ₃		Y(OTf) ₃	
	M_w (Da)	T_g (°C)	M_w (Da)	T_g (°C)	M_w (Da)	T_g (°C)
Poli(glutarato de isosorbila)	5.500	35,8	658.600	25,9	525.400	23,0
Poli(adipato de isosorbila)	7.300	29,2	172.000	9,6	224.900	25,4
Poli(subetado de isosorbila)	5.500	-3,6	261.200	-8,0	91.200	-9,6
Poli(azelato de isosorbila)	5.800	-3,1	222.700	-15,6	77.200	-13,1
Poli(sebacato de isosorbila)	5.900	-7,2	156.600	-19,5	76.700	-20,0

Os diferentes comportamentos observados quando o tamanho da cadeia alifática do monômero ou o catalisador são alterados, revela grandes potenciais de novas aplicações para esses poliésteres.

A curva de DSC para o poli(dodecanodioato de isosorbila) segue abaixo. Como pode-se ver, as transições térmicas esperadas para esse tipo de material, como transição vítrea, não ficaram claras na análise, não sendo possível sua quantificação. A princípio, a hipótese de que o material estivesse sofrendo degradação ao longo da análise foi

³⁶ Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C.; **Caracterização de Polímeros**.1.ed.Rio de Janeiro: e-paper, 2001.

levantada. Com a finalidade de se obter uma curva de DSC clara, em que o polímero não sofresse degradação, diminuiu-se a temperatura máxima da rampa de aquecimento de 200°C para 170°C e os resultados obtidos foram os mesmos.

De acordo com a análise de TGA (item 4.1.7), a temperatura inicial de degradação do poli(dodecanodioato de isosorbila) é acima de 300°C, eliminando a hipótese de que o polímero estivesse sofrendo degradação ao longo da análise de DSC. Sendo assim, acredita-se que as curvas obtidas representam as transições do material, onde sua quantificação não foi possível.

Figura 29 - Curvas de DSC do Poli(dodecanodioato de isosorbila).

4.1.7. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (Tabela 14 e Figuras 30, 31 e 32) mostram alta resistência térmica dos poliésteres obtidos, com temperaturas de perda de massa superiores a 300°C. Essa alta resistência térmica é uma característica de polímeros derivados de isosorbídeo, como foi relatado por Kricheldorf ³⁷.

³⁷ Kricheldorf, H. R.; Gomourachvili, Z. *Macromolecules Chem. Phys.* **1997**, *10*, 3149.

Ao se comparar os resultados obtidos com a mesma série de poliésteres obtidos via catálise enzimática por Juais¹, pode-se observar que, em média, os materiais obtidos pelo SnOct₂ apresentam cerca de 60°C a 100°C a menos de resistência térmica. Uma possível explicação para essa observação seria um maior número de cadeias menores nos polímeros feitos através da catálise química quando comparados com os preparados via catálise enzimática.

Outro ponto a ser observado, é a tendência de menor resistência à temperatura quando se compara os polímeros obtidos pelos catalisadores de ítrbio e ítrio com os obtidos pelo catalisador de estanho. Esse fato pode estar correlacionado com as ramificações observadas para os polímeros sintetizados por esses catalisadores onde, com exceção do poli(azelato de isosorbila), quanto maior o desvio observado na linearidade do gráfico de $\log([\eta]) \times \log(M_w)$, ou seja, maior o grau de ramificação, menor é a resistência térmica do material. Sendo assim, pode-se supor que, conforme a temperatura em que o material é exposto aumenta, as cadeias das ramificações são rompidas, havendo a perda de massa precoce e a degradação do polímero.

Tabela 14 - Perda de massa dos materiais obtidos.

Polímero		10% de perda de massa			
		SnOct ₂	CAL-B*	Yb(OTf) ₃	Y(OTf) ₃
Poli(glutarato de isosorbila)	de	316	414	285	267
Poli(adipato de isosorbila)	de	290	426	286	280
Poli(suberato de isosorbila)	de	333	431	307	300
Poli(azelato de isosorbila)	de	348	x	287	292
Poli(sebacato de isosorbila)	de	360	427	307	299
Poli(dodecanodioato de isosorbila)		340	427	352	327

*Dados obtidos por Juais via catálise enzimática.

Figura 30 – Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo SnOct_2 .

Figura 31 - Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo Yb(OTf)_3 .

Figura 32 - Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo $Y(OTf)_3$.

4.1.8. Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Com o objetivo de determinar a estrutura das unidades repetitivas dos poliésteres produzidos nesse trabalho, foi realizada a análise de ressonância magnética nuclear de próton (1H) e carbono (^{13}C) dos polímeros e comparada com os dados obtidos por Juais¹ e Okada³⁸. Os espectros de RMN com seus respectivos deslocamentos e atribuições encontram-se abaixo.

Pode-se observar que pelos espectros de RMN, tanto de 1H como de ^{13}C , não foi possível detectar quaisquer sinais referentes às ramificações existentes nos polímeros. Uma possível explicação para isso é o baixo número de ramificações existentes nesses materiais, onde cada cadeia ramificada teria um elevado valor de M_w , obtendo materiais de alta massa molar. Esses dados vão de encontro com o elevado valor do IPD, mostrando que em alguns casos, obteve-se poucas cadeias de alto M_w (cadeias ramificadas) e muitas cadeias com valores mais baixos.

³⁸ Okada, M.; Okada, Y.; Aoi, K. Synthesis and Degradabilities of Polyesters from 1,4:3,6-Dianhydrohexitol and Aliphatic Dicarboxylic Acids. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **1995**, 33, 2813

4.1.9. Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de Espectrometria de massas de dessorção-ionização a laser assistida por matriz com analisador de tempo de voo (MALDI-TOFMS)

Como descrito no item 3.2.5.5, os ensaios de MALDI-TOFMS foram realizados com a finalidade de se obter informações estruturais dos poliésteres sintetizados. A relação m/z calculada através da Equação 1, permitiu a confirmação das estruturas determinadas através das análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono. Infelizmente com essa técnica, não foi possível a verificação de ramificações proposto anteriormente.

Na Tabela 15, encontra-se a comparação das massas moleculares ponderais médias (M_w) e os índices de polidispersidade (IPD) obtidos por MALDI-TOFMS e GPC para os três catalisadores. Nota-se que os valores de M_w são muito inferiores para os dados obtidos por MALDI-TOFMS, assim como os valores de IPD são muito mais próximos de 1,0. Esse fato pode ser explicado pela maior facilidade de dessorção das frações com massas moleculares médias mais baixas, quando comparadas com as frações com massas moleculares mais altas. Essa dessorção preferencial possibilitou a obtenção dos índices de IPD próximos a 1,0, mostrando grande precisão no tamanho das cadeias ionizadas³⁹. Por outro lado, este fato também implica que a análise estrutural obtida por MALDI-TOF é representativa de uma família de moléculas de baixa massa molar da mistura, e a extrapolação para a estrutura de toda a mistura deve ser feita com cautela.

Tabela 15 – Massas moleculares ponderais médias e índice de polidispersidade obtidos por GPC e MALDI-TOFMS.

³⁹ Montaudo, G.; Garozzo, D.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F. Molecular and Structural Characterization of Polydisperse Polymers and Copolymers by Combining MALDI-TOF Mass Spectrometry with GPC Fractionation. *Macromolecules* **1995**, 28, 7983-7989.

Monômero	GPC						MALDI-TOFMS					
	SnOct ₂		Yb(OTf) ₃		Y(OTf) ₃		SnOct ₂		Yb(OTf) ₃		Y(OTf) ₃	
	M _w	IPD	M _w	IPD	M _w	IPD	M _w	IPD	M _w	IPD	M _w	IPD
Glutarato de dietila	5.500	1,8	658.600	9,6	525.300	25,3	2200	1,1	1800	1,1	1800	1,1
Adipato de dietila	7.300	1,4	172.000	1,5	224.900	2,1	2300	1,1	1800	1,1	1900	1,1
Suberato de dietila	5.500	1,8	261.200	1,4	91.200	3,3	2300	1,1	2000	1,1	2000	1,1
Azelato de dietila	5.800	3,8	222.700	1,3	77.200	4,3	2300	1,1	2000	1,1	2000	1,1
Sebacato de dietila	5.900	1,5	156.600	1,5	76.700	3,7	2300	1,1	2000	1,1	2000	1,1
Dodecanodioato de dietila	4.600	1,9	144.000	1,8	54.000	13,5	2100	1,1	2200	1,1	1900	1,1

4.1.10. Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de espectroscopia no infravermelho

As análises de espectroscopia no infravermelho nos permitem identificar os grupos funcionais presentes nos polímeros obtidos. A grande semelhança observada nos espectros se deve a similaridade das estruturas dos materiais, diferenciando-se apenas pelo número de grupos metílenos na cadeia carbônica proveniente dos diésteres utilizados nas sínteses. Os principais picos de absorção dos polímeros encontram-se na Tabela 16.

Foi observado que a intensidade dos picos de absorção varia muito pouco para um mesmo polímero obtido pelos três catalisadores. De maneira geral, a maior diferença encontrada nos espectros é a maior intensidade dos picos em 3.400 cm⁻¹ (hidroxila), 1400 cm⁻¹ (deformação das ligações CH – CH₃, referente às cadeias terminais) e 756 cm⁻¹ (ligação C-C). Nota-se que a intensidade desses picos diminui quando se compara, nessa ordem, os materiais feitos com o catalisador de estanho, com os de ítrio e com o de itérbio. Essas observações vão de encontro com o grau de polimerização dos polímeros, onde espera-se maior intensidade das bandas para um menor GP, revelando maior número de grupos terminais.

Tabela 16 – Valores de absorção no infravermelho de funções representativas das estruturas

Grupo	Glu	Ad	Sub	Az	Seb	Dode
O-H	3463	3468	3462	3462	3396	3466
C-H (estiramento)	2941	2918	2935	2930	2921	2924
C=O	1738	1737	1738	1734	1737	1739
CH ₃ (Deformação)	1456	1461	1462	1463	1462	1464
C-C	1172 - 613	1094- 666	1169- 732	1170-667	1167-667	1170-666

Os valores encontrados na tabela são dados em cm^{-1} . Glu = Poli(glutarato de isosorbila), Ad = Poli(adipato de isosorbila), Sub = Poli(suberato de isosorbila), Seb = Poli(suberato de isosorbila), Az = Poli(azelato de isosorbila), Dode = Poli(dodecanodioato de isosorbila).

4.2. Policondensação de diésteres alifáticos + IS + L-lactídeo

A síntese dos poliésteres nessa etapa seguiu o procedimento descrito no item 3.2.3. O adipato de dietila foi o diéster alifático escolhido para a otimização das reações de policondensação com isosorbídeo (Esquema 8). Foram testados três catalisadores: o 2-etil-hexanoato de estanho II (SnOct_2), triflato de itérbio ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$) e triflato de ítrio ($\text{Y}(\text{OTf})_3$).

Esquema 8 - Obtenção do poli[L-lactídeo-co-(adipato de isosorbila)] via catalise química.

4.2.1. Policondensação para o catalisador SnOct_2

Inicialmente foi testada a melhor condição reacional encontrada no item 4.1.1 (Tabela 4).

Ao observar que, ao ligar o vácuo a reação tornava-se muito violenta, onde a mistura reacional entrava em ebulição, fazendo com que parte dos monômeros pudessem estar sendo retiradas do meio, decidiu-se abaixar a temperatura da reação de 160°C para 150°C . Com isso, os experimentos foram realizados na seguinte condição: manteve-se a mistura reacional a 160°C e sob pressão ambiente por 6h. Abaixou-se a temperatura para 150°C e aplicou-se vácuo, mantendo a reação a 30 mmHg por 16h. Em seguida, aumentou-se o vácuo, mantendo a reação a 3 mmHg por 24h. Após esse período,

desligou-se a reação e os materiais foram purificados conforme item 3.2.4. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores de massa molar para os polímeros sintetizados com SnOct_2 na melhor condição reacional encontrada.

Monômero	M_w	M_n	IPD	Rendimento(%)
Glutarato de dietila	3.200	2.000	1,6	58,4
Adipato de dietila	2.400	1.700	1,4	57,1
Suberato de dietila	2.600	1.700	1,5	57,7
Azelato de dietila	3.000	2.200	1,4	66,0
Sebacato de dietila	8.000	2.500	3,2	53,4
Dodecanodioato de dietila	3.800	2.200	1,7	54,3

*Condições: 6h a 160°C e 760 mmHg, seguido de 16h a 150°C a 30 mmHg e mais 24h a 150°C a 1 mmHg, quantidade de catalisador: 2mol%

Comparando a Tabela 4 com a 17, nota-se uma grande diferença entre os valores nas massas molares entre os homo e copolímeros. Uma possível explicação para esse fato é que, ao adicionar lactídeo no sistema de polimerização para a síntese dos copolímeros randômicos, há uma competição entre a policondensação tradicional e a polimerização por abertura de anel do lactídeo, podendo haver a formação dos seguintes polímeros: homopolímero de éster alifático e isosorbídeo; copolímero de diéster alifático, isosorbídeo e ácido láctido; e PLLA.

Comparando o IPD dos homo e copolímeros, pode-se notar que há uma diminuição em seu valor para os copolímeros. Esse fato pode ser explicado pelo menor tamanho das cadeias poliméricas obtidas, apresentando uma polimerização mais regular.

4.2.2. Policondensação para o catalisador $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

Inicialmente, as reações de polimerização foram realizadas nas mesmas condições determinadas para o catalisador de estanho. Ao término do tempo reacional, na etapa de purificação dos polímeros, foi percebido que os mesmos não eram solúveis em clorofórmio. Foi testada a solubilidade desses materiais em outros solventes, como THF e DMSO, entretanto sua solubilização ainda não foi possível. Contudo, decidiu-se diminuir o tempo reacional de 40 horas, para 20 horas sob pressão reduzida (30 mmHg).

Ao comparar a tabela 7 com a 18, pode-se notar uma grande diferença no valor das massas molares dos materiais obtidos para o sistema de homopolímeros e copolímeros. Assim como para os polímeros obtidos com o catalisador de estanho, os poliésteres obtidos com o catalisador de itérbio apresentaram valores de massas molares muito inferiores para os copolímeros com lactídeo, muito provavelmente devido à competição entre o copolímero randômico e a formação de PLA. Apesar da maior complexidade do sistema de copolimerização, pode-se notar, de uma maneira geral, um menor valor nos IDP, revelando uma melhor distribuição no tamanho das cadeias poliméricas obtidas para esses materiais. Vale ressaltar que esses valores foram obtidos através da análise de GPC por multidetector.

Tabela 18 - Valores de massa molar para os polímeros sintetizados com Yb(OTf)₃ na melhor condição reacional encontrada.

Monômero	M _w	M _n	IPD	Rendimento (%)
Glutarato de dietila	7.500	2.400	3,1	60,2
Adipato de dietila	8.300	2.900	2,9	55,4
Suberato de dietila	7.000	2.400	2,9	52,3
Azelato de dietila	10.600	2.600	4,1	52,3
Sebacato de dietila	7.200	2.700	2,7	59,4
Dodecanodioato de dietila	9.800	3.300	3,0	47,6

*Condições: 6h a 160°C e 760 mmHg, seguido de 16h a 150°C a 30 mmHg e mais 24h a 150°C a 1 mmHg, quantidade de catalisador: 2mol%

4.2.3. Policondensação para o catalisador Y(OTf)₃

Ao comparar as tabelas 10 e 19, assim como para os demais catalisadores utilizados nesse trabalho, observou-se um menor valor das massas molares para o sistema de copolímeros quando comparado com os homopolímeros. A razão para isso, como citado anteriormente, é a competição entre a formação do copolímero randômico e a de PLA. Observa-se também, de uma maneira geral, um menor valor para os IDP para os copolímeros, mostrando uma polimerização mais uniforme e melhor distribuição no tamanho das cadeias poliméricas para esses materiais.

Ao contrário do observado para os homopolímeros, para os copolímeros observa-se a tendência no aumento do valor das massas molares conforme se aumenta o número de metilenos na cadeia do diéster alifático utilizado como monômero.

Tabela 19 - Valores de massa molar para os polímeros sintetizados com $Y(OTf)_3$ na melhor condição reacional encontrada.

Monômero	M_w	M_n	IPD	Rendimento (%)
Glutarato de dietila	4.800	2.600	1,8	65,9
Adipato de dietila	5.700	2.200	2,6	57,5
Suberato de dietila	5.900	2600	2,3	54
Azelato de dietila	7.700	2100	3,7	52,5
Sebacato de dietila	5.900	2400	2,5	59,7
Dodecanodioato de dietila	1.300	200	6,5	53,2

*Condições: 6h a 160°C e 760 mmHg, seguido de 16h a 150°C a 30 mmHg e mais 24h a 150°C a 1 mmHg, quantidade de catalisador: 2mol%

4.2.4. Comparação da eficiência dos três catalisadores para o sistema de copolímeros

Comparando os resultados obtidos para os três catalisadores testados, observa-se que, de forma geral, obteve-se polímeros de maior massa molar para o $Yb(OTf)_3$, seguido do $Y(OTf)_3$ e menor massa molar para o $SnOct_2$. É possível também, observar maiores IPD para os polímeros preparados com os catalisadores de itérbio e ítrio quando comparado

com os obtidos pelo catalisador de estanho. A figura 33 exemplifica os dados obtidos pela análise de GPC multidetector, onde é possível notar tais observações.

Figura 33 – Cromatograma da análise de SEC do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)] preparados com os catalisadores SnOct₂ (Vermelho), Yb(OTf)₃ (Roxo) e Y(OTf)₃ (Verde).

Observou-se também que, ao contrário do sistema de homopolímeros, não há uma tendência de diminuição do valor de massa molar ou de grau de polimerização (GPw) conforme aumenta-se o tamanho da cadeia alifática do diéster utilizado como monômero (Figuras 34 e 35, Tabela 20).

O cálculo do grau de polimerização dos materiais preparados com o catalisador Yb(OTf)₃, não foi possível devido a impossibilidade de se determinar a porcentagem de unidades de ácido láctico inserida na cadeia do polímero ao longo do processo de polimerização. A porcentagem de unidades de ácido láctico é determinada através da análise de ressonância magnética nuclear de próton, a qual não foi possível devido à presença de resquícios de itérbio nos polímeros.

Figura 34 – Tendência na variação de M_w .

Figura 35 - Grau de Polimerização.

Tabela 20 – Grau de Polimerização para os copolímeros

Monômero	SnOct ₂	Y(OTf) ₃
Glutarato de dietila	12	17
Adipato de dietila	9	20
Suberato de dietila	9	18
Azelato de dietila	9	23
Sebacato de dietila	24	18
Dodecanodioato de dietila	11	4

4.2.5. Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Analisando os gráficos de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$, pode-se perceber que, assim como para os homopolímeros, alguns copolímeros sintetizados com os catalisadores de itérbio e ítrio apresentaram ramificações. Ao analisar os gráficos do poli[L-lactídeo-co-(glutarato de isosorbila)], poli[L-lactídeo-co-(azelato de isosorbila)] e poli[L-lactídeo-co-(sebacato de isosorbila)], pode-se observar que não há alterações na inclinação das retas, mesmo que elas não comessem no mesmo ponto. Esse comportamento linear (aumento nos valores de viscosidade intrínseca com o aumento de M_w) demonstra ausência de ramificação nesses materiais. No gráfico do poli[L-lactídeo-co-(adipato de isosorbila)], pode-se observar uma diminuição na inclinação da reta para o polímero preparado com $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, ou seja, os valores de $\log(M_w)$ não aumentam na mesma proporção que os valores de $\log(\eta)$ como para os polímeros preparados com SnOct_2 e $\text{Y}(\text{OTf})_3$, demonstrando a existência de ramificação para esse material. O mesmo comportamento pode ser visto para o poli[L-lactídeo-co-(suberato de isosorbila)], onde os polímeros feitos com $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ e $\text{Y}(\text{OTf})_3$ apresentam leve grau de ramificação e para o poli[L-lactídeo-co-(dodecanodioato de isosorbila)] preparado com $\text{Yb}(\text{OTf})_3$. Como descrito no item 4.1.5, polímeros de estruturas lineares e ramificadas apresentam diferentes comportamentos no que diz respeito à variação da viscosidade intrínseca com o aumento da massa molar. Devido a maior densidade e menor área superficial dos materiais ramificados, espera-se que os mesmos apresentem menor valor de viscosidade intrínseca conforme se aumenta o grau de ramificação e o tamanho de suas cadeias, ou seja, conforme M_w aumenta, comprovando a existência de ramificações nos copolímeros de isosorbídeo com lactídeo.

Figura 36 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$ para o poli[L-lactídeo-co-(glutarato de isosorbila)]

Figura 37 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$ para o poli[L-lactídeo-co-(adipato de isosorbila)].

Figura 38 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(\text{Mw})$ para o poli[L-lactídeo-co-(suberato de isosorbila)].

Figura 39 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(\text{Mw})$ para o poli[L-lactídeo-co-(azelato de isosorbila)].

Figura 40 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$ para o poli[L-lactídeo-co-(sebacato de isosorbila)].

Figura 41 - Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(M_w)$ para o poli[L-lactídeo-co-(dodecanodioato de isosorbila)].

4.2.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise de DSC (Figuras 42, 43 e 44, Tabela 21) mostra que, assim como para os homopolímeros, os copolímeros também apresentam uma tendência do valor de transição vítrea (T_g) diminuir conforme se aumenta o número de metilenos na cadeia carbônica correspondente ao monômero do diéster alifático utilizado nas sínteses. Essa tendência é observada para todos os catalisadores, onde a única exceção é o poliéster de suberato de dietila preparado com o catalisador de ítrio, o qual apresentou T_g muito abaixo do esperado. Uma possível explicação para essa observação é a obtenção e um

polímero em blocos, ou seja, houve a policondensação entre o suberato de dietila e isosorbídeo e, ligado a essa cadeia, a policondensação do lactídeo, formando o PLLA. Esse fato vai de encontro com a análise de TGA mostrada no próximo tópico.

Ao comparar as Tgs dos homo e copolímeros obtidos com o catalisador de estanho, observa-se, de maneira geral, que não há grandes variações nos valores obtidos para essa análise. Essa baixa variação no valor das transições vítreas para os dois sistemas poliméricos se deve a dois principais fatores: *i*) a baixa variação nos valores das massas molares desses polímeros e *ii*) a baixa taxa de incorporação de unidades de ácido láctico introduzidas randomicamente na cadeia do poliéster através da abertura de anel do lactídeo.

Comparando os valores das Tgs dos copolímeros obtidos com os catalisadores de itérbio e ítrio, com os valores de Tgs obtidos para os homopolímeros preparados com o catalisador de estanho (polímeros lineares) e com os preparados com catalisadores de itérbio e ítrio (polímeros ramificados), pode-se notar, de maneira geral, um aumento dos valores da transição vítrea para esses materiais. Isso se deve à introdução de unidades de ácido láctico dos poliésteres em questão, onde o valor mais alto da Tg das pequenas cadeias de PLLA (60 - 65 °C) formadas elevou os valores para os materiais derivados de isosorbídeo. Também é notável que, apesar dos copolímeros feitos com os catalisadores de terras raras apresentarem certo grau de ramificações (item 4.2.5), onde foi visto no item 4.1.6 que as mesmas diminuem o valor das Tgs, os valores das transições vítreas aumentaram, mostrando que a introdução das unidades de ácido láctico influenciam mais as propriedades físico-químicas do que a presença de ramificações.

Tabela 21 - Temperatura de transição vítrea dos materiais obtidos.

Polímero	SnOct ₂		Yb(OTf) ₃		Y(OTf) ₃	
	M _w (Da)	T _g (°C)	M _w (Da)	T _g (°C)	M _w (Da)	T _g (°C)
Poli(glutarato de isosorbila)	3.200	37,6	7.500	37,1	4.800	44,5
Poli(adipato de isosorbila)	2.400	27,4	8.300	26,7	5.700	27,5
Poli(subetado de isosorbila)	2.600	7,1	7.000	11,7	5.900	-32,8
Poli(azelato de isosorbila)	3.000	-3,0	10.600	4,8	7.700	7,7
Poli(sebacato de isosorbila)	8.000	-10,3	7.200	2,3	5.900	2,6
Poli(dodecanodioato de isosorbila)	3.800	-13,3	9.800	-5,9	1.300	-6,9

Figura 42 - Curvas de DSC dos materiais obtidos com SnOct_2 .

Figura 43 - Curvas de DSC dos materiais obtidos com $\text{Yb}(\text{OTf})_3$.

Figura 44 - Curvas de DSC dos materiais obtidos com $Y(OTf)_3$.

4.2.7. Análise Termogravimétrica

Ao analisar as tabelas 14 e 22, pode-se observar uma menor resistência térmica para os copolímeros de isosorbídeo com lactídeo. A alta resistência térmica de polímeros derivados de isosorbídeo foi relatada por Kricheldorf³⁷, porém, ao introduzir unidades de ácido láctico (provenientes da abertura de anel do lactídeo), a estrutura desses materiais é quebrada e cadeias menores de PLLA são formadas randomicamente. Pelo fato do PLA apresentar menor estabilidade térmica, sendo degradado próximo de 175°C²¹, é de se esperar uma menor resistência térmica para esses poliésteres.

Ao comparar os materiais sintetizados com $SnOct_2$ com os materiais sintetizados com $Yb(OTf)_3$ e $Y(OTf)_3$, ao contrário do observado para o sistema homopolimérico, onde se observou menor resistência térmica para os polímeros que apresentaram ramificações, para o sistema de copolímeros não foi observado variações significativas em suas estabilidades, apresentando temperaturas de perda de massa próximas para os materiais preparados pelos três catalisadores. Esse fato contraria o observado

anteriormente, pois foi identificado um grau de ramificação nos polímeros catalisados com itérbio e ítrio quando comparado com os polímeros preparados por estanho, sendo esperado menor estabilidade para esses polímeros. Além disso, pelo fato de haver diferença no número de unidades de ácido láctico presentes na estrutura polimérica ao utilizar cada um dos catalisadores, esperava-se que os materiais com maior unidades de ácido láctico em suas cadeias (catalisados com itérbio e ítrio) apresentassem menor estabilidade térmica, também não observado ao se realizar a análise.

Tabela 22 – Perda de massa dos materiais obtidos.

Polímero		10% de perda de massa		
		SnOct ₂	Yb(OTf) ₃	Y(OTf) ₃
Poli(glutarato isosorbila)	de	280	275	273
Poli(adipato isosorbila)	de	269	278	278
Poli(suberato isosorbila)	de	288	288	151
Poli(azelato isosorbila)	de	288	282	290
Poli(sebacato isosorbila)	de	293	288	276
Poli(dodecanodioato de isosorbila)		314	315	327

Figura 45- Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo SnOct₂.

Figura 46 - Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo $\text{Yb}(\text{OTf})_3$.

Figura 47 - Curva de análise termogravimétrica dos materiais obtidos pelo $\text{Y}(\text{OTf})_3$.

4.2.8. Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Com o objetivo de determinar a estrutura das unidades repetitivas dos poliésteres e a porcentagem de unidades de ácido láctico introduzidas através da copolimerização nessa etapa do trabalho, foi realizada a análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio(^1H) e carbono (^{13}C) dos polímeros. Os espectros de RMN com seus respectivos deslocamentos e atribuições encontram-se abaixo.

Pode-se observar que pelos espectros de RMN, tanto de ^1H como de ^{13}C , assim como para o sistema de homopolímeros, não foi possível detectar as ramificações existentes nos polímeros. Uma possível explicação para isso é o baixo número de ramificações existentes nesses materiais, onde cada cadeia ramificada teria um elevado valor de M_w , obtendo materiais de alta massa molar. Esses dados vão de encontro com o elevado valor do IPD, mostrando que em alguns casos, obteve-se poucas cadeias de alto M_w (cadeias ramificadas) e muitas cadeias com valores mais baixos.

Pode-se observar também, a diferença na porcentagem de unidades de ácido láctico introduzidas nas cadeias poliméricas ao realizar a síntese dos materiais com diferentes catalisadores. Pode-se notar um maior valor para o catalisador de Ítrio, quando comparado com o catalisador de estanho. Acredita-se que esse fato se deve à maior acidez de Lewis do $\text{Y}(\text{OTf})_3$, que diminuiria a diferença entre as energias de ativação da policondensação entre o diéster alifático e isosorbídeo, e a polimerização por abertura de anel do lactídeo. Diminuindo assim, a competição entre os dois mecanismos de polimerização, permitindo uma maior inserção das unidades de ácido láctico no sistema polimérico.

A determinação da porcentagem de unidades de ácido láctico nos materiais preparados com $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ não foi possível, pois resquícios do metal (paramagnético) presente nos polímeros não permitiram a obtenção das ressonâncias magnéticas nucleares.

Tabela 23 – Porcentagem de monômeros derivados do ácido láctico na cadeia polimérica.

Polímero	SnOct ₂	Y(OTf) ₃
Glutarato	27	50
Adipato	35	41
Suberato	30	62
Azelato	25	42
Sebacato	23	29
Dodecanodioato	6	27

4.2.9. Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de Espectrometria de massas de dessorção-ionização a laser assistida por matriz com analisador de tempo de voo (MALDI-TOFMS)

Na Tabela 24, encontra-se a comparação das massas moleculares ponderal médias (M_w) e os índices de polidispersidade (IPD) obtidos por MALDI-TOFMS e GPC para os três catalisadores. Nota-se que, com exceção do poli(dodecanodioato de isosorbila) feito com o catalisador de ítrio, os valores de M_w são inferiores para os dados obtidos por MALDI-TOFMS, assim como os valores de IPD são muito mais próximos de 1,0. Como dito no item 4.1.9, esse fato pode ser explicado pela maior facilidade de dessorção das frações com massas moleculares médias mais baixas, quando comparadas com as frações com massas moleculares mais altas. Essa dessorção preferencial possibilitou a obtenção dos índices de IPD próximos a 1,0, mostrando grande precisão no tamanho das cadeias ionizadas³⁹. Também é possível observar a randomicidade dos polímeros obtidos através das estruturas determinadas, onde as unidades de ácido láctico foram inseridas nas cadeias dos polímeros de forma aleatória, conferindo-lhes propriedades diferenciadas.

Tabela 24 - Massas moleculares ponderais médias e índice de polidispersidade obtidos por GPC e MALDI-TOFMS.

Monômero	GPC	MALDI-TOFMS
----------	-----	-------------

	SnOct ₂		Yb(OTf) ₃		Y(OTf) ₃		SnOct ₂		Yb(OTf) ₃		Y(OTf) ₃	
	M _w	IPD	M _w	IPD	M _w	IPD	M _w	IPD	M _w	IPD	M _w	IPD
Glutarato de dietila	3.200	1,6	7.500	3,1	4.800	1,8	2.200	1,0	2.200	1,1	2.600	1,0
Adipato de dietila	2.400	1,4	8.300	2,9	5.700	2,6	2.100	1,0	2.500	1,1	2.600	1,0
Suberato de dietila	2.600	1,5	7.000	2,9	5.900	2,3	2.500	1,0	2.700	1,1	1.000	1,0
Azelato de dietila	3.000	1,4	10.600	4,1	7.700	3,7	2.200	1,0	2.500	1,1	2.900	1,0
Sebacato de dietila	8.000	3,2	7.200	2,7	5.900	2,5	2.300	1,0	2.500	1,1	1.900	1,0
Dodecanodioato de dietila	3.800	1,7	9.800	3,0	1.300	6,5	2.500	1,1	2.500	1,1	2.600	1,0

4.2.10. Caracterização estrutural dos polímeros através de análise de espectroscopia no infravermelho

As análises de espectroscopia no infravermelho, assim como para o sistema de homopolímeros, permitiu identificar os grupos funcionais presentes nos polímeros obtidos. A grande semelhança observada nos espectros se deve a similaridade das estruturas dos materiais, diferenciando-se apenas pelo número de metilenos na cadeia carbônica proveniente dos diésteres utilizados nas sínteses e da porcentagem de unidades de ácido láctico inseridas nas cadeias poliméricas. A principal diferença entre os espectros de infravermelho dos homo e copolímeros é a presença do pico em 1545 cm⁻¹. Esse pico se refere às ligações O-C=O, que apareceram no espectro com a introdução das unidades de ácido láctico nos materiais. Acredita-se que tais picos não foram observados anteriormente devido à alta rigidez dos polímeros em ligações químicas próximas ao isosorbídeo. Os principais picos de absorção dos polímeros encontram-se na Tabela 25.

Foi observado que a intensidade dos picos de absorção varia muito pouco para um mesmo polímero obtido pelos três catalisadores. De maneira geral, a maior diferença encontrada nos espectros é a maior intensidade dos picos em 3.400 cm⁻¹ (hidroxila), 1400 cm⁻¹ (deformação das ligações CH – CH₃ referentes às cadeias terminais) e 756 cm⁻¹ (ligação C-C).

Tabela 25 – Valores de bandas de absorção no infravermelho de funções representativas das estruturas

Grupo	Glu	Ad	Sub	Az	Seb	Dode
-------	-----	----	-----	----	-----	------

O-H	3463	3493	3493	3484	3466	3466
C-H (estiramento)	2948	2948	2930	2930	2930	2928
C=O	1744	1744	1740	1736	1736	1740
CH₃ (Deformação)	1454	1462	1462	1455	1463	1465
C-C	1181 - 729	1184- 732	1173- 753	1174-745	1175-742	1169-742

Os valores encontrados na tabela são dados em cm^{-1} . Glu = poli[L-lactídeo-co-(glutarato de isosorbila)],

Ad = poli[L-lactídeo-co-(adipato de isosorbila)], Sub = poli[L-lactídeo-co-(suberato de isosorbila)], Seb = poli[L-lactídeo-co-(sebacato de isosorbila)], Az = poli[L-lactídeo-co-(azelato de isosorbila)], Dode = poli[L-lactídeo-co-(dodecanodioato de isosorbila)].

5. Conclusões

Atualmente, há uma grande procura pelo desenvolvimento de polímeros derivados de fontes renováveis. Dentre as vantagens desses materiais, podemos destacar a substituição de polímeros derivados de petróleo, custo acessível e propriedades diferenciadas. Polímeros derivados de isosorbídeo, diol secundário e estericamente impedido, apresentam como característica valores de massa molar não muito altos, o que muitas vezes limita sua aplicação. A utilização de catalisadores não convencionais, como triflatos de itérbio e ítrio, possibilitou a obtenção de materiais de elevado peso molecular nunca visto antes, na ordem de grandeza de centenas de kiloDaltons.

Polímeros a base de isosorbídeo e seus copolímeros com lactídeo foram produzidos com sucesso em bons rendimentos através de policondensação em sistema massa/massa. Os catalisadores se tornaram interessantes não apenas pela forte acidez de Lewis, que permitiu a obtenção de tais materiais de maneira mais eficiente e menor tempo reacional, mas também por sua baixa toxicidade quando comparada com o catalisador convencional a base de estanho. Essa característica viabiliza a aplicação desses catalisadores em diversos sistemas, como para engenharia de tecidos.

No início do trabalho, esperava-se a obtenção de polímeros de alta massa molecular e de estrutura linear. Com seu desenvolvimento e a obtenção de polímeros insolúveis e diferenças em propriedades físico-químicas dos materiais, como diferentes valores de T_g e temperaturas de degradação quando comparados com polímeros obtidos via catálise com estanho (SnOct_2) ou via catálise enzimática (CAL-B), suspeitamos da ocorrência de reações secundárias e obtenção de poliésteres ramificados. As ramificações foram comprovadas através de análise de cromatografia por exclusão de tamanho, onde ao se comparar gráficos de $\log([\eta]) \times \log(M_w)$ para um mesmo material preparado com SnOct_2

e os catalisadores de itérbio e ítrio, foi possível observar desvios na linearidade para esses últimos. Esses desvios nos mostram que não há incremento nos valores de viscosidade intrínseca proporcionais ao aumento nos valores de massa molar, característica essa, de polímeros ramificados.

As características físico-químicas diferenciadas para o sistema homopolimérico, como alto peso molecular, baixa T_g e boa resistência térmica, são de grande interesse industrial. Tais características poderiam permitir desenvolvimentos de produtos flexíveis e termicamente resistentes, grandes desafios enfrentados atualmente por empresas que buscam alternativas focadas em biomateriais. PLA, PCL e EcoFlex são alguns polímeros biodegradáveis (onde o PLA também é derivado de fontes renovável) presentes atualmente no mercado como alternativas para materiais derivados do petróleo, como poliolefinas e EVAs. Entretanto, devido características como baixa resistência térmica e flexibilidade, esses polímeros veem encontrando dificuldades em suas aplicações. Com isso, poliésteres derivados de isosorbídeo se revelam alternativas promissoras a serem exploradas.

Atualmente, a produção de polímeros derivados de isosorbídeo encontra duas grandes limitações, elevado tempo de processo e dificuldade de obtenção de materiais de alto peso molecular. De acordo com Juais, a produção de poliésteres de isosorbídeo via catálise enzimática tem tempo de processo de 7 dias e, de acordo com estudo apresentado nesse trabalho, a utilização de catalisador convencional de estanho não permitiu obtenção de polímeros de M_w acima de 7.300 Da. A utilização de catalisadores de alta eficiência, quando aplicados na indústria, podem não apenas possibilitar a produção de polímeros de elevada massa molecular, como também trazer ganho em tempo de processos, tornando os produtos mais competitivos em mercado.

Infelizmente não foi possível identificar as ramificações através de análises de ressonância magnética nuclear, pois essa técnica não se mostrou precisa o suficiente para detectar poucos pontos de ramificações presentes nas cadeias poliméricas. Ainda não está muito claro o mecanismo de ramificação desses polímeros, bem como sua aplicação. Contudo, a obtenção desses materiais pode ter aberto um novo campo de pesquisa a ser explorado.

Para a série de copolímeros contendo monômeros derivados do ácido láctico, assim como para a série dos homopolímeros, também foi observado desvios na linearidade dos gráficos de $\log([\eta]) \times \log(M_w)$, comprovando a presença de ramificações nesses materiais, apesar do menor valor de M_w apresentado. Ao se comparar as análises

térmicas realizadas para ambas as séries, foi possível observar os efeitos da introdução de unidades de ácido láctico nas cadeias poliméricas dos homopolímeros derivados de isosorbídeo como aumento na Tg e perda de resistência térmica. De maneira geral, essas diferenças foram mais acentuadas para os polímeros preparados com os catalisadores de itérbio e ítrio devido à maior eficiência na copolimerização ao introduzir maior número de ácido láctico durante o processo. Além da modificação nas características físico-químicas, como já apresentado por Casarano, a copolimerização com lactídeo aumenta o potencial de degradabilidade, favorecendo a aplicação de tais materiais para área biomédica e engenharia de tecidos.

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 – Espectro de ^1H -RMN do Ploi(glutarato de isosorbila).

ANEXO 2 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(glutarato de isosorbila).

- ANEXO 3 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(adipato de isosorbila).**
- ANEXO 4 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(adipato de isosorbila).**
- ANEXO 5 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(suberato de isosorbila).**
- ANEXO 6 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(suberato de isosorbila).**
- ANEXO 7 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(azelato de isosorbila).**
- ANEXO 8 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(azelato de isosorbila).**
- ANEXO 9 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(sebacato de isosorbila).**
- ANEXO 10 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(sebacato de isosorbila).**
- ANEXO 11 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(dodecanodioato de isosorbila).**
- ANEXO 12 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(dodecanodioato de isosorbila).**
- ANEXO 13 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(glutarato de isosorbila).**
- ANEXO 14 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(adipato de isosorbila).**
- ANEXO 15 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(suberato de isosorbila).**
- ANEXO 16 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(azelato de isosorbila).**
- ANEXO 17 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(sebacato de isosorbila).**
- ANEXO 18 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(dodecanodioato de isosorbila).**
- ANEXO 19 - Espectro no Infravermelho do poli(glutarato de isosorbila).**
- ANEXO 20 - Espectro no Infravermelho do poli(adipato de isosorbila).**
- ANEXO 21 - Espectro no Infravermelho do poli(suberato de isosorbila)**
- ANEXO 22 - Espectro no Infravermelho do poli(azelato de isosorbila).**
- ANEXO 23 - Espectro no Infravermelho do poli(sebacato de isosorbila).**
- ANEXO 24 - Espectro no Infravermelho do poli(dodecanodioato de isosorbila).**
- ANEXO 25 - Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)].**
- ANEXO 26 - Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)].**
- ANEXO 27 - Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(adipato de isosorbila)].**
- ANEXO 28 - Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(adipato de isosorbila)].**
- ANEXO 29 - Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(suberato de isosorbila)].**
- ANEXO 30 - Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(suberato de isosorbila)].**
- ANEXO 31 - Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(azelato de isosorbila)].**
- ANEXO 32 - Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(azelato de isosorbila)].**
- ANEXO 33 - Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].**
- ANEXO 34 - Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].**

ANEXO 35 - Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(dodecanodioato de isosorbila)].

ANEXO 36 - Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(dodecanodioato de isosorbila)].

ANEXO 37 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)].

ANEXO 38 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli[L-lactídeo-*co*-(adipato de isosorbila)].

ANEXO 39 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli[L-lactídeo-*co*-(suberato de isosorbila)].

ANEXO 40 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli[L-lactídeo-*co*-(azelato de isosorbila)].

ANEXO 41 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].

ANEXO 42 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)].

ANEXO 43 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-*co*-(adipato de isosorbila)].

ANEXO 44 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-*co*-(suberato de isosorbila)].

ANEXO 45 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-*co*-(azelato de isosorbila)].

ANEXO 46 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].

ANEXO 47 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-*co*-(dodecanodioato de isosorbila)].

ANEXO 1 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(glutarato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Sinais referentes a hidrogênios de:

* Etilas terminais

** Hidroxilas terminais

Espectro de ^1H -RMN do Poli(glutarato de isosorbila).

Deslocamentos Químicos de ^1H - RMN do poli(glutarato de isosorbila).

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,18 – 5,26	2H
4	4,85	1H
3	4,48	1H
1 α , β	3,97	2H
6 α ou β	3,85	1H
6 β ou α	3,80	1H
8	2,38 – 2,51	4H
9	1,93 – 2,03	2H

ANEXO 2 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(glutarato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Deslocamentos Químicos de ^{13}C -RMN do Poli(glutarato de isosorbila).

Espectro de ^{13}C -RMN do Poli(glutarato de isosorbila).

Carbono	δ (ppm)
9	19,9
8	32,8
6	70,4
1	73,3
5	74,0
2	78,0
4	80,7
3	85,3
7(2C)	172,2 e 171,9

ANEXO 3 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(adipato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Espectro de ^1H -RMN do Poli(adipato de isosorbila).

Deslocamento Químico de ^1H -RMN do Poli(adipato de isosorbila).

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,15 – 5,20	2H
4	4,85	1H
3	4,48	1H
1 α , β	3,97	2H
6 α ou β	3,92	1H
6 β ou α	3,80	1H
8	2,32 – 2,44	4H
9	1,62 – 1,74	4H

ANEXO 4 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(adipato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Espectro de ^{13}C -RMN do Poli(adipato de isosorbila).

Deslocamentos Químicos de ^{13}C -RMN do Poli(adipato de isosorbila).

Carbono	δ (ppm)
9	24,0
8 (2C)	33,47 e 33,70
6	70,4
1	73,3
5	73,9
2	78,0
4	80,7
3	86,0
7(2C)	172,3 e 172,6

ANEXO 5 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(suberato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Sinais referentes a hidrogênios de:

* Etilas terminais

** Hidroxilas terminais

Espectro de ^1H -RMN do Poli(suberato de isosorbila).

Deslocamento Químico de ^1H -RMN do Poli(suberato de isosorbila).

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,12 – 5,23	2H
4	4,85	1H
3	4,48	1H
1 α , β	3,97	2H
6 α ou β	3,95	1H
6 β ou α	3,80	1H
8	2,26 – 2,46	4H
9	1,56 – 1,72	4H
10	1,31 – 1,43	4H

ANEXO 6 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(suberato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Espectro de ^{13}C -RMN do Poli(suberato de isosorbila).

Deslocamentos Químicos de ^{13}C -RMN do Poli(suberato de isosorbila).

Carbono	δ (ppm)
10	24,6
9	28,6
8 (2C)	33,8 e 34,0
6	70,3
1	73,5
5	73,8
2	77,9
4	80,7
3	86,0
7(2C)	172,7 e 173,0

ANEXO 7 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(azelato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Sinais referentes a hidrogênios de:

* Etilas terminais

** Hidroxilas terminais

Espectro de ^1H -RMN do Poli(azelato de isosorbila).

Deslocamentos Químicos de ^1H -RMN do Poli(azelato de isosorbila).

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,15 – 5,20	2H
4	4,85	1H
3	4,48	1H
1 α , β	3,97	2H
6 α ou β	3,95	1H
6 β ou α	3,80	1H
8	2,30 – 2,40	4H
9 e 10	1,62 – 1,74	8H
11	1,30 – 1,40	2H

ANEXO 8 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(azelato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Espectro de ^{13}C -RMN do Poli(azelato de isosorbila).

Deslocamentos Químicos de ^{13}C -RMN do Poli(azelato de isosorbila).

Carbono	δ (ppm)
11	24,7
10	28,8
9	33,8
8	34,0
6	70,4
1	73,5
5	73,8
2	77,9
4	80,8
3	86,0
7(2C)	172,8 e 173,1

ANEXO 9 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(sebacato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Sinais referentes a hidrogênios de:

* Etilas terminais

** Hidroxilas terminais

Espectro de ^1H -RMN do Poli(sebacato de isosorbila).

Deslocamentos Químicos de ^1H -RMN do Poli(sebacato de isosorbila).

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,15 – 5,20	2H
4	4,85	1H
3	4,48	1H
1 α , β	3,97	2H
6 α ou β	3,95	1H
6 β ou α	3,80	1H
8	2,25 – 2,40	4H
9	1,55 – 1,70	4H
10 e 11	1,26 – 1,37	8H

ANEXO 10 - Espectro de ^{13}C -RMN do Ploi(sebacato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Espectro de ^{13}C -RMN do Poli(sebacato de isosorbila).

Deslocamentos Químicos de ^{13}C -RMN do Poli(sebacato de isosorbila).

Carbono	δ (ppm)
11	24,8
10	29,0
9	33,9
8	34,1
6	70,4
1	73,5
5	73,8
2	77,9
4	80,8
3	86,0
7(2C)	172,8 e 173,1

ANEXO 11 - Espectro de ^1H -RMN do Ploi(dodecanodioato de isosorbila).

300MHz – CDCl_3

Sinais referentes a hidrogênios de:

* Etilas terminais

** Hidroxilas terminais

Espectro de ¹H-RMN do Poli(dodecanodioato de isosorbila).

Deslocamentos Químicos de ¹H-RMN do Poli(dodecanodioato de isosorbila).

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,11 – 5,20	2H
4	4,85	1H
3	4,48	1H
1α,β	3,97	2H
6α ou β	3,95	1H
6β ou α	3,80	1H
8	2,25 – 2,40	4H
9	1,55 – 1,70	4H
10, 11 e 12	1,26 – 1,37	12H

ANEXO 12 - Espectro de ¹³C-RMN do Ploi(dodecanodioato de isosorbila).

300MHz – CDCl₃

Espectro de ^{13}C -RMN do Poli(dodecanodioato de isosorbila).

Deslocamentos Químicos de ^{13}C -RMN do Poli(dodecanodioato de isosorbila).

Carbono	δ (ppm)
12	24,8
11	29,0
10	29,3
9	34,0
8	34,1
6	70,4
1	73,5
5	73,8
2	77,9
4	80,8
3	86,0
7(2C)	172,9 e 173,2

ANEXO 13 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(glutarato de isosorbila)

1 **2** **3**

Estruturas químicas propostas para o poli(glutarato de isosorbila).

ANEXO 14 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(adipato de isosorbila)

**Estruturas químicas
propostas para o
poli(adipato de
isosorbila).**

ANEXO 15 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli(suberato de isosorbila)

Estruturas químicas propostas para o poli(suberato de isosorbila).

ANEXO 16 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(azelato de isosorbila)

).

Estruturas químicas propostas para o poli(azelato de isosorbila).

ANEXO 17 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(sebacato de isosorbila)

Estruturas químicas propostas para o poli(sebacato de isosorbila).

ANEXO 18 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do Poli(dodecanodioato de isosorbila)

Estruturas químicas propostas para o poli(dodecanodioato de isosorbila).

ANEXO 19 - Espectro no Infravermelho do poli(glutarato de isosorbila).

ANEXO 20 - Espectro no Infravermelho do poli(adipato de isosorbila).

ANEXO 21 - Espectro no Infravermelho do poli(suberato de isosorbila)

ANEXO 22 - Espectro no Infravermelho do poli(azelato de isosorbila).

ANEXO 23 - Espectro no Infravermelho do poli(sebacato de isosorbila).

ANEXO 24 - Espectro no Infravermelho do poli(dodecanodioato de isosorbila).

ANEXO 25 - Espectro de ¹H-RMN do poli[L-lactídeo-co-(glutarato de isosorbila)].
300MHz – CDCl₃

Sinais referentes a hidrogênios de:

* Etilas terminais

Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)].

Deslocamentos Químicos de ^1H - RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)].

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,14 – 5,27	2H
4	4,85	1H
3	4,48	1H
1 α , β	3,97	2H
6 α ou β	3,85	1H
6 β ou α	3,80	1H
8	2,38 – 2,53	4H
9	1,93 – 2,03	2H
10	5,04	1H
11	1,57	3H

ANEXO 26 - Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)].

300MHz – CDCl_3

Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)].

Deslocamentos Químicos de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)].

Carbono	δ (ppm)
11	16,8
9	19,8
8	32,7
10	68,5
6	70,5
1	73,3
5	74,0
2	78,0
4	80,7
3	85,9
7(2C)	172,2 e 171,9
12	169,8

ANEXO 27 - Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(adipato de isosorbila)].

300MHz – CDCl_3

Sinais referentes a hidrogênios de:

* Etilas terminais

Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-co-(adipato de isosorbila)].

Deslocamentos Químicos de ^1H - RMN do poli[L-lactídeo-co-(adipato de isosorbila)].

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,10 – 5,23	2H
4	4,83	1H
3	4,46	1H
1 α , β	3,97	2H
6 α ou β	3,92	1H
6 β ou α	3,80	1H
8	2,26 – 2,51	4H
9	1,62 – 1,77	4H
10	5,02	1H
11	1,59	3H

ANEXO 28 - Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-co-(adipato de isosorbila)].

300MHz – CDCl_3

Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(adipato de isosorbila)].

Deslocamentos Químicos de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(adipato de isosorbila)].

Carbono	δ (ppm)
11	16,8
9	24,1
8 (2C)	33,5 e 33,7
10	68,5
6	70,4
1	73,4
5	73,8
2	78,0
4	80,7
3	86,0
12	170,0
7(2C)	172,3 e 172,6

ANEXO 29 - Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(suberato de isosorbila)].

300MHz – CDCl_3

Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(suberato de isosorbila)].

Deslocamentos Químicos de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(suberato de isosorbila)].

Carbono	δ (ppm)
12	16,8
10	24,5
9	28,6
8 (2C)	33,8 e 34,0
11	68,3
6	70,3
1	73,5
5	73,8
2	77,9
4	80,7
3	86,0
13	170,0
7(2C)	172,7 e 173,0

ANEXO 31 - Espectro de ^1H -RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(azelato de isosorbila)].

300MHz – CDCl₃

Sinais referentes a hidrogênios de:

* Etilas terminais

Espectro de ¹H-RMN do poli[L-lactídeo-co-(azelato de isosorbila)].**Deslocamentos Químicos de ¹H- RMN do poli[L-lactídeo-co-(azelato de isosorbila)].**

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,13 – 5,27	2H
4	4,85	1H
3	4,48	1H
1α,β	3,97	2H
6α ou β	3,95	1H
6β ou α	3,82	1H
8	2,26 – 2,44	4H
9 e 10	1,56 – 1,72	8H
11	1,32 – 1,38	2H
12	5,03	1H
13	1,52	3H

ANEXO 32 - Espectro de ¹³C-RMN do poli[L-lactídeo-co-(azelato de isosorbila)].

300MHz – CDCl₃

Espectro de ¹³C-RMN do poli[L-lactídeo-co-(azelato de isosorbila)].

Deslocamentos Químicos de ¹³C-RMN do poli[L-lactídeo-co-(azelato de isosorbila)].

Carbono	δ (ppm)
13	16,8
11	24,8
10	28,8
9	29,7
8	34,0
12	68,3
6	70,3
1	73,5
5	73,7
2	77,9
4	80,7
3	86,0
14	170,0
7(2C)	172,8 e 173,1

ANEXO 33 - Espectro de ¹H-RMN do poli[L-lactídeo-co-(sebacato de isosorbila)].

300MHz – CDCl₃

Sinais referentes a hidrogênios de:

* Etilas terminais

Espectro de ¹H-RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].Deslocamentos Químicos de ¹H- RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,11 – 5,27	2H
4	4,83	1H
3	4,47	1H
1α,β	3,97	2H
6α ou β	3,95	1H
6β ou α	3,80	1H
8	2,23 – 2,42	4H
9	1,55 – 1,63	4H
10 e 11	1,26 – 1,35	8H
12	5,01	1H
13	1,50	3H

ANEXO 34 - Espectro de ¹³C-RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].

300MHz – CDCl₃ Espectro de ¹³C-RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].Deslocamentos Químicos de ¹³C-RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].

Carbono	δ (ppm)
13	16,8
11	24,9
10	28,8
9	33,9
8	34,1
12	68,3
6	70,4
1	73,4
5	73,7
2	77,9
4	80,7
3	86,0
14	170,1
7(2C)	172,8 e 173,1

ANEXO 35 - Espectro de ¹H-RMN do poli[L-lactídeo-*co*-(dodecanodioato de isosorbila)].

300MHz – CDCl₃

Sinais referentes a hidrogênios de:

* Etilas terminais

Espectro de ¹H-RMN do poli[L-lactídeo-co-(dodecanodioato de isosorbila)].Deslocamentos Químicos de ¹H– RMN do poli[L-lactídeo-co-(dodecanodioato de isosorbila)].

Hidrogênio	δ (ppm)	Integral
2 e 5	5,11 – 5,21	2H
4	4,83	1H
3	4,48	1H
1α,β	3,97	2H
6α ou β	3,95	1H
6β ou α	3,80	1H
8	2,25 – 2,41	4H
9	1,51 – 1,62	4H
10, 11 e 12	1,26 – 1,36	12H
13	5,02	1H
14	1,49	3H

ANEXO 36 - Espectro de ¹³C-RMN do poli[L-lactídeo-co-(dodecanodioato de isosorbila)].300MHz – CDCl₃

Espectro de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-co-(dodecanodioato de isosorbila)].

Deslocamentos Químicos de ^{13}C -RMN do poli[L-lactídeo-co-(dodecanodioato de isosorbila)].

Carbono	δ (ppm)
14	16,8
12	24,9
11	29,0
10	29,2
9	34,0
8	34,1
13	68,2
6	70,3
1	73,5
5	73,7
2	77,9
3	80,7
4	86,0
15	169,0
7(2C)	172,9 e 173,2

ANEXO 37 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli[L-lactídeo-co-(glutarato de isosorbila)].

1

2

3

Estruturas químicas propostas para o poli[L-lactideo-*co*-(glutarato de isosorbila)].

4

ANEXO 38 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli[L-lactideo-*co*-(adipato de isosorbila)].

Estruturas químicas propostas para o poli[L-lactídeo-*co*-(adipato de isosorbila)].

ANEXO 39 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli[L-lactídeo-*co*-(suberato de isosorbila)].

Estruturas químicas propostas para o poli[L-lactídeo-*co*-(suberato de isosorbila)].

ANEXO 40 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli[L-lactídeo-*co*-(azelato de isosorbila)].

Estruturas químicas propostas para o poli[L-lactídeo-*co*-(azelato de isosorbila)].

ANEXO 41 - Espectro de massa MALDI-TOFMS do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].

ANEXO 42 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-*co*-(glutarato de isosorbila)].

ANEXO 43 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-*co*-(adipato de isosorbila)].

ANEXO 44 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-*co*-(sebacato de isosorbila)].

ANEXO 45 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-co-(azelato de isosorbila)].

ANEXO 46 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-co-(sebacato de isosorbila)].

ANEXO 47 - Espectro no Infravermelho do poli[L-lactídeo-*co*-(dodecanodioato de isosorbila)].

Súmula curricular

Formação acadêmica

- 2013 – Atual** Mestrado em Química Orgânica
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo Brasil
Título: Aplicação de catalisadores de alta eficiência na síntese de poliésteres derivados de isosorbídeo
- 2007 – 2011** Graduação em Bacharelado em Química
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo Brasil
- 2009 – 2010** Iniciação científica em síntese orgânica
Título: Síntese de blocos quirais e moléculas bioativas via Resolução Cinética Enzimática empregando solventes alternativos
- 2008 – 2008** Iniciação científica em síntese orgânica
Título: Avaliação da indução assimétrica na reação aldólica envolvendo Enolatos de Titânio
-

Atuação profissional

- 2014 – Atual** Químico de desenvolvimento e Aplicação
Henkel Ltda, São Paulo, Jundiaí, Brasil.
Área: Adesivos HotMelt e Base aquosos
- 2011 – 2012** Estagiário em Pesquisa e Desenvolvimento
DuPont S/A, São Paulo, Guarulhos, Brasil
Área: Tinta para os setores industrial e repintura automotiva
-

Resumos publicados em congressos

1. **LUENGO, F. A.** ; Catalani, Luiz H . High molecular weight aliphatic polyesters from isosorbide. In: 45th IUPAC World Chemistry Congress,, 2015, Busan. Proceedings of thee 45th IUPAC World Congress, 2015.
2. **LUENGO, F. A. G.** ; GARIANI, R. A. ; SANTOS, A. A. ; COMASSETO, J. V. ; Do Vale, L. A. S. ; Bazito R. C. . Resolução Cinética Enzimática de organo-calcogenetos em CO₂ supercrítico. In: V Workshop de biocatálise e biotransformação, 2010, Maringá. V Workshop de biocatálise e biotransformação, 2010.
3. GARIANI, R. A.; **LUENGO, F. A. G.** ; SANTOS, A. A. ; COMASSETO, J. V. ; Do Vale, L. A. S. ; Bazito R. C. . Resolução Cinética Enzimática de calcogenetos em CO₂ supercrítico. In: Cuarto Encuentro Regional de Biocatálisis y Biotransformaciones, 2010, Montevideo. Cuarto Encuentro Regional de Biocatálisis y Biotransformaciones, 2010. v. 1. p. 107-107.
4. GARIANI, R. A.; **LUENGO, F. A. G.** ; Do Vale, L. A. S. ; Bazito R. C. . Resolução Cinética Enzimática de organo-calcogenetos em CO₂ supercrítico. In: III Encontro sobre Selênio e Telúrio, 2010, Florianópolis. III Encontro sobre Selênio e Telúrio, 2010.

Trabalhos publicados em anais de eventos

GARIANI, R. A.; Luengo, Fernando A.G. ; Vale, Luiz A.S. ; Bazito, Reinaldo C. ; Comasseto, João V. . Enzymatic Kinetic Resolution of Organochalcogenides in Supercritical CO₂. Tetrahedron Letters, v. 52, p. 3336-3338, 2011.