

**Síntese e caracterização de poliuretanos produzidos com
monómeros resultantes da despolimerização de
polihidroxicanoatos (PHB)**

Diana Marques da Costa Guerra

Dissertação apresentada à
**Escola Superior de Tecnologia e Gestão - Instituto Politécnico de
Bragança**

para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química

Orientador:
Professor Doutor Rolando Carlos Pereira Simões Dias

Junho de 2026

**Síntese e caracterização de poliuretanos produzidos com
monómeros resultantes da despolimerização de
polihidroxialcanoatos (PHB)**

Diana Marques da Costa Guerra

Dissertação apresentada à **Escola Superior de Tecnologia e Gestão -
Instituto Politécnico de Bragança** para obtenção do grau de mestre em
Engenharia Química, sob orientação do **Professor Doutor Rolando
Carlos Pereira Simões Dias**.

Junho de 2026

Agradecimentos

A conclusão desta tese assinala o fim de uma importante etapa, marcada por desafios, crescimento pessoal e aprendizagem constante. Mais do que o resultado da investigação desenvolvida, este trabalho reflete o percurso realizado e, sobretudo, as pessoas que, de diferentes formas, me acompanharam ao longo deste caminho.

A todas elas, expresso a minha mais sincera gratidão.

Ao meu orientador, Professor Doutor Rolando Dias, agradeço antes de mais a confiança e a orientação sempre atenta e disponível. A sua exigência soube guiar-me e fazer-me crescer, enquanto o seu rigor e a sua paixão pela ciência deixaram uma marca inspiradora neste trabalho.

Agradeço à Hanze University of Applied Sciences, ao Centro de Investigação de Montanha (CIMO) do Instituto Politécnico de Bragança pelo apoio disponibilizado a este trabalho e pela oportunidade de poder relacionar esta tese com uma rede de investigação tão enriquecedora. Este trabalho foi apoiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) através de fundos nacionais FCT/MCTES (PIDDAC) para CIMO (UIDB/00690/2020 e UIDP/00690/2020) e SusTEC (LA/P/0007/2020).

À Diretora de Curso, Professora Doutora Olga Ferreira, agradeço pela constante disponibilidade, pelo apoio prestado e pelo excelente acompanhamento ao longo de todo este percurso académico.

À Doutora Catarina Gomes, deixo um agradecimento profundamente especial por ter sido muito mais do que uma colega de laboratório. Foste uma verdadeira mentora ao longo de toda a tese, guiando-me com uma paciência e uma ajuda constantes. Obrigado por me passares o teu conhecimento, mas também por me mostrares o quão bonito é o gosto pela investigação. O teu exemplo de dedicação, generosidade e amizade fez toda a diferença nesta jornada, e muito deste trabalho também te pertence.

O meu obrigado estende-se, igualmente, a todos os colegas de laboratório pelo espírito de equipa e entreajuda diários. À Cláudia e à Ayssata, deixo um agradecimento especial por uma amizade que ultrapassou o laboratório. Obrigado pelas risadas partilhadas e por tudo o que me ensinaram ao longo deste percurso.

À minha família, o meu agradecimento mais sincero e profundo, pois o encerramento desta etapa pertence-lhe, acima de tudo. Aos meus pais e aos meus irmãos, agradeço o amor incondicional e o apoio inabalável que me deram em cada passo. Obrigado pela paciência, pelas palavras de incentivo no momento exato e por serem o meu amparo quando o cansaço apertava. A vossa presença foi, e é, a base que tornou tudo isto possível.

À minha restante família, tios, padrinhos e, muito especialmente, aos meus avós, deixo um abraço de profunda gratidão. Aos meus avós, obrigado pela ternura e sabedoria silenciosa, e por me ensinarem tanto com o vosso exemplo; cada vitória minha é também vossa. A todos os outros, obrigado por fazerem parte da minha vida, por vibrarem com o meu sucesso e por serem o reflexo de uma família unida.

Um obrigado muito especial ao Ricardo, pelo apoio constante e por ter sido o meu porto seguro ao longo de toda esta tese. Obrigado pela paciência infinita nas fases mais exigentes, pelo abraço certo nos dias de cansaço e por seres quem mais acreditou no meu sucesso. Ver-te celebrar cada conquista minha com tanto orgulho e alegria transformou esta caminhada num processo muito mais bonito. Ter-te ao meu lado fez toda a diferença.

À minha amiga Beatriz, agradeço do fundo do coração pela amizade de todos os dias, pelas longas conversas e pelas gargalhadas que tantas vezes me fizeram esquecer o stress da tese. Obrigado por estares sempre presente e por seres um apoio constante. Foi um privilégio gigante partilhar e viver esta etapa contigo.

Por fim, agradeço a todos os que, de perto ou de longe, fizeram parte deste percurso. Cada palavra, gesto ou apoio discreto ajudou a construir este caminho e ficará guardado na minha memória. Um obrigado final à cidade de Bragança, que me acolheu de braços abertos e me mostrou o verdadeiro significado de ser a “Terra dos Amigos para Sempre”. Levo esta cidade, e todos os que nela conheci, no coração.

Resumo

O elevado consumo de plásticos petroquímicos e a acumulação de resíduos impulsionam soluções alinhadas com a economia circular, nomeadamente através da utilização de biopolímeros, como o poli(3-hidroxibutirato) (PHB). Embora seja uma alternativa promissora aos plásticos convencionais, pelas suas propriedades comparáveis às do polipropileno, a sua baixa estabilidade térmica limita a reciclagem mecânica. Este trabalho focou-se na valorização química de monómeros e oligómeros de origem biológica obtidos por despolimerização do PHB, como polióis na síntese de novos poliuretanos sustentáveis. A metodologia iniciou-se com a determinação do índice de hidroxilo por titulação para estabelecer as proporções estequiométricas. Realizou-se uma triagem preliminar por polimerização em massa (bulk) de quatro monómeros com diisocianatos aromáticos (MDI) e alifáticos (HDI), selecionando-se os sistemas promissores por testes de solubilidade em dimetilformamida (DMF). Posteriormente, a síntese em solução foi otimizada em uma e duas etapas, e os materiais foram caracterizados quanto à sua estrutura química e massa molecular através de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), respetivamente. Os resultados confirmaram a formação das ligações uretano e o forte impacto das condições reacionais e da estrutura dos monómeros no crescimento das cadeias. Na síntese de uma etapa, a comparação com o oligómero mostrou que o seu elevado volume e impedimento de tamanho limitam as massas moleculares finais com os monómeros obtidos por despolimerização do PHB, apenas o etilenoglicol, por ser pequeno e linear, conseguiu ultrapassar estas limitações. Verificou-se que o monómero 4HB-3HB originou poliuretanos com massas moleculares superiores, com uma massa molecular média em massa (M_w) entre $8,7 \times 10^3$ e $1,5 \times 10^4$ g/mol, embora com uma distribuição mais heterogénea, enquanto o monómero 2HE-3HB originou um crescimento molecular mais moderado, M_w entre $7,4 \times 10^3$ e $7,9 \times 10^3$ g/mol, mas com uma distribuição mais uniforme e controlada. Nas sínteses em duas etapas, a rota com DBTDL promoveu uma conversão inicial do oligómero altamente eficiente logo nas primeiras 24 horas. Como perspetiva futura, as amostras foram enviadas para análise por RMN de ^1H na Hanze University of Applied Sciences, para validação estrutural.

Palavras-chave: Economia circular; Biopolímeros; Poli(3-hidroxibutirato) (PHB); Valorização química; Poliuretanos sustentáveis.

Abstract

The high consumption of petrochemical plastics and the accumulation of waste are driving solutions aligned with the circular economy, particularly through the use of biopolymers such as poly(3-hydroxybutyrate) (PHB). Although it is a promising alternative to conventional plastics, due to its properties comparable to those of polypropylene, its low thermal stability limits mechanical recycling. This work focused on the chemical valorisation of bio-based monomers and oligomers obtained through PHB depolymerisation, as polyols in the synthesis of new sustainable polyurethanes. The methodology began with the determination of the hydroxyl value by titration to establish stoichiometric ratios. A preliminary screening was carried out via bulk polymerisation of four monomers with aromatic (MDI) and aliphatic (HDI) diisocyanates, with promising systems being selected through solubility tests in dimethylformamide (DMF). Subsequently, solution synthesis was optimised in one and two steps, and the materials were characterised in terms of their chemical structure and molecular weight using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR) and Gel Permeation Chromatography (GPC), respectively. The results confirmed the formation of urethane linkages and the strong impact of reaction conditions and monomer structure on chain growth. In the one-step synthesis, comparison with the oligomer showed that its high volume and steric hindrance limit the final molecular weights; among the monomers obtained from PHB depolymerisation, only ethylene glycol, due to its small size and linearity, was able to overcome these limitations. It was found that the 4HB-3HB monomer produced polyurethanes with higher molecular weights, with a weight-average molecular weight (M_w) between 8.7×10^3 and 1.5×10^4 g/mol, although with a more heterogeneous distribution, while the 2HE-3HB monomer led to a more moderate molecular weight growth, M_w between 7.4×10^3 and 7.9×10^3 g/mol, but with a more uniform and controlled distribution. In the two-step syntheses, the DBTDL route promoted a highly efficient initial conversion of the oligomer within the first 24 hours. As a future perspective, the samples were submitted for ^1H -NMR analysis at Hanze University of Applied Sciences for structural validation.

Keywords: Circular economy; Biopolymers; Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB); Chemical valorization; Sustainable polyurethanes.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
1. Introdução	1
2. Revisão da Literatura	4
2.1. Biopolímeros.....	4
2.1.1. Definição e Importância	4
2.1.2. Classificação Geral	5
2.2. Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)	6
2.2.1. Estrutura Química.....	6
2.2.2. Propriedades Físicas e Térmicas	7
2.2.3. Aplicações	9
2.2.4. Mecanismo de Biodegradação	10
2.3. Métodos de Reciclagem Química de Poliésteres	11
2.3.1. Alcoólise de PHB: Mecanismos e Produtos Típicos	13
2.3.1.1.Mecanismo de Transesterificação	13
2.3.1.2.Catálise Ácida e Básica	15
2.3.1.3.Avanços e Estudos Relevantes na Alcoólise de PHB	16
2.4. Valorização de Monómeros Derivados de PHB na Síntese de Poliuretanos (PU)	20
2.4.1. Introdução aos Poliuretanos	20
2.4.2. Mecanismo de Síntese.....	21
2.4.3. Potencial dos Derivados de PHB	23
2.4.4. Desempenho, Sustentabilidade e Aplicações Atuais	23
3. Materiais e Métodos.....	25

3.1. Materiais e Equipamentos	25
3.1.1. Reagentes e monómeros utilizados ao longo do trabalho experimental	25
3.1.2. Equipamentos	27
3.2. Procedimento Experimental	28
3.2.1. Determinação do Índice de Hidroxilo por Titulação.....	28
3.2.1.1.Procedimento Experimental para Determinação do Índice de Hidroxilo por Titulação.....	31
3.2.2. Síntese dos Poliuretanos (PUs)	33
3.2.2.1.Polimerização em Massa (Bulk)	33
3.2.2.2.Planeamento Experimental da Polimerização em Solução.....	36
3.2.2.2.1. Polimerização em Solução – Síntese em Uma Etapa	36
3.2.2.2.2. Polimerização em Solução – Síntese em Duas Etapas	39
3.2.3. Caracterização dos Poliuretanos (PUs)	41
3.2.3.1.Análise FTIR.....	41
3.2.3.2.Análise GPC-SEC	41
4. Resultados e Discussão	42
4.1. Determinação do Índice de Hidroxilo por Titulação	42
4.2. Síntese dos Poliuretanos (PUs)	47
4.2.1. Polimerização em Massa (Bulk)	47
4.2.2. Polimerização em Solução – Síntese em Uma Etapa	51
4.2.3. Polimerização em Solução – Síntese em Duas Etapas	54
4.3. Caracterização dos Poliuretanos (PUs)	57
4.3.1. Análise FTIR.....	57
4.3.2. Análise GPC-SEC	61
5. Conclusão e pesquisas futuras	73
6. Referências	74

Índice de Figuras

Figura 1 – Sistematização de polímeros biodegradáveis de acordo com a sua fonte de obtenção. Adaptado de [23].	6
Figura 2 – Estrutura química da unidade repetitiva do poli(3-hidroxibutirato) (PHB), destacando a sua configuração quiral e a presença do grupo lateral metilo.	7
Figura 3 – Mecanismo de biodegradação do PHB em condições aeróbias e anaeróbias. O esquema evidencia a influência de fatores externos (luz, temperatura e água), a ação das depolimerases na hidrólise das cadeias e os produtos finais do metabolismo microbiano (CO_2 , H_2O , CH_4 e biomassa). Adaptado de [28].	11
Figura 4 – Representação esquemática dos métodos de reciclagem química de poliésteres por solvólise.	13
Figura 5 – Representação esquemática do mecanismo de alcoólise do PHB. (A) Reação de degradação via quebra aleatória das cadeias com etilenoglicol ou glicerol. Adaptado de [12]. (B) Mecanismo de formação de oligómeros telequéricos. Adaptado de [14].	14
Figura 6 – Mecanismo geral de formação da ligação uretano através da reação de poliadição entre um grupo funcional isocianato e um grupo hidroxilo proveniente de um polioli.	21
Figura 7 – Esquema reacional da acetilação de grupos hidroxilo e respetiva hidrólise utilizando anidrido acético (Método de Teste A).	29
Figura 8 - Esquema reacional da acetilação de grupos hidroxilo e respetiva hidrólise utilizando anidrido ftálico (Método de Teste B).	30
Figura 9 – Montagem experimental da reação.	32
Figura 10 – Visualização do ponto de viragem na titulação ácido-base: (A) solução antes do ponto de equivalência; (B) ponto final da titulação assinalado pela coloração rosa persistente do indicador fenolftaleína.	33
Figura 11 – Etapas do processo de polimerização em massa (bulk) e isolamento dos poliuretanos obtidos: (A) aspeto dos frascos de reação após 48 horas de aquecimento a $60\text{ }^\circ\text{C}$; (B) etapa de purificação e lavagem com metanol; (C) produto final seco após 24 horas na estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$.	35
Figura 12 – Sistema reacional montado para a polimerização em solução: (A) frasco de reação selado e submetido a aquecimento em banho de parafina sob atmosfera inerte; (B) adição controlada de soluções reacionais, gota a gota com o auxílio de uma seringa.	37

Figura 13 – Evolução visual da síntese em duas etapas: (A) aspecto da mistura reacional após a conclusão da primeira etapa; (B) aspecto da mistura reacional após 4 dias de reação na segunda etapa.....	40
Figura 14 – Espectros de FTIR correspondentes à reação em uma única etapa (Experiência 1), após a adição do MDI ao monômero 4HB-3HB.....	58
Figura 15 – Espectros de FTIR correspondentes à formação do pré-polímero (Experiência 13), após 48 horas de reação entre o MDI e o oligômero.....	59
Figura 16 – Espectros de FTIR correspondentes ao produto final da reação (Experiência 13), após 5 dias de reação com a incorporação do monômero 2HE-3HB.....	60
Figura 17 - Resultados de cromatografia de permeação em gel (GPC) da experiência EXP1_1: (A) cromatograma em função do volume de eluição; (B) perfil de distribuição de massas moleculares.....	62
Figura 18 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 1 e 5: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.....	64
Figura 19 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 9 e 10: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.....	65
Figura 20 - Comparação de resultados de GPC para a experiência 7 e oligômero: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.....	66
Figura 21 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 1, 3, 4 e 7: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.....	67
Figura 22 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 2, 8 e 7: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.....	68
Figura 23 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 5, 6 e 7: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.....	69
Figura 24 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 11, 13 e 7: (A) e (C) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) e (D) perfis de distribuição de massas moleculares.....	70

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Comparação das propriedades físicas, térmicas e mecânicas do Poli(3-hidroxitirato) (PHB) e do Polipropileno (PP). Adaptado de [24].	8
Tabela 2 – Principais áreas de aplicação e funcionalidade do Poli(3-hidroxitirato) (PHB). Adaptado de [25].	9
Tabela 3 – Análise comparativa de diferentes metodologias de alcoólise do PHB.	18
Tabela 4 – Síntese de poliuretanos a partir de monómeros de origem natural.	22
Tabela 5 – Monómeros e oligómero utilizados no trabalho experimental. Para cada composto, é fornecida a estrutura química, a massa molecular, a origem química e o fornecedor.	26
Tabela 6 – Reagentes utilizados no trabalho experimental. Para cada composto, é fornecida a estrutura química, a massa molecular, a densidade (quando aplicável) e o fornecedor.	26
Tabela 7 – Equipamento adicional utilizado, incluindo modelo, marca e software.	28
Tabela 8 – Quantidades teóricas calculadas para os ensaios de polimerização em massa (bulk).	34
Tabela 9 – Parâmetros operacionais e volumes obtidos na titulação ácido-base dos polióis estudados.	45
Tabela 10 – Resultados analíticos, determinação do número de OH e da pureza reativa dos polióis estudados.	46
Tabela 11 – Massas e volumes reais dos reagentes e catalisadores introduzidos nos ensaios de polimerização em massa (bulk).	49
Tabela 12 – Massas dos produtos isolados e rendimentos obtidos nos ensaios de polimerização em massa (bulk).	50
Tabela 13 – Parâmetros operacionais, massas reais e condições reacionais introduzidos nas sínteses de poliuretano em solução.	53
Tabela 14 – Rendimentos obtidos e comportamento físico-visual das soluções de poliuretano após o tempo de reação.	54
Tabela 15 - Parâmetros operacionais, massas reais e condições reacionais introduzidos nas sínteses de poliuretano em solução em duas etapas.	56
Tabela 16 - Rendimentos obtidos e comportamento físico-visual das soluções de poliuretano em duas etapas após o tempo de reação.	57

Tabela 17 - Massas moleculares médias em número (M_n), em massa (M_w) e índices de polidispersão (PDI) dos poliuretanos sintetizados numa única etapa.	63
Tabela 18 - Massas moleculares médias em número (M_n), em massa (M_w) e índices de polidispersão (PDI) dos poliuretanos sintetizados em duas etapas.	71

Lista de Anexos

Anexo 1 - Ficha Técnica do Monómero 4-Hydroxybutyl (3R)-3-hydroxybutanoate (4HB-3HB)	b
Anexo 2 - Ficha Técnica do Monómero 2-Hydroxyethyl (3R)-3-hydroxybutanoate (2HE-3HB)	c
Anexo 3 - Ficha Técnica do Monómero 4-Hydroxybutyl 2-hydroxypropanoate (4HB-2HP).....	d
Anexo 4 - Ficha Técnica do Monómero 2-Hydroxyethyl 2-hydroxypropanoate (2HE-2HP).....	e
Anexo 5 - Ficha Técnica do Oligómero 4-Hydroxybutyl-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate (4HB-PHBHHx).....	f

Lista de Abreviaturas

2HE-2HP - 2-Hydroxyethyl 2-hydroxypropanoate

2HE-3HB - 2-Hydroxyethyl (3R) -3-hydroxybutanoate

4HB-2HP - 4-Hydroxybutyl 2-hydroxypropanoate

4HB-3HB - 4-Hydroxybutyl (3R) -3-hydroxybutanoate

4HB-PHBHHx - 4-Hydroxybutyl-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate

DBTDL - Dilaurato de Dibutilestanho

DMF – Dimetilformamida

E1cB – Mecanismo de eliminação unimolecular via base conjugada

FTIR - Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

FTIR-ATR - Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com refletância total atenuada

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

HDI - 1,6-diisocianato de hexametileno

IPDI – Diisocianato de isoforona

M_n - Massa molecular média em número

M_w - Massa molecular média em massa

MDI – 4,4'-diisocianato de difenilmetano

PCL – Policaprolactonas

PDI - Índice de polidispersão

PEG – Polietilenoglicol

PHAs - Poli(hidroxicanoatos)

PHB - Poli(3-hidroxibutirato)

PHB-*b*-PLA - Poli(3-hidroxibutirato) -*b*-poli(ácido láctico)

PHB-dióis - Oligómeros de poli(3-hidroxibutirato) com terminação hidroxilo (dióis)

PLA - Ácido poliláctico

PP – Polipropileno

PTSA – Ácido p-toluenossulfônico

PUDs – Dispersões aquosas de poliuretano

PUHE – Poli(uretano-hidroxiésteres)

PUs – Poliuretanos

RMN de ¹H – Ressonância Magnética Nuclear

SEC – Cromatografia de Exclusão Molecular

TEA – Trietilamina

1. Introdução

O elevado consumo de plásticos petroquímicos e a sua persistência ambiental têm impulsionado a investigação de biopolímeros como alternativas viáveis [1], [2]. Obtidos a partir de biomassa ou processos biotecnológicos, estes materiais destacam-se pela biodegradabilidade e pela capacidade de reduzir a pegada de carbono industrial. Além de favorecerem a gestão de resíduos e a valorização de subprodutos agroindustriais, os biopolímeros alinham-se com os princípios da economia circular. Contudo, a sua sustentabilidade depende de processos eficazes de valorização pós-uso, tornando a reciclagem química indispensável para maximizar o aproveitamento destes polímeros [1], [2], [3], [4].

O poli(3-hidroxibutirato) (PHB) destaca-se como o biopolímero mais investigado da família dos poli(hidroxialcanoatos) (PHAs), sendo valorizado pelas suas propriedades termoplásticas e biocompatibilidade, semelhantes às do polipropileno (PP) [5]. No entanto, a produção industrial de PHB em larga escala enfrenta desafios, como a sua estreita faixa de processamento térmico, já que o PHB se degrada rapidamente a temperaturas pouco acima do ponto de fusão, o que limita a reciclagem mecânica convencional [6]. Além disso, a sua elevada cristalinidade, confere-lhe fragilidade, e o custo de produção permanece elevado [7]. Estes desafios evidenciam a necessidade de explorar a reciclagem química por despolimerização, uma estratégia que permite superar as limitações térmicas e recuperar monómeros de alto valor [8].

No contexto da economia circular, a reciclagem química do PHB surge como uma alternativa superior à biodegradação ou reciclagem mecânica, pois evita a perda de carbono e energia ao recuperar unidades fundamentais, os monómeros [9]. Este processo permite a conversão controlada de resíduos em intermediários químicos de elevada pureza, como o 3-hidroxibutirato de metilo, que pode atuar como solvente sustentável. Assim, a reciclagem química possibilita a valorização contínua do PHB, atenuando os elevados custos de produção e integrando-o num modelo de ciclo de vida fechado [10], [11].

A despolimerização do poli(3-hidroxibutirato) (PHB) por alcoólise destaca-se como uma abordagem promissora para a conversão deste biopolímero em precursores químicos de menor massa molar e elevada versatilidade. Através da transesterificação controlada das ligações éster, é possível obter fragmentos funcionalizados, como os PHB-

dióis, com um controlo preciso sobre a sua funcionalidade final [12], [13], [14]. Esta abordagem supera a simples reciclagem, permitindo a modificação química do PHB para a sua posterior utilização como unidade estrutural na síntese de materiais avançados e copolímeros biodegradáveis [14], [15].

Neste enquadramento, os poliuretanos (PUs) surgem como uma classe de polímeros de grande interesse tecnológico, caracterizados pela elevada versatilidade estrutural e pela possibilidade de modulação das suas propriedades através da escolha adequada dos seus constituintes. A síntese dos poliuretanos baseia-se de forma geral, na reação entre polióis e diisocianatos, sendo que as propriedades finais do material são fortemente afetadas pela natureza química e pela massa molecular dos polióis considerados. A incorporação de PHB-dióis na síntese de poliuretanos permite a obtenção de materiais híbridos, também designados como poli(uretano-hidroxiésteres), que combinam a biodegradabilidade dos poliésteres com as propriedades mecânicas dos poliuretanos [14]. Estudos recentes demonstraram que poliuretanos sintetizados a partir de monómeros derivados da despolimerização do PHB apresentam melhorias significativas relativamente ao polímero original, incluindo maior ductilidade, melhor estabilidade térmica e maior facilidade de processamento [14], [15]. Além disso, a presença de segmentos de origem biológica na estrutura dos poliuretanos, contribui para a redução de dependência de matérias-primas petroquímicas, reforçando o carácter mais sustentável destes materiais.

Neste contexto, o presente trabalho insere-se numa estratégia de valorização química dos monómeros resultantes da despolimerização do PHB por alcoólise. O estudo experimental foi desenvolvido ao longo de quatro etapas sequenciais. Numa primeira fase, procedeu-se à caracterização analítica dos precursores, através da determinação do respetivo número de hidroxilo por titulação. Posteriormente, avaliou-se o seu potencial para a síntese de poliuretanos, iniciando-se os ensaios com a polimerização em massa, seguida da polimerização em solução por síntese numa única etapa e, por último, da polimerização em solução recorrendo a uma estratégia de síntese em duas etapas. Os materiais poliméricos obtidos por cada uma destas metodologias foram posteriormente caracterizados quanto à sua estrutura química e às suas propriedades moleculares, utilizando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia de exclusão por tamanho (GPC-SEC). Esta metodologia visa contribuir para o desenvolvimento de materiais poliméricos sustentáveis de origem biológica,

alinhados com os princípios da economia circular e com as exigências atuais da indústria dos polímeros.

2. Revisão da Literatura

2.1. Biopolímeros

2.1.1. Definição e Importância

Os biopolímeros são definidos como macromoléculas desenvolvidas a partir de organismos vivos, como plantas ou animais, os quais realizam processos metabólicos no interior das células, envolvendo reações catalisadas por enzimas e reações de polimerização. Estes materiais têm atraído cada vez mais o interesse das indústrias, em contrapartida aos polímeros sintéticos, que são derivados do petróleo, ou seja, de fontes não renováveis [16], [17]. Alguns fatores ambientais e socioeconômicos têm contribuído para o crescente interesse pelos biopolímeros, destacando-se os impactos ambientais decorrentes dos processos de extração e de refinação do petróleo, bem como a escassez deste recurso e o aumento do preço [1]. Devido à sua origem biológica e renovável, os biopolímeros compõem uma família de materiais com elevado potencial de substituição dos materiais convencionais, como metais, couro, vidro e madeira [3]. Estruturalmente, são considerados materiais poliméricos classificados como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas [18]. A sua crescente utilização é justificada por um conjunto de propriedades favoráveis, tais como resistência à tração, resistência à corrosão, boa processabilidade em baixas temperaturas e baixa reatividade [3].

Os biopolímeros representam uma excelente opção para a substituição de embalagens por apresentarem pontos positivos cruciais para a sustentabilidade, incluindo biodegradabilidade, baixo custo, abundância e elevada taxa de renovação [3], [16].

O elevado potencial dos biopolímeros é contrariado por desafios que limitam a sua expansão à escala industrial. Entre as principais barreiras identificadas destacam-se, a variabilidade das matérias-primas de origem biológica, a necessidade de desenvolver processos de produção mais eficientes e economicamente competitivos, e certas limitações de desempenho face a polímeros sintéticos avançados [19]. Contudo, no contexto da sustentabilidade ambiental e da economia circular, os biopolímeros são considerados como uma das soluções mais importantes para reduzir a dependência de petróleo e minimizar a pegada ambiental associada aos materiais convencionais [20].

2.1.2. Classificação Geral

Com o aumento do interesse por materiais sustentáveis e o desenvolvimento de novas moléculas, torna-se cada vez mais necessário classificar os polímeros. Assim, a classificação deve ter em conta três aspetos principais: a origem da matéria-prima, a estrutura química e a capacidade de degradação biológica (biodegradabilidade) [1].

A origem da matéria-prima evidencia a principal distinção em relação aos polímeros sintéticos, que derivam de fontes fósseis. Os biopolímeros são produzidos a partir de fontes renováveis, sendo classificados em três categorias consoante a sua via de síntese [1], [18], [21]:

- Biopolímeros naturais, sintetizados diretamente pelos organismos na natureza, obtidos por processos de extração e purificação da biomassa, constituindo os biopolímeros mais abundantes, como o amido e a celulose;
- Polímeros sintéticos biodegradáveis, produzidos por síntese química ou polimerização em reatores industriais, utilizando monómeros obtidos por fermentação, como o Ácido Polilático (PLA);
- Biopolímeros produzidos por fermentação microbiana, sintetizados por microrganismos como, bactérias e leveduras, em biorreatores através de processos de fermentação de substratos orgânicos, classe na qual se inserem Poli(hidroxicarboxilatos) (PHAs).

A estrutura química, por sua vez, determina as propriedades térmicas e mecânicas do material, sendo as classes mais representativas os polissacarídeos (unidades de açúcares), os poliésteres (ligação éster, $-COO-$, como o PHB) e as poliamidas (ligação amida, $-CONH-$). Esta organização estrutural influencia diretamente o comportamento do material e a sua aplicação final [1], [22].

A classificação pela biodegradabilidade é essencial por abordar o destino final do material e a sua relevância para a sustentabilidade. De acordo com a literatura, os polímeros biodegradáveis são descritos como materiais capazes de se decompor biologicamente pela ação enzimática de microrganismos, sendo convertidos em compostos simples, como dióxido de carbono, água e biomassa. Contudo, a distinção mais relevante neste contexto resulta da relação entre a origem do material e a sua

capacidade de degradação. É importante salientar que a origem biológica de um polímero não garante, por si só, a sua biodegradabilidade. Esta característica depende essencialmente da estrutura química do polímero, independentemente da fonte que lhe deu origem [1], [22].

A Figura 1 sistematiza estas relações, apresentando um fluxograma que classifica os principais polímeros de acordo com a sua origem e o seu comportamento ambiental.

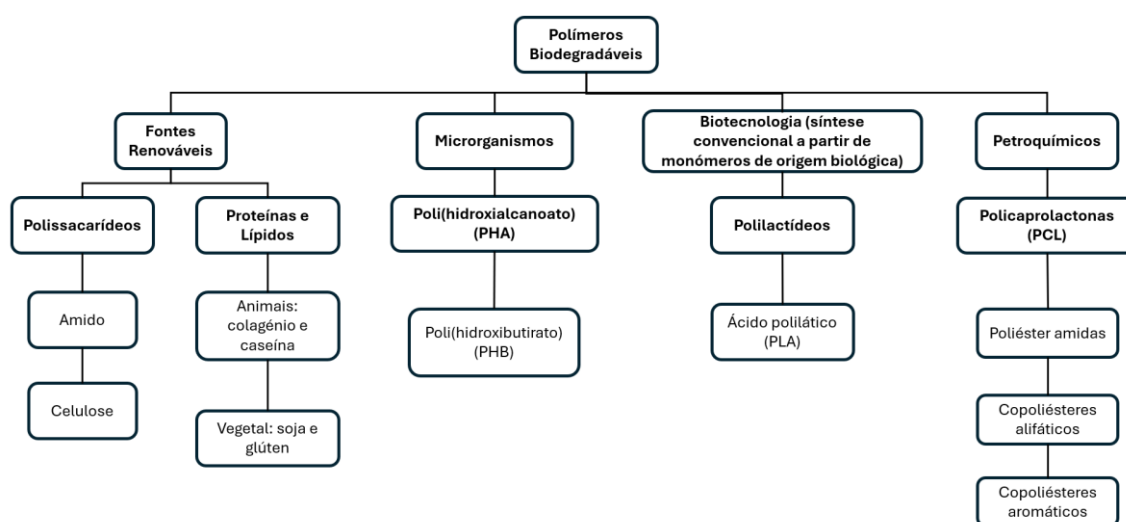


Figura 1 – Sistematização de polímeros biodegradáveis de acordo com a sua fonte de obtenção. Adaptado de [23].

2.2. Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)

2.2.1. Estrutura Química

O Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) é considerado o polihidroxialcanoato mais comum e amplamente investigado no grupo dos PHAs. Quimicamente, trata-se de um poliéster linear de natureza termoplástica, constituído por unidades repetidas de ácido 3-hidroxibutírico, como se pode observar na Figura 2. Estas unidades encontram-se interligadas por ligações éster, formadas entre o grupo carboxilo de um monómero e o grupo hidroxilo do monómero seguinte [24].

A estereorregularidade destaca-se como uma das propriedades estruturais mais relevantes do PHB. Devido à especificidade das enzimas bacterianas denominadas PHA sintases, que são responsáveis pela sua síntese, todos os monómeros apresentam uma configuração quiral específica, sendo produzidos exclusivamente no isómero (R). Esta configuração torna o PHB um polímero isotático, o que significa que todos os seus grupos laterais (metilo) estão orientados na mesma direção ao longo da cadeia polimérica [24].

A elevada regularidade estrutural do PHB promove uma organização molecular altamente ordenada, conduzindo à formação de um material com elevado grau de cristalinidade. Este polímero apresenta uma morfologia semicristalina, caracterizada pela disposição das cadeias poliméricas em lamelas cristalinas que se agregam em estruturas esféricas conhecidas como esferulitos. O grau de cristalinidade do PHB pode situar-se entre 60% e 80%, sendo este parâmetro determinante para as suas propriedades mecânicas, nomeadamente a elevada rigidez e o comportamento frágil. Em termos de organização molecular, o PHB apresenta semelhanças com polímeros sintéticos como o polipropileno [24].

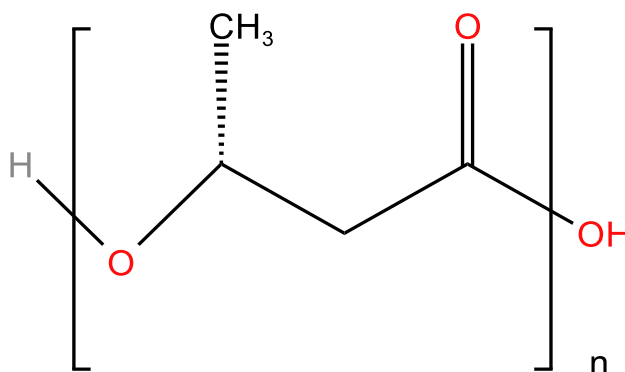


Figura 2 – Estrutura química da unidade repetitiva do poli(3-hidroxibutirato) (PHB), destacando a sua configuração quiral e a presença do grupo lateral metilo.

2.2.2. Propriedades Físicas e Térmicas

As propriedades físicas e térmicas do PHB determinam o seu comportamento mecânico, resultando num material com elevada rigidez que frequentemente se assemelha ao polipropileno (PP). No entanto, ao contrário de muitos termoplásticos convencionais, o PHB exibe ductilidade limitada e uma acentuada tendência à fragilização após o processamento. Este efeito é agravado pela cristalização secundária, um processo

contínuo de reorganização das cadeias poliméricas que aumenta progressivamente a fragilidade do material e diminui a sua resistência ao impacto [24].

Do ponto de vista térmico, o PHB apresenta um ponto de fusão (T_m) relativamente elevado, geralmente situado entre 165 °C e 175 °C. Por outro lado, uma das principais limitações deste biopolímero é a sua reduzida estabilidade térmica acima do ponto de fusão. A faixa de processamento térmico do PHB é particularmente estreita, uma vez que a sua temperatura de degradação se encontra próxima do T_m (aproximadamente 190 °C), o que pode levar à rápida degradação e quebra das cadeias poliméricas durante processos como a moldagem por injeção ou a extrusão [24].

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB apresenta valores entre 5 °C e 9 °C, significativamente superiores aos do PP, que se situam em valores negativos. Esta característica, em conjunto com o elevado grau de cristalinidade, confere ao material um comportamento frágil à temperatura ambiente, aumentando a sua suscetibilidade à rutura. Na Tabela 1, apresentam-se os valores típicos das principais propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PHB em comparação com o PP, de acordo com os dados disponíveis na literatura, evidenciando as semelhanças e os desafios deste biopolímero [24].

Tabela 1 – Comparação das propriedades físicas, térmicas e mecânicas do Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e do Polipropileno (PP). Adaptado de [24].

Propriedade	Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)	Polipropileno (PP)
Módulo de Tração (GPa)	3-3,5	1,95
Resistência à Tração (MPa)	20-40	31-45
Alongamento na Rutura (%)	5-10	50-145
Grau de Cristalinidade (%)	50-60	43-58
Temperatura de Fusão (°C)	165-175	160-169,1
Temperatura de Transição Vítrea (°C)	5-9	(-20--5)

2.2.3. Aplicações

O poli(3-hidroxibutirato) e a família dos polihidroxialcanoatos têm sido amplamente estudados no âmbito de pesquisas integradas em múltiplas áreas, envolvendo microbiologia, engenharia química e ciência dos polímeros. Estas investigações têm permitido o desenvolvimento de uma ampla diversidade de aplicações tecnológicas. A elevada versatilidade do PHB possibilita a sua utilização não apenas como alternativa aos plásticos convencionais, mas também como material de elevado valor acrescentado em setores industriais de elevado valor tecnológico. A Tabela 2 sintetiza as principais áreas de aplicação do PHB, evidenciando a sua relevância em diferentes setores da indústria atual [25].

Tabela 2 – Principais áreas de aplicação e funcionalidade do Poli(3-hidroxibutirato) (PHB). Adaptado de [25].

Área	Aplicação	Funcionalidade
Bioplásticos e Embalagens	Filmes, garrafas, fibras e utensílios descartáveis.	Substituto biodegradável de plásticos convencionais, com foco na sustentabilidade ambiental.
Biomédica	Fios de suturas, suportes para tecidos (scaffolds) e implantes.	Baseia-se na biocompatibilidade do polímero e na segurança dos produtos gerados durante a sua degradação no organismo.
Indústria Química	Produção de produtos químicos finos (fines chemical).	Utilizado como base biológica para a síntese de compostos químicos especializados e novos materiais.
Biotecnologia Industrial	Fortalecimento de estirpes bacterianas em fermentação.	Utilização das reservas de PHB para aumentar a robustez e a sobrevivência de microrganismos industriais.

A ampla variedade de aplicações do PHB mostra que se trata de um material funcional, cuja biocompatibilidade e origem renovável possibilitam o desenvolvimento

de processos industriais sustentáveis de base biológica. No entanto, para que a sua utilização em setores de elevado valor seja de facto sustentável a longo prazo, é essencial compreender não apenas o seu potencial tecnológico, mas também o seu comportamento no ambiente após o descarte, o que torna necessária a análise do seu mecanismo de biodegradação [25].

2.2.4. Mecanismo de Biodegradação

A biodegradação do PHB é um processo biológico complexo, no qual o polímero é convertido em moléculas simples que podem ser assimiladas pelos microrganismos. Este processo ocorre através de duas vias complementares: a via enzimática e a via microbiológica, e depende da relação entre as propriedades intrínsecas do material e as condições ambientais, incluindo temperatura, pH e humidade. Em condições aeróbias, a degradação conduz à formação de dióxido de carbono e água, enquanto em ambientes anaeróbios é observado o desenvolvimento de metano, como pode ser observado na Figura 3 [26].

O processo inicia-se pela via enzimática, que envolve a ação de enzimas específicas denominadas depolimerases. Estas enzimas, produzidas por diversas bactérias e fungos, hidrolisam as ligações éster presentes na cadeia polimérica. Esta etapa ocorre na superfície do polímero, onde as depolimerases extracelulares fragmentam o material sólido em oligómeros e monómeros solúveis. Posteriormente, através da via microbiológica, estes produtos de menor peso molecular são assimilados pelas células microbianas, sendo mineralizados para a produção de energia e biomassa [26], [27].

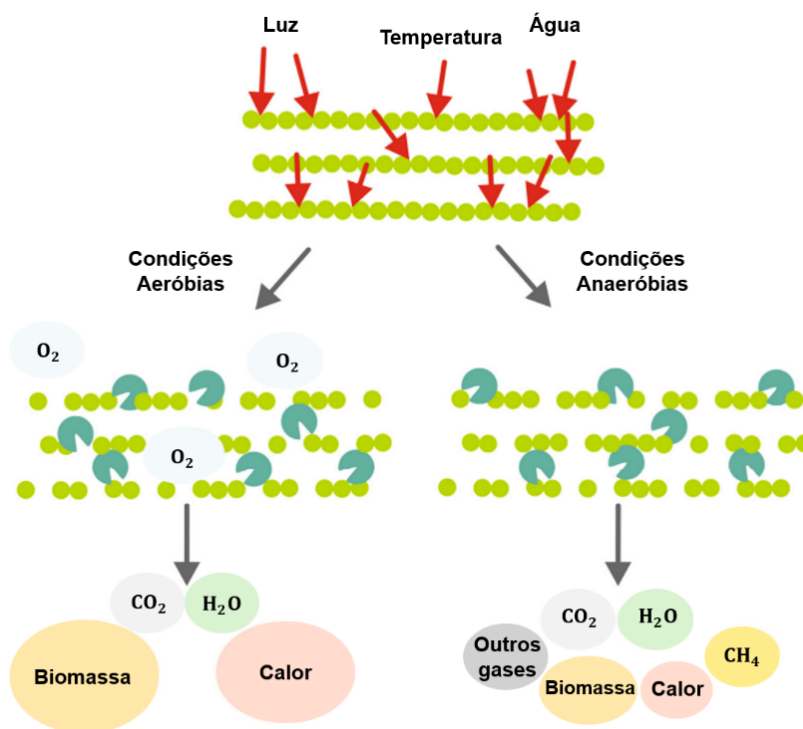


Figura 3 – Mecanismo de biodegradação do PHB em condições aeróbias e anaeróbias. O esquema evidencia a influência de fatores externos (luz, temperatura e água), a ação das depolimerases na hidrólise das cadeias e os produtos finais do metabolismo microbiano (CO_2 , H_2O , CH_4 e biomassa). Adaptado de [28].

Um fator determinante que influencia a taxa de biodegradação é a morfologia do polímero, especialmente a relação entre regiões amorfas e cristalinas. A literatura demonstra que a degradação enzimática ocorre predominantemente nas regiões amorfas, devido à maior mobilidade das cadeias poliméricas, tornando-as mais acessíveis ao sítio ativo das enzimas. Por outro lado, a elevada cristalinidade do PHB atua como uma barreira física, dificultando a difusão das depolimerases e reduzindo significativamente a velocidade de decomposição das zonas cristalinas [26].

2.3. Métodos de Reciclagem Química de Poliésteres

A reciclagem química, também designada na literatura como reciclagem terciária, baseia-se na despolimerização de materiais poliméricos em monómeros ou oligómeros, bem como na sua transformação em matérias-primas químicas de elevado valor acrescentado por meio de modificações na estrutura química do polímero [29]. Em

contraste com a reciclagem mecânica, que é limitada pela degradação térmica dos materiais e pela acumulação de contaminantes, a via química permite a obtenção de materiais com propriedades equivalentes às dos polímeros de referência, enquadrando-se nos princípios da economia circular [30].

A reciclagem de poliésteres é particularmente favorecida pela natureza química da ligação éster, a qual apresenta elevada suscetibilidade à quebra por meio de reações de solvólise. Neste contexto, a literatura descreve diversas abordagens químicas para a despolimerização destes materiais, entre as quais se destacam diferentes metodologias baseadas no tipo de solvente ou reagente utilizado [30].

Entre estas metodologias, a hidrólise destaca-se como um processo em que a água é utilizada como agente de quebra das ligações éster, resultando na formação dos ácidos dicarboxílicos e dióis correspondentes. Este método, pode ser realizado em meio ácido, básico ou neutro, é valorizado pela utilização da água como reagente sustentável e de baixo impacto ambiental, embora exija condições reacionais mais exigentes para alcançar elevados níveis de conversão [30].

Paralelamente, a alcoólise engloba os processos que utilizam álcoois como agentes de degradação, subdividindo-se conforme a natureza do álcool utilizado. A glicólise constitui um dos processos mais amplamente investigados, baseando-se na utilização de um glicol, como o etilenoglicol, na presença de catalisadores, conduzindo à formação de monómeros. Este processo é considerado promissor por ser mais fácil de implementar a nível industrial e por utilizar condições de reação menos agressivas, embora a limpeza e separação dos produtos finais ainda exijam um controlo rigoroso [30]. Enquanto a metanólise baseia-se na degradação do poliéster em metanol sob condições elevadas de temperatura e pressão. A principal vantagem deste método é a elevada qualidade dos monómeros obtidos, os quais apresentam um elevado grau de pureza. Esta característica facilita a produção de novos materiais sem perda de propriedades, tornando a metanólise uma solução eficaz para o tratamento de resíduos plásticos mistos ou com elevado teor de impurezas [29]. Método similar, como a etanólise, segue um princípio semelhante para a produção de ésteres alquílicos utilizados como blocos de construção em novas vias de síntese química [30].

Por fim, os processos de aminólise e amonólise recorrem à utilização de aminas ou amoníaco para promover a degradação dos poliésteres, resultando na formação de

amidas funcionais. Estes métodos têm sido destacados pelo seu potencial de valorização avançada, permitindo a conversão de resíduos poliméricos em produtos químicos de maior valor acrescentado [29].

As diversas rotas de despolimerização química por solvólise, bem como os respetivos reagentes e produtos obtidos, encontram-se esquematizados na Figura 4.

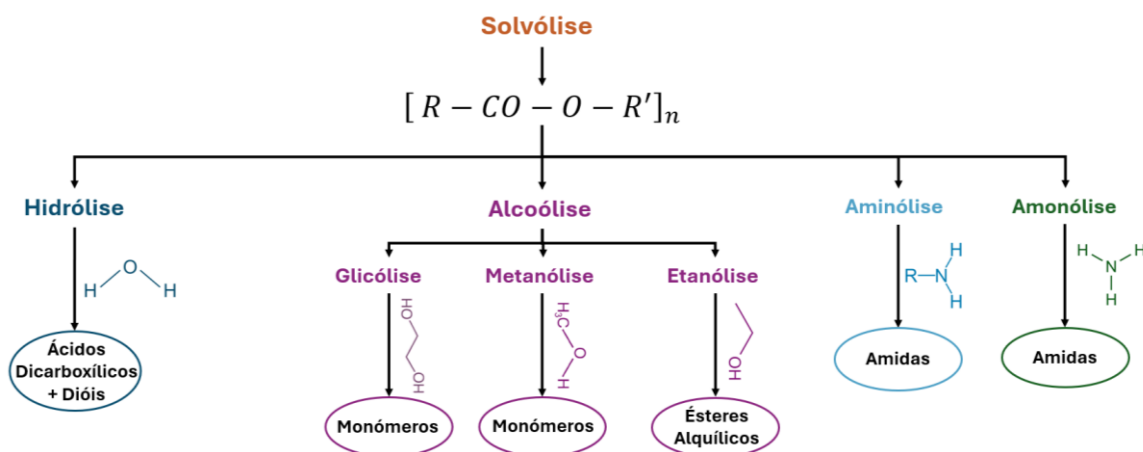


Figura 4 – Representação esquemática dos métodos de reciclagem química de poliésteres por solvólise.

Apesar de a reciclagem química enfrentar desafios de natureza económica, associados sobretudo ao elevado consumo energético e à necessidade de catalisadores eficientes, esta abordagem constitui, em muitos casos, a única alternativa viável para a valorização de resíduos poliméricos inadequados para a reciclagem mecânica, desempenhando assim um papel fundamental na sustentabilidade a longo prazo da indústria dos polímeros [29].

2.3.1. Alcoólise de PHB: Mecanismos e Produtos Típicos

2.3.1.1. Mecanismo de Transesterificação

A alcoólise do PHB ocorre predominantemente através de um mecanismo de transesterificação, que consiste na quebra das ligações éster da cadeia polimérica através do ataque nucleofílico de um álcool. Este processo ocorre através de uma rutura aleatória das cadeias, na qual as moléculas de álcool promovem a fragmentação do polímero de

elevado peso molecular em unidades menores, tais como oligómeros ou macromonómeros [12].

Do ponto de vista químico, a reação inicia-se com a interação do grupo hidroxilo ($-OH$) do álcool ao carbono eletrofílico do grupo carbonilo presente na unidade repetitiva do PHB. Este ataque conduz à formação de um intermediário tetraédrico instável que, ao colapsar, resulta na rutura da ligação éster original. A utilização de dióis ou polióis, como o etilenoglicol ou o glicerol, permite a obtenção de oligómeros telechélidos, isto é, fragmentos de PHB funcionalizados nas duas extremidades com grupos hidroxilo reativos (PHB-dióis), conforme apresentado na Figura 5 [14].

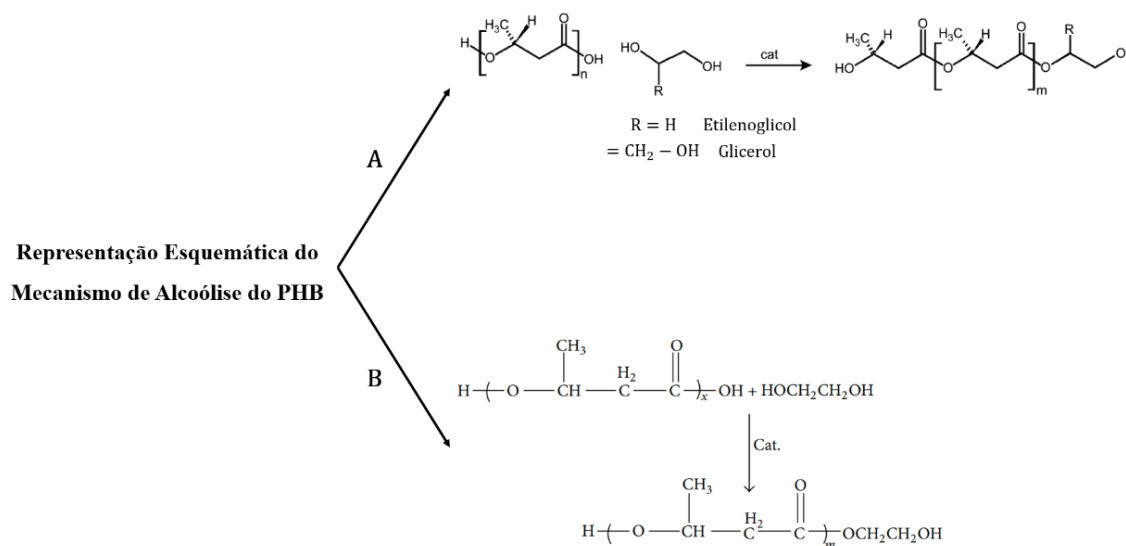


Figura 5 – Representação esquemática do mecanismo de alcoólise do PHB. (A) Reação de degradação via quebra aleatória das cadeias com etilenoglicol ou glicerol. Adaptado de [12]. (B) Mecanismo de formação de oligómeros telequélidos. Adaptado de [14].

Para além do mecanismo puramente nucleofílico, a literatura descreve mecanismos alternativos que dependem das condições reacionais. Estudo refere que, sob determinadas condições de temperatura moderada e na presença de centros aniónicos, a degradação pode decorrer segundo um mecanismo do tipo E1cB , eliminação unimolecular via base conjugada. Neste caso, a remoção de um protão ácido do carbono C2 da unidade de hidroxibutirato resulta na formação de terminações insaturadas do tipo crotonato nos fragmentos obtidos [13].

Desta forma, o desempenho da transesterificação na despolimerização do PHB baseia-se na sua capacidade de promover uma fragmentação controlada das ligações éster, preservando simultaneamente a integridade química das unidades de 3-hidroxibutirato. A preservação da estrutura fundamental é crucial para garantir que os fragmentos obtidos, mantenham a funcionalidade química necessária para aplicações subsequentes ou para a recuperação de monómeros puros. O controlo do processo é determinado pelo catalisador e pelas condições térmicas, além da natureza do álcool, influenciando diretamente a cinética e a seletividade da fragmentação das cadeias [12], [14].

2.3.1.2. Catálise Ácida e Básica

A despolimerização do PHB por alcoólise é um processo dependente do catalisador, o qual define o mecanismo reacional e, conseqüentemente, a eficiência e a seletividade da reação. A literatura evidencia diferenças entre os tipos de catálise ácida e básica, refletidas na cinética do processo e na natureza química dos produtos obtidos.

Na catálise ácida, o mecanismo baseia-se na ativação das ligações éster ao longo da cadeia polimérica. Estudos demonstraram que o uso de ácidos fortes, como o p-toluenossulfônico (PTSA), promove a protonação do oxigénio do grupo carbonilo ($C=O$), aumentando significativamente o carácter eletrofílico do carbono, facilitando o ataque nucleofílico de moléculas de álcool, como o etilenoglicol, mesmo a temperaturas moderadas. Este tipo de catálise é particularmente vantajoso para a síntese de oligómeros de baixo peso molecular, garantindo um controlo rigoroso sobre a funcionalidade terminal das cadeias. Sob estas condições, a reação decorre predominantemente por quebra aleatória das cadeias poliméricas, originando oligómeros telechélidos terminados em grupos hidroxilo (PHB-dióis). Além disso, a catálise ácida apresenta elevada seletividade para reações de transesterificação, minimizando a ocorrência de reações secundárias de eliminação térmica, que poderiam comprometer a funcionalidade das extremidades da cadeia [12], [14].

Em contraste, a catálise básica promove um percurso reacional distinto, frequentemente associado a mecanismos de natureza aniónica. O estudo de Kawalec et al. (2010), demonstrou que a presença de bases de Bronsted, como sais de metais alcalinos (acetatos ou carbonatos de cézio, potássio ou lítio), afeta de forma significativa a estabilidade térmica do PHB e o mecanismo da sua degradação. Neste contexto, em vez

da ativação direta do carbonilo, a espécie básica promove a desprotonação do carbono α (carbono C2) da unidade de hidroxibutirato. A remoção deste protão ácido gera um centro aniónico intermediário que desencadeia um mecanismo de eliminação do tipo E1cB. Como resultado, ocorre a rutura da ligação éster acompanhada da formação de uma ligação dupla C = C, originando fragmentos com terminações insaturadas do tipo crotonato [13].

A escolha entre um sistema catalítico ácido ou básico é, portanto, determinante para o tipo de macromonómeros pretendido. Enquanto a catálise ácida é a via preferencial para a obtenção de dióis reativos destinados a etapas posteriores de policondensação, como na síntese de poliuretanos, a catálise básica, bem como a presença de impurezas metálicas com carácter básico, favorece a formação de produtos insaturados. Estes últimos podem ser indesejáveis quando o objetivo é preservar a funcionalidade hidroxilo em ambas as extremidades da cadeia polimérica [13], [26].

2.3.1.3. Avanços e Estudos Relevantes na Alcoólise de PHB

A alcoólise tem sido amplamente estudada como uma estratégia promissora para a valorização do poli(3-hidroxibutirato) (PHB). Este processo permite a conversão de um polímero rígido e de difícil processamento em oligómeros de menor massa molar, que funcionam como unidades estruturais versáteis, mais facilmente integráveis no desenvolvimento de novos materiais.

Os primeiros estudos realizados demonstraram que a alcoólise controlada do PHB, utilizando 1,6-hexanodiol, possibilita a obtenção de macromonómeros bifuncionais, com potencial aplicação na área biomédica [31]. Posteriormente, estudos realizados aprofundaram esta abordagem, provando que a massa molecular pode ser reduzida em quase duas ordens de grandeza através de uma quebra aleatória das cadeias, resultando em oligómeros telechélidos (PHB-dióis), adequados para diversas reações químicas subsequentes [12], [32].

A natureza do sistema catalítico e as condições reacionais assumem um papel determinante no controlo do processo, sendo a catálise ácida a abordagem mais frequentemente utilizada para a obtenção de dióis. No entanto, Kawalec et al. (2010), num estudo introduziram uma via aniónica inovadora que, a temperaturas elevadas em curtos

tempos de reação, favorece o mecanismo E1cB gerando macromonómeros com terminações insaturadas, os crotonatos [13]. Paralelamente, noutro artigo estudaram como a despolimerização térmica tem sido utilizada para identificar os fragmentos gerados durante a quebra das ligações éster, revelando que a presença de iões metálicos, como o cálcio, pode acelerar drasticamente a degradação do material [33].

No artigo de Don et al. (2018), utilizaram a metanólise para criar oligómeros que servem de iniciadores para a polimerização de lactídeo, resultando em copolímeros de bloco PHB-*b*-PLA. Esta abordagem é particularmente relevante por fornecer dados cinéticos fundamentais para o controlo e otimização da produção destes novos polímeros biodegradáveis [15].

A Tabela 3 apresenta uma análise comparativa detalhada destes progressos científicos, consolidando as metodologias e os avanços alcançados na modificação química do PHB.

Tabela 3 – Análise comparativa de diferentes metodologias de alcoólise do PHB.

(continua)

Objetivo Principal	Agente de Alcoólise	Sistema Catalítico	Solvente	Temperatura e Tempo	Massa Molecular (M_n) obtida	Caracterização	Aplicação	Referência
Síntese de macromonómeros bifuncionais	1,6-hexanodiol	Ácido p-toluenossulfônico anidro	1,2-dicloroetano	80 °C; 6 h (alcoólise) + 1 h (formação do macrómero)	~ 1550 a 1700 g/mol	Titulação de grupos OH, RMN de ^1H , GPC	Dispositivos biomédicos	[31]
Oligômeros de PHB para copolímeros	Etilenoglicol e glicerol	Ácido p-toluenossulfônico	Clorofórmio (refluxo)	~ 61 °C; 5-360 minutos	3000 a 130000g/mol	SEC, viscosimetria	Embalagens; Componentes para pinturas; Dispositivos e materiais biomédicos.	[12]
Macromonómeros com grupo crotonato	Degradação térmica aniônica	Sais de ácidos fracos de Bronsted-Lowry (acetatos e carbonatos de Cs, K e Li).	---	150-170 °C; 2-20 minutos	Redução de 144000 g/mol para cerca de 1700 g/mol	RMN de ^1H	Precusores para novos compostos químicos; Produção de espumas poliméricas.	[13]

Objetivo Principal	Agente de Alcoólise	Sistema Catalítico	Solvente	Temperatura e Tempo	Massa Molecular (M_n) obtida	Caracterização	Aplicação	Referência
Oligômeros hidroxilados	Etilenoglicol e glicerol	Ácido p-toluenossulfônico	Clorofórmio	60 °C (sob refluxo); 2 a 24 horas	Redução de 600000 g/mol para cerca de 4890 g/mol	RMN de ^1H , viscosimetria	Engenharia de tecidos (scaffolds); Sistemas controlados de liberação de fármacos	[32]
Estudo do mecanismo de β -eliminação	Despolimerização térmica	Iões metálicos residuais (Ca^{2+})	---	180-270 °C; 30 minutos	Redução de 110990 g/mol para cerca de 4410 g/mol	GPC, RMN de ^1H	Fibras; Bioplásticos; Biomateriais para implantes; Sistemas de liberação de fármacos; Biocombustíveis e materiais de embalagem.	[33]
Metanólise do PHB para a síntese de copolímeros em bloco PHB-b-PLA	Metanol	Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	Clorofórmio	80-100 °C; até 24 horas	Redução de 110,2 kg/mol para valores entre 7,43 kg/mol e 2,27 kg/mol	GPC, RMN de ^1H	Compatibilizantes de misturas poliméricas; Precursores de micelas para nanomedicina.	[15]

Em suma, os dados apresentados na Tabela 3 mostram que a alcoólise do PHB não é um processo uniforme, mas dependente das condições reacionais aplicadas. A transição de metodologias baseadas em catálise ácida e tempos de reação prolongados para abordagens de degradação térmica rápida ou via aniônica evidencia um maior controlo da massa molecular e da funcionalidade terminal. Esta versatilidade amplia o potencial do PHB, permitindo a sua utilização como base química na síntese de novos copolímeros e no desenvolvimento de dispositivos biomédicos avançados.

2.4. Valorização de Monómeros Derivados de PHB na Síntese de Poliuretanos (PU)

2.4.1. Introdução aos Poliuretanos

Os poliuretanos (PU) constituem uma das famílias mais versáteis e amplamente utilizadas de polímeros sintéticos, sendo frequentemente designados como o “quinto plástico” mais utilizado à escala global [34]. A sua relevância industrial está associada à capacidade de assumirem propriedades físicas muito distintas, permitindo a produção de uma vasta gama de materiais que se adaptam a diversas necessidades técnicas. Esta flexibilidade traduz-se na fabricação desde espuma flexíveis, amplamente utilizadas para garantir conforto em mobiliário e assentos, até elastómeros de alta performance, como revestimentos protetores, adesivos e selantes [35], [36]. Nos setores automóvel e da construção, destacam-se pela durabilidade e pelas propriedades de isolamento térmico e acústico. Na área biomédica, a sua biocompatibilidade tem possibilitado o desenvolvimento de dispositivos médicos de elevada relevância [34], [35].

Contudo, o atual enquadramento da química sustentável impõe novos desafios ao desenvolvimento destes materiais. A dependência de matérias-primas de origem fóssil e a toxicidade associada aos isocianatos convencionais têm impulsionado a investigação científica no sentido de desenvolver “poliuretanos verdes” [35]. Neste contexto, os monómeros de origem bacteriana, como os derivados da despolimerização do PHB, surgem como substitutos promissores. Ao contrário dos polióis derivados do petróleo, estes monómeros são biocompatíveis, renováveis e permitem a síntese de poliuretanos com uma pegada de carbono reduzida, alinhando o desempenho técnico com princípios de sustentabilidade e economia circular [14], [15].

2.4.2. Mecanismo de Síntese

O mecanismo fundamental para a formação dos poliuretanos baseia-se na reação de poliadição entre um grupo isocianato ($-NCO$) e um grupo hidroxilo ($-OH$), resultando na formação da ligação uretano ($-NH - COO -$) [34], [35]. Quimicamente, o processo envolve o ataque nucleofílico do átomo de oxigênio do grupo hidroxilo, presente no poliol, ao carbono eletrofilico do grupo isocianato, conforme ilustrado na Figura 6. Esta reação pode ser catalisada por compostos organometálicos ou aminas terciárias para aumentar a eficiência da polimerização [36].

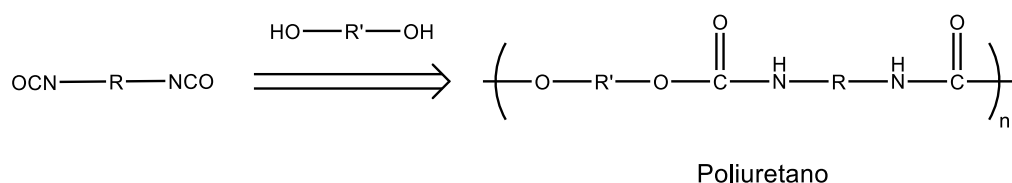


Figura 6 – Mecanismo geral de formação da ligação uretano através da reação de poliadição entre um grupo funcional isocianato e um grupo hidroxilo proveniente de um poliol.

Industrialmente, a síntese de poliuretanos é realizada num método com duas etapas, produz-se primeiro um pré-polímero através da reação do isocianato com o poliol, que é posteriormente submetido a uma extensão da cadeia através da adição de extensores, geralmente dióis ou diaminas de baixa massa molar, o que permite não só elevar o peso molecular final, mas também definir com precisão a morfologia do polímero [37]. A estrutura resultante corresponde a um copolímero segmentado em blocos, constituído por segmentos rígidos e segmentos flexíveis. Os segmentos rígidos são formados predominantemente pela reação entre o isocianato e o extensor de cadeia, enquanto os segmentos flexíveis correspondem às cadeias do poliol. A separação entre os segmentos é o que confere aos PUs as suas propriedades mecânicas, onde os segmentos rígidos atuam como pontos de reticulação física numa matriz elastomérica flexível [37], [38].

A integração destes recursos renováveis na produção de poliuretanos exige, contudo, uma compatibilização química entre a estrutura do monómero de origem natural e os reagentes isocianatos. Enquanto os polióis convencionais apresentam uma estrutura

linear e funcionalidade bem definida, a utilização de derivados como o PHB requer processos prévios de funcionalização para garantir a presença de grupos terminais reativos [14], [15]. Esta modificação estrutural é determinante para preservar a morfologia segmentada anteriormente referida, garantindo que as cadeias provenientes de fontes bacterianas se integrem de forma eficaz aos segmentos rígidos do polímero.

A Tabela 4 sistematiza diferentes abordagens reportadas na literatura para a produção de poliuretanos a partir de fontes naturais, detalhando os precursores utilizados, as condições reacionais e as propriedades em cada estudo.

Tabela 4 – Síntese de poliuretanos a partir de monómeros de origem natural.

Tipo de Monómero Natural	Isocianato	Condições	Objetivo	Aplicações	Referência
Óleo de mamona (poliol)	HDI e IPDI	80 °C, seguida de neutralização com TEA e dispersão aquosa	Obter dispersões aquosas estáveis com baixo teor de solventes voláteis	Filmes, espumas, revestimentos, adesivos, dispositivos biomédicos, selantes e elastómeros	[34]
Poliol de óleo vegetal epoxidado	MDI e HDI	Preparação do óleo para aceitar a reação, seguida de mistura direta dos componentes	Criar poliuretanos a partir de óleos vegetais abundantes e baratos	Espumas rígidas, isolamentos e plásticos industriais	[35]
1,4-butanodiol bio	MDI	80 °C, 5h + cura térmica a 80 °C, 24 h	Estudar como o monómero biológico afeta a forma do material	Materiais com memória de forma e adesivos inteligentes	[38]

A análise da Tabela 4 mostra que a síntese de poliuretanos de origem natural exige um controlo rigoroso das condições reacionais. O estudo de Sharan et al. (2025) destaca-se pela conversão de sistemas de óleo de mamona em dispersões aquosas (PUDs), sendo a neutralização com trietilamina (TEA) determinante para permitir a sua dispersão em água [34]. Por outro lado, a utilização de óleos vegetais privilegia a eficiência do processo, recorrendo à funcionalização prévia para possibilitar a mistura direta dos reagentes [35]. A incorporação de 1,4-butanodiol bio permite obter várias aplicações, que dependem de uma cura térmica de 24 horas a 80 °C para estabilizar a rede polimérica [38].

2.4.3. Potencial dos Derivados de PHB

A utilização de derivados de polihidroxibutirato (PHB) como precursores na síntese de poliuretanos apresenta vantagens estratégicas que unem a viabilidade química à sustentabilidade ambiental. O PHB é um poliéster de origem natural, sintetizado e acumulado por diversas bactérias como reserva de carbono, apresentando, portanto, uma proveniência renovável e independente de recursos fósseis [15]. Do ponto de vista estrutural, a despolimerização controlada do PHB, através de processos como a alcoólise, permite obter oligómeros funcionalizados com grupos hidroxilo terminais, conhecidos como PHB-dióis. A presença dos grupos hidroxilo é determinante, uma vez que permite que os derivados atuem como polióis de base biológica, reagindo com isocianatos na formação de cadeias e redes de poliuretanos [14].

Um fator determinante que reforça a viabilidade destes derivados é a capacidade de ajustar a sua massa molar durante o processo de degradação. Segundo Don e Liao (2018), o controlo da massa molar do monómero bacteriano permite ajustar propriedades estruturais do poliuretano formado, nomeadamente a densidade de reticulação e a flexibilidade das cadeias de poliuretano resultantes [15]. Além disso, a natureza química do PHB confere ao poliuretano final uma biodegradabilidade parcial ou total, dependendo da proporção de segmentos bacterianos incorporados. Esta característica revela-se particularmente relevante no desenvolvimento de materiais com menor persistência ambiental, permitindo que o polímero se degrade em produtos não tóxicos após o seu ciclo de vida [14], [34]. Assim, os derivados de PHB não apenas asseguram os requisitos funcionais necessários à síntese de poliuretanos, como também acrescentam valor ao material final através da sua biocompatibilidade e da redução do impacto ambiental.

2.4.4. Desempenho, Sustentabilidade e Aplicações Atuais

A literatura científica confirma que a síntese de poliuretanos incorporando polihidroxialcanoatos, nomeadamente o PHB, constitui uma área de investigação consolidada e em contínuo desenvolvimento. Estudos como os de Xue et al. (2016) demonstram a obtenção de poliuretanos de blocos anfifílicos a partir de monómeros de

PHB-diol, evidenciando que os segmentos de origem bacteriana podem ser integrados na cadeia polimérica principal sem comprometer a estabilidade estrutural do material [14].

Quando comparados com poliuretanos convencionais de base petroquímica, os PUs derivados de PHB revelam melhorias relevantes em determinadas propriedades. O carácter semicristalino do PHB confere maior robustez térmica e mecânica ao polímero final, possibilitando um controlo mais preciso da rigidez e do grau de cristalinidade [14]. Além disso, enquanto os PUs tradicionais são persistentes no ambiente, a incorporação de segmentos de PHB confere capacidade de biodegradação, permitindo que o material se decomponha de forma controlada em subprodutos não tóxicos [34].

Do ponto de vista da sustentabilidade, estes materiais destacam-se de forma significativa. A utilização de monómeros de origem bacteriana contribui para a redução da pegada de carbono e da dependência de recursos fósseis, promovendo um modelo de economia circular em que o polímero pode ser produzido a partir de fontes renováveis e posteriormente degradado de forma ambientalmente segura [15], [34].

No que se refere às aplicações, os poliuretanos baseados em PHB destacam-se sobretudo no setor biomédico, devido à sua biocompatibilidade e à capacidade de ajustar tanto as propriedades de superfície como a taxa de degradação do material. Atualmente, estas aplicações concentram-se principalmente na engenharia de tecidos e medicina regenerativa, onde são usados na criação de scaffolds porosos que promovem a adesão e o crescimento celular. Estas estruturas são desenhadas para apresentar uma taxa de degradação sincronizada com a formação de novo tecido biológico, funcionando como uma matriz temporária que é gradualmente substituída pelas próprias células do organismo. Ao mesmo tempo, a capacidade de sintetizar poliuretanos anfífilos, com blocos hidrofílicos e hidrofóbicos, permite a construção de estruturas capazes de formar interfaces estáveis em meio aquoso. Esta propriedade é essencial para o desenvolvimento de biomateriais avançados que otimizam a interação entre o polímero sintético e o ambiente biológico, garantindo uma integração segura e eficiente com os tecidos vivos [14], [34]. Em resumo, os poliuretanos derivados de PHB constituem um avanço na criação de materiais com propriedades mecânicas controláveis e alta biocompatibilidade.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais e Equipamentos

Esta secção apresenta os materiais, reagentes e equipamentos utilizados no trabalho experimental, incluindo os monómeros derivados da despolimerização do PHB e os reagentes necessários para a síntese dos poliuretanos, bem como as técnicas aplicadas na sua caracterização físico-química.

3.1.1. Reagentes e monómeros utilizados ao longo do trabalho experimental

Diversos reagentes químicos e monómeros foram utilizados ao longo do trabalho experimental. As Tabelas 5 e 6 apresentam a lista dos compostos utilizados. Para cada reagente, é fornecida informação sobre a estrutura química, massa molecular, a marca e, quando aplicável, a densidade e a origem química, de forma a garantir a rastreabilidade e a reprodutibilidade dos ensaios. Adicionalmente, foram incluídos dióis e reagentes comerciais de referência com o intuito de estabelecer controlos experimentais e permitir uma análise comparativa com os novos monómeros e oligómero. Os monómeros de base biológica e o oligómero foram fornecidos pela Hanze University of Applied Sciences, sendo obtidos através de processos de despolimerização. Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem purificação adicional. As respetivas fichas técnicas encontram-se organizadas nos Anexos 1 a 4 para os monómeros, e no Anexo 5 para o oligómero.

Tabela 5 – Monômeros e oligômero utilizados no trabalho experimental. Para cada composto, é fornecida a estrutura química, a massa molecular, a origem química e o fornecedor.

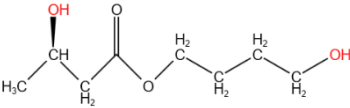
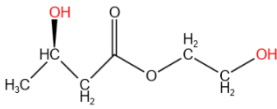
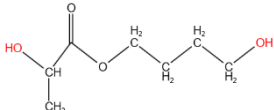
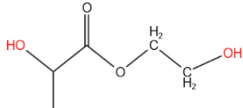
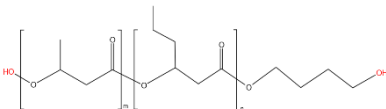
Composto	Estrutura Química	Massa Molecular (g/mol)	Origem Química
4-Hydroxybutyl (3R) - 3-hydroxybutanoate (4HB-3HB)		176,21	PHA
2-Hydroxyethyl (3R)-3-hydroxybutanoate (2HE-3HB)		148,16	PHA
4-Hydroxybutyl 2-hydroxypropanoate (4HB-2HP)		162,19	Ácido láctico
2-Hydroxyethyl 2-hydroxypropanoate (2HE-2HP)		134,13	Ácido láctico
4-Hydroxybutyl-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate (4HB-PHBHHx)		2169,38	PHA

Tabela 6 – Reagentes utilizados no trabalho experimental. Para cada composto, é fornecida a estrutura química, a massa molecular, a densidade (quando aplicável) e o fornecedor.

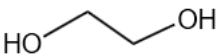
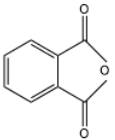
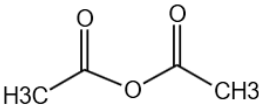
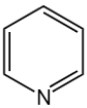
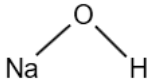
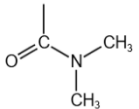
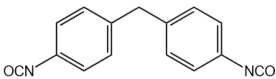
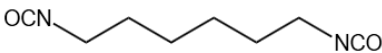
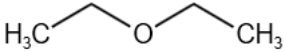
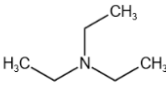
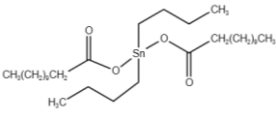
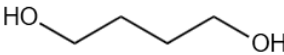
Reagentes	Estrutura Química	Massa Molecular (g/mol)	Densidade (g/mL)	Fornecedor
Etilenoglicol		62,07	1,11	Merck
Anidrido Ftálico		148,12	1,53	EMD Millipore
Anidrido Acético		102,09	1,08	Thermo Scientific
Piridina		79,10	0,982	Thermo Scientific

Tabela 6 – Continuação.

Reagentes	Estrutura Química	Massa Molecular (g/mol)	Densidade (g/mL)	Fornecedor
Hidróxido de Sódio		39,997	2,13	Vencilab
Dimetilformamida (DMF)		73,09	0,994	Fisher Scientific
Metileno Difenil Diisocianato (MDI)		250,25	1,23	Sigma-Aldrich
Diisocianato de hexametileno (HDI)		168,2	1,05	Sigma-Aldrich
Metanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	32,04	0,791	Fisher Scientific
Éter dietílico		74,12	0,713	Fisher Scientific
Trietilamina (TEA)		101,19	0,7280	Acros Organics
Dilaurato de Dibutilestanho (DBTDL)		631,56	1,066	Sigma-Aldrich
Butanodiol		90,12	1,017	Sigma-Aldrich

3.1.2. Equipamentos

Esta secção apresenta os principais equipamentos utilizados ao longo do trabalho experimental, incluindo instrumentos para a síntese de poliuretanos, caracterização estrutural e procedimentos analíticos. Na Tabela 7, apresentam-se os detalhes dos equipamentos adicionais empregados, especificando o modelo, a marca e, quando aplicável, o software associado a cada dispositivo.

Tabela 7 – Equipamento adicional utilizado, incluindo modelo, marca e software.

Equipamento	Modelo	Marca	Software
Balança analítica	AS 220/C/2	RADWAG®	-
FTIR	Spectrum Two™	Perkin Elmer	Spectrum IR
Placa de aquecimento/agitação	VMS-C7	VWR Advanced	-
Banho de ultrassons	SW1	Sono Swiss	-
Estufa de vácuo	VUS-B2V-M/VU 55	VACUCELL	-
GPC	GPCmax	Viscotek (Malvern Panalytical)	OmniSec
Centrífuga	CompactStar CS 4	VWR	-

3.2. Procedimento Experimental

Nesta secção são descritas as metodologias e etapas laboratoriais utilizadas para a preparação e análise dos novos materiais desenvolvidos. O trabalho experimental foi organizado de forma sequencial, integrando a caracterização química inicial, a síntese polimérica e a caracterização final dos produtos obtidos.

O procedimento iniciou-se com a determinação do índice de hidroxilo através de titulação, tanto para o etilenoglicol como para os monómeros e o oligómero, disponibilizados pela Hanze University of Applied Sciences. Esta análise permitiu avaliar o grau de pureza e a funcionalidade efetiva dos diferentes precursores utilizados. Com base nos valores obtidos e nos respetivos cálculos estequiométricos, realizou-se posteriormente a síntese dos poliuretanos através de polimerização em massa (bulk) e em solução.

Por fim, os materiais sintetizados foram submetidos a um conjunto de técnicas de caracterização estrutural e molecular, com o objetivo de confirmar a eficácia da síntese e estudar a influência da incorporação dos diferentes monómeros de origem biológica.

3.2.1. Determinação do Índice de Hidroxilo por Titulação

A determinação do índice de hidroxilo é um parâmetro analítico fundamental na química dos poliuretanos, representando a quantidade de grupos hidroxilo reativos disponíveis por grama de amostra. O rigor na obtenção deste valor é essencial para o

cálculo da estequiometria da reação de polimerização, permitindo calcular a quantidade exata de diisocianato necessária para a obtenção de polímeros.

O método baseia-se na acetilação dos grupos hidroxilo através da reação com um excesso de anidrido em meio anidro, utilizando a piridina simultaneamente como solvente e catalisador. Inicialmente, o trabalho experimental preveniu a utilização do Método de Teste A com anidrido acético, recomendado para poliésteres. No entanto, devido à instabilidade e falta de reprodutibilidade verificada nos resultados preliminares, procedeu-se à otimização da metodologia, adotando o Método do Teste B com anidrido ftálico, recomendado para poliéteres e poliésteres, de acordo com a norma ASTM D4274-99 [39]. Este método demonstrou maior estabilidade face à natureza química dos monómeros em estudo. O mecanismo químico que fundamenta esta análise, tanto para o Método de Teste A como para o Método de Teste B, encontra-se ilustrado nas Figuras 7 e 8.

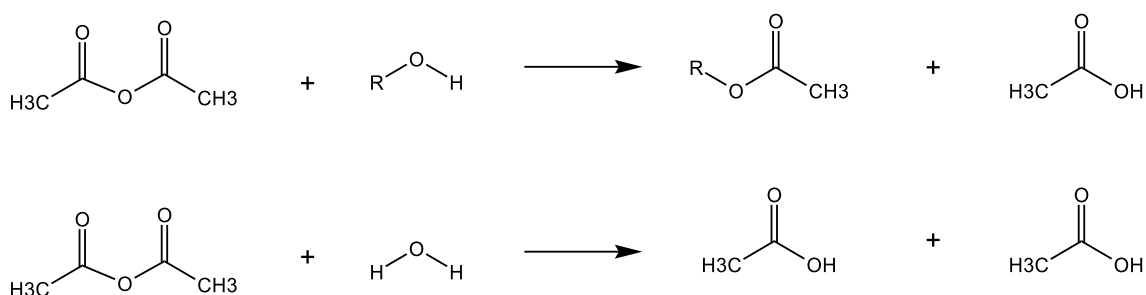


Figura 7 – Esquema reacional da acetilação de grupos hidroxilo e respetiva hidrólise utilizando anidrido acético (Método de Teste A).

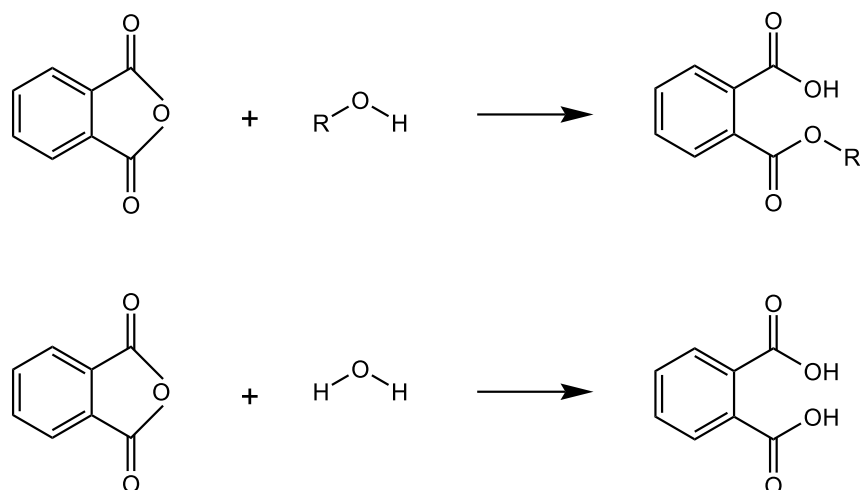
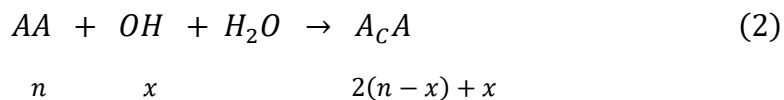


Figura 8 - Esquema reacional da acetilação de grupos hidroxilo e respetiva hidrólise utilizando anidrido ftálico (Método de Teste B).

O princípio experimental desta análise assenta na realização de um ensaio em branco e de um ensaio com a amostra, permitindo isolar a quantidade de grupos hidroxilo reativos por diferença de titulação. No ensaio do branco, o anidrido (AA) reage apenas com a água para formar grupos ácido (A_cA):



No ensaio com a amostra, o anidrido reage simultaneamente com os grupos hidroxilo (OH) e com a água, seguindo a estequiometria:



Matematicamente, a subtração entre os dois ensaios permite anular os termos comuns e isolar a variável x , que corresponde à concentração de grupos hidroxilo reativos ($x = OH$):

$$\begin{aligned} (1) - (2) &= 2n - [2(n-x) + x] \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow (1) - (2) &= 2n - (2n - 2x + x) \Leftrightarrow \end{aligned}$$

$$\leq (1) - (2) = x \quad (3)$$

Para converter esta diferença experimental no valor final de número de hidroxilo, expresso em *mg KOH/g*, utiliza-se a seguinte expressão:

$$\text{Número de hidroxilo} = \frac{(B - A) \times N \times 56,1}{W} \quad (4)$$

onde:

A = NaOH necessário para a titulação da amostra, em mililitro,

B = NaOH necessário para a titulação do branco, em mililitro,

N = normalidade do NaOH

W = massa da amostra utilizada, em gramas.

3.2.1.1. Procedimento Experimental para Determinação do Índice de Hidroxilo por Titulação

De forma a garantir a reprodutibilidade dos ensaios, seguiu-se o protocolo descrito na norma ASTM D4274-99. O procedimento prático para o Método de Teste B iniciou-se com a pesagem precisa das amostras de cada poliols, realizando-se a análise de forma individual para cada uma das amostras em estudo: o etilenoglicol, 4HB-3HB, 2HE-3HB e o 4HB_PHBHHx. As amostras foram pesadas diretamente para balões de fundo redondo, utilizando massas de aproximadamente 1 grama, ou inferiores, consoante a especificidade de cada ensaio.

Posteriormente, adicionou-se a solução de anidrido ftálico em piridina, respeitando a proporção de 25 mL de solução por cada 1 grama de amostra, conforme estabelecido na norma. Esta proporção assegura a presença de piridina em excesso, desempenhando simultaneamente as funções de solvente e catalisador da reação. Devido à toxicidade e volatilidade dos reagentes envolvidos, toda a manipulação e montagem experimental foram realizadas numa hotte com exaustão eficiente. A reação foi

processada num balão de fundo redondo acoplado a uma coluna de condensação em refluxo, conforme ilustrado na Figura 9, de modo a evitar perdas de solvente ou reagentes por evaporação. O sistema foi imerso num banho de parafina sobre uma placa de aquecimento, mantendo-se a temperatura a 98°C durante o período de 1 hora.

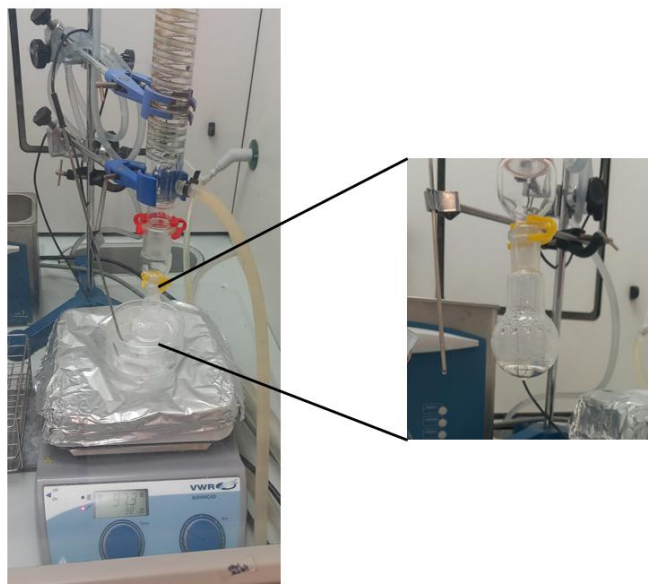


Figura 9 – Montagem experimental da reação.

Após o tempo de reação, a solução foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente e transferida para um balão de erlenmeyer para se proceder à titulação ácido-base. O excesso de ácido foi quantificado por titulação com uma solução de hidróxido de sódio, ($NaOH$) [0,5 N], previamente preparada e padronizada. Para a identificação do ponto final da titulação, utilizou-se fenolftaleína (1% em etanol) como indicador de viragem, colocando-se 2-3 gotas, sendo o término da análise assinalado pela transição da solução para uma coloração rosa persistente durante 15 segundos, como se pode visualizar na Figura 10. Este protocolo foi aplicado de forma sistemática para todos os ensaios em branco e ensaios com amostra, assegurando o rigor necessário para a caracterização química das amostras.

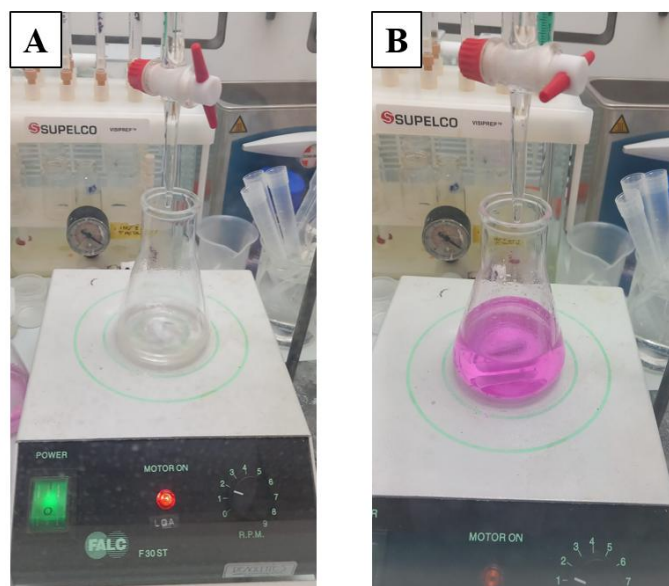


Figura 10 – Visualização do ponto de viragem na titulação ácido-base: (A) solução antes do ponto de equivalência; (B) ponto final da titulação assinalado pela coloração rosa persistente do indicador fenolftaleína.

3.2.2. Síntese dos Poliuretanos (PUs)

A síntese dos poliuretanos foi desenvolvida em duas etapas distintas e complementares. Numa primeira fase, efetuou-se uma análise inicial através de polimerização em massa (bulk), com o objetivo de avaliar a viabilidade e o comportamento dos monómeros. Posteriormente, procedeu-se à otimização das condições reacionais e ao aumento da escala de produção recorrendo à polimerização em solução.

3.2.2.1. Polimerização em Massa (Bulk)

Numa fase inicial, realizou-se a polimerização em massa com o objetivo de testar a reatividade e o comportamento de todos os monómeros disponíveis. O procedimento iniciou-se com o cálculo estequiométrico das proporções necessárias para cada sistema reacional, fixando-se as massas teóricas de monómeros (4HB-3HB, 2HE-3HB, 4HB-2HP, 2HE-2HP) e de diisocianato (MDI e HDI) a utilizar, bem como a quantidade de catalisador Trietilamina (TEA). Os valores calculados para o desenho desta experiência encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Quantidades teóricas calculadas para os ensaios de polimerização em massa (bulk).

Experiência	Monómero	Massa Teórica de Monómero (g)	Diisocianato	Massa Teórica de Diisocianato (g)	Catalisador TEA (mL)
EXP1_1	4HB-3HB	0,5	MDI	0,71	-
EXP1_2			HDI	0,48	-
EXP1_1_C			MDI	0,71	0,00792
EXP1_2_C			HDI	0,48	0,00792
EXP2_1	2HE-3HB		MDI	0,85	-
EXP2_2			HDI	0,57	-
EXP2_1_C			MDI	0,85	0,00942
EXP2_2_C			HDI	0,57	0,00942
EXP3_1	4HB-2HP		MDI	0,77	-
EXP3_2			HDI	0,52	-
EXP3_1_C			MDI	0,77	0,00861
EXP3_2_C			HDI	0,52	0,00861
EXP4_1	2HE-2HP		MDI	0,93	-
EXP4_2			HDI	0,63	-
EXP4_1_C			MDI	0,93	0,01041
EXP4_2_C			HDI	0,63	0,01041

Com base nos cálculos estequiométricos previamente estabelecidos, o procedimento experimental iniciou-se com a pesagem individual de cada monómero diretamente para pequenos frascos de reação. Sequencialmente, adicionou-se o respectivo diisocianato e o catalisador trietilamina (TEA), efetuou-se toda a manipulação numa hotte com exaustão eficiente. Os frascos de reação foram hermeticamente fechados e transferidos para uma estufa, onde foram mantidos a uma temperatura constante de 60 °C durante um período de 48 horas para promover a polimerização em massa (bulk) (Figura 11 – A).

Após o tempo de reação, os poliuretanos obtidos foram transferidos para tubos do tipo eppendorfs e purificados por lavagem com metanol frio, de forma a remover monómeros e reagentes que não tivessem reagido (Figura 11 – B), sendo posteriormente colocados a secar numa estufa de vácuo a 70 °C durante 24 horas.

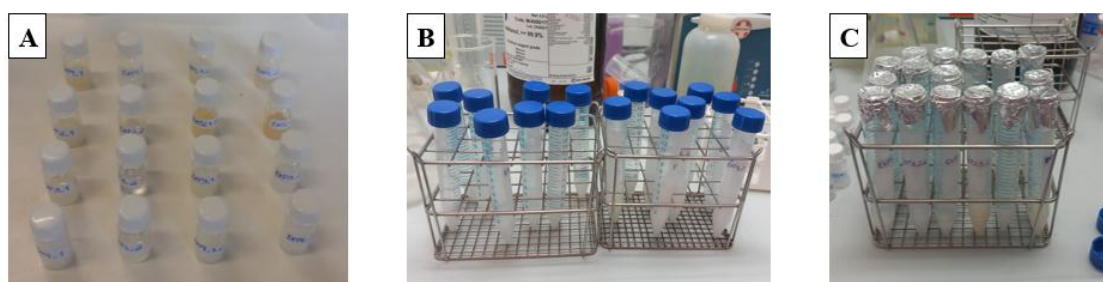


Figura 11 – Etapas do processo de polimerização em massa (bulk) e isolamento dos poliuretanos obtidos: (A) aspeto dos frascos de reação após 48 horas de aquecimento a 60 °C; (B) etapa de purificação e lavagem com metanol; (C) produto final seco após 24 horas na estufa a 70 °C.

De modo a definir um critério objetivo de seleção, realizou-se um ensaio de solubilidade qualitativa para todos os produtos sintetizados e secos (Figura 11 – C). Para tal, foi retirada uma porção de 10 mg de cada poliuretano, à qual se adicionaram 2 mL de Dimetilformamida (DMF). A avaliação da solubilidade neste solvente permitiu selecionar os dois monómeros cujos poliuretanos apresentaram melhor capacidade de dissolução. Apenas estes dois monómeros selecionados avançaram para a fase subsequente de polimerização em solução.

3.2.2.2. Planeamento Experimental da Polimerização em Solução

Após a seleção dos monómeros mais adequados, procedeu-se à definição das condições experimentais das reações em solução. Nesta etapa, o cálculo estequiométrico e o balanço de massa não foram puramente teóricos, tendo considerado os valores experimentais do índice de hidroxilo obtidos previamente através do ensaio de titulação descrito na secção 3.2.1.

O ajuste do rácio NCO/OH em função do índice de hidroxilo experimental de cada monómero foi fundamental para que a reação ocorresse na proporção correta. Este procedimento evitou que a falta ou o excesso de algum reagente limitasse a reação antes do tempo, garantindo assim o crescimento adequado das cadeias do polímero. Assim, com o objetivo de avaliar como diferentes condições influenciam as características finais dos poliuretanos, foram aplicados dois protocolos experimentais distintos, baseados na literatura científica.

3.2.2.2.1. Polimerização em Solução – Síntese em Uma Etapa

O procedimento em solução foi realizado segundo uma metodologia de etapa única, tendo como referência o protocolo descrito por Rogulska et al. (2006), ao qual se aplicaram adaptações e otimizações laboratoriais para cada ensaio [40]. O processo iniciou-se com a divisão do volume total de Dimetilformamida (DMF) em frações iguais e independentes para proceder à dissolução individual de cada componente reacional, ajustando-se a ordem de introdução dos reagentes no sistema consoante a presença ou ausência de oligómero.

Nos ensaios em que foi utilizado o oligómero, este foi introduzido diretamente no frasco de reação com a respetiva fração de DMF, sendo o sistema selado e colocado num banho de parafina a 80 °C até à sua completa dissolução. Só após esta etapa estar concluída é que se procedeu à adição controlada, gota a gota e com o auxílio de uma seringa, das diferentes soluções reacionais previamente preparadas em DMF: uma solução contendo o diisocianato, uma solução de poliol e, quando aplicável, uma solução de catalisador. Estas soluções foram adicionadas de forma sequencial e controlada ao meio reacional, podendo a presença de catalisador variar consoante as condições específicas de cada ensaio. Por outro lado, nos ensaios realizados sem a incorporação de

oligómero, o polioliol foi colocado diretamente no frasco de reação com a sua fração de DMF, igualmente a 80 °C. Em paralelo, a solução contendo o diisocianato e o catalisador foram preparadas separadamente com a quantidade devida de DMF e adicionadas ao sistema de forma controlada, gota a gota, com auxílio de seringa (Figura 12).

Independentemente da variante do protocolo, toda a síntese decorreu sob agitação constante e fluxo contínuo de gás inerte (árgon) para assegurar a exclusão de humidade no meio. Após o tempo de reação previamente estabelecido para cada ensaio a 80 °C, o polímero obtido foi transferido para tubos do tipo eppendorf para ser recuperado e purificado através de lavagens sucessivas com metanol frio, entre cada lavagem os tubos foram colocados na centrífuga, para a eliminação de resíduos que não reagiram. Por fim, o produto obtido foi isolado e colocado a secar numa estufa de vácuo a 70 °C durante 24 horas.

Esta metodologia foi aplicada a uma matriz de reações distintas, com o objetivo de avaliar o impacto das condições operacionais nas propriedades dos poliuretanos sintetizados. As variações experimentais incluíram o tipo de polioliol utilizado, a presença ou ausência de catalisador e de oligómero, a proporção mássica e estequiométrica do reagente, bem como o tempo total de aquecimento e a duração da exposição ao fluxo de árgon.

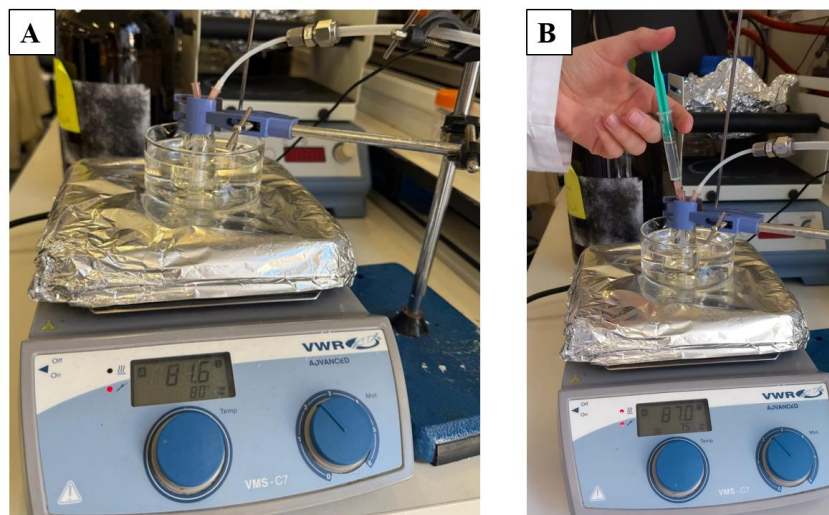


Figura 12 – Sistema reacional montado para a polimerização em solução: (A) frasco de reação selado e submetido a aquecimento em banho de parafina sob atmosfera inerte; (B) adição controlada de soluções reacionais, gota a gota com o auxílio de uma seringa.

Para a execução destas sínteses, os cálculos operacionais foram estruturados em duas etapas, de forma a garantir o rigor estequiométrico de 1:1 entre os grupos funcionais isocianato ($-NCO$) e hidroxilo ($-OH$) a partir dos valores determinados por titulação. Numa primeira etapa, determinou-se o número de moles efetivamente disponíveis do poliols, corrigindo o valor nominal em função da pureza experimental obtida por titulação através da equação (5):

$$\text{Moles Disponíveis de Poliols} = \text{Moles Iniciais} \times \text{Pureza}_{\text{Titulação}} \quad (5)$$

A partir desta quantidade, calculou-se a massa teórica necessária de diisocianato (MDI) de acordo com a equação (6), e a massa de solvente (DMF) para o meio reacional através da equação (7):

$$\text{Massa de MDI}_{\text{teórica}} = \text{Moles Disponíveis de Poliols} \times \text{Massa Molar de MDI} \quad (6)$$

$$\text{Massa de DMF} = (\text{Massa de Poliols} + \text{Massa de MDI}_{\text{teórica}}) \times 3 \quad (7)$$

onde o fator multiplicativo de 3 foi definido de modo a garantir a diluição adequada do sistema.

Numa segunda etapa, considerando que a massa real de MDI adicionada ao balão difere ligeiramente do valor teórico devido à precisão inerente à pesagem em balança, o número total de grupos $-NCO$ efetivamente disponíveis no meio reacional foi recalculado através da equação (8):

$$\text{Número de NCO} = \frac{2 \times \text{Massa Real de MDI}}{\text{Massa Molar de MDI}} \quad (8)$$

Para restabelecer a estequiometria ideal de 1:1, o número total de grupos $-OH$ introduzidos no sistema teve de igualar o número real de grupos $-NCO$. O número de grupos $-OH$ fornecidos inicialmente pelo polioliol foi determinado através da equação (9), multiplicando-se a massa pesada pela sua concentração obtida por titulação:

$$\text{Número de OH} = \text{Massa de Polioliol}_{\text{inicial}} \times \text{Concentração OH}_{\text{titulação polioliol}} \quad (9)$$

Assim, as massas finais foram determinadas dividindo a quantidade de grupos $-OH$ atribuída a cada componente pela respectiva concentração real de hidroxilos. Nos ensaios onde se utilizou apenas um polioliol, este assumiu a totalidade da reação, multiplicando-se o número de grupos $-OH$ pelo fator 1, equivalente a 100% da estequiometria, conforme representado na equação (10):

$$\text{Massa Real de Polioliol} = \frac{\text{Número de OH}}{\text{Concentração OH}_{\text{titulação polioliol}}} \quad (10)$$

Por outro lado, nos ensaios onde ocorreu a incorporação simultânea de polioliol e oligómero, definiu-se previamente que 80% dos grupos $-OH$ seriam fornecidos pelo polioliol e os 20% pelo oligómero, sendo as respectivas massas calculadas através das Equações (11) e (12):

$$\text{Massa Real de Polioliol} = \frac{\text{Número de OH} \times 0,8}{\text{Concentração OH}_{\text{titulação polioliol}}} \quad (11)$$

$$\text{Massa Real de Oligómero} = \frac{\text{Número de OH} \times 0,2}{\text{Concentração OH}_{\text{titulação oligómero}}} \quad (12)$$

3.2.2.2.2. Polimerização em Solução – Síntese em Duas Etapas

O seguinte procedimento em solução seguiu uma metodologia em duas etapas, tendo como base o método do pré-polímero adaptado da literatura científica [41]. Este

protocolo consistiu na divisão da reação de polimerização em duas fases distintas e controladas para direcionar a estrutura molecular do polímero.

A primeira etapa correspondeu à formação do pré-polímero. Inicialmente, procedeu-se à pesagem do oligómero e de uma fração de Dimetilformamida (DMF) anidro diretamente para o frasco de reação, sendo o sistema colocado num banho de parafina a 80 °C até à completa dissolução. Com o frasco ainda aberto, adicionou-se a porção de catalisador previamente dissolvida em DMF, recorrendo a uma pipeta de Pasteur. De seguida, o frasco de reação foi hermeticamente selado e colocado sob fluxo contínuo de argon. Em paralelo, preparou-se a solução contendo diisocianato na respetiva porção de DMF, a qual foi introduzida no sistema de forma controlada, gota a gota, com o auxílio de uma seringa. Esta primeira fase reacional desenvolveu-se sob aquecimento a 80 °C por um período de 24 horas, tendo este tempo sido alargado para 48 horas num dos ensaios.

A segunda etapa compreendeu a extensão da cadeia macromolecular. Mantendo o sistema fechado, preparou-se uma solução contendo o poliol dissolvido na fração restante de DMF. Esta solução foi posteriormente introduzida diretamente no meio reacional através de uma seringa, permitindo a atuação do poliol como agente extensor de cadeia. Esta etapa decorreu sob aquecimento a 80 °C e agitação contínua durante um período de 4 dias, verificando-se uma alteração no aspeto físico e cor entre as duas fases (Figura 13).

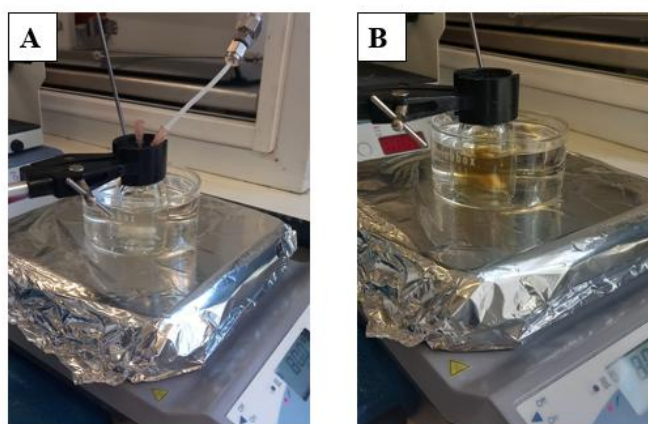


Figura 13 – Evolução visual da síntese em duas etapas: (A) aspeto da mistura reacional após a conclusão da primeira etapa; (B) aspeto da mistura reacional após 4 dias de reação na segunda etapa.

Após a conclusão do tempo de reação, o polímero obtido foi transferido para tubos do tipo eppendorf e submetido a lavagens e centrifugações sucessivas, utilizando éter

dietílico frio para garantir a precipitação e a eliminação de resíduos solúveis. Por fim, o produto isolado foi colocado a secar numa estufa de vácuo a 70 °C durante 24 horas.

As variações operacionais deste protocolo encontram-se detalhadas e discutidas no capítulo de Resultados e Discussão.

3.2.3. Caracterização dos Poliuretanos (PUs)

Para confirmar a síntese bem-sucedida dos poliuretanos e avaliar as suas propriedades físico-químicas e moleculares, recorreu-se a um conjunto de técnicas analíticas. Entre estas, destacam-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR), utilizada para a identificação dos grupos funcionais, e a cromatografia de exclusão molecular (GPC), para a determinação da massa molecular e do índice de polidispersão dos polímeros obtidos.

3.2.3.1. Análise FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR) foi utilizada para analisar a estrutura química dos poliuretanos sintetizados. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrómetro Perkin Elmer Spectrum Two™, recorrendo ao *software* Spectrum IR. As análises foram realizadas no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR).

3.2.3.2. Análise GPC-SEC

A cromatografia de permeação em gel (GPC) foi utilizada para determinar as massas moleculares médias, designadamente a massa molecular média em número (M_n) e a massa molecular média em massa (M_w) e o índice de polidispersão (PDI) dos poliuretanos sintetizados. As análises foram realizadas num sistema Viscotek GPCmax VE 2001, equipado com detetores de Índice de Refração (RI), Espalhamento de Luz a Baixo Ângulo (LALS) e Espalhamento de Luz a Ângulo Reto (RALS). Utilizou-se o *software* OmniSEC para a aquisição e tratamento dos dados. O equipamento operou a uma temperatura constante de 50 °C, utilizando como fase móvel Dimetilformamida (DMF) com 20mM de brometo de lítio (LiBr), a um caudal de 1 mL min⁻¹. A separação

das espécies em função do seu tamanho molecular foi realizada recorrendo a um conjunto de duas colunas Phenogel, com porosidades de 500 Å (peso molecular de 1 k a 15 k) + 2) 1000 Å (peso molecular de 1 k a 75 k) com dimensões $L \times D = 300 \text{ mm} \times 7,5 \text{ mm}$. Esta configuração permitiu determinar com elevada precisão a distribuição das massas moleculares dos polímeros, constituindo uma ferramenta fundamental para a avaliação do grau de polimerização e da estrutura dos materiais sintetizados, de acordo com a metodologia previamente validada e descrita por Gomes et al. (2025).

4. Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho. A análise inicia-se com a determinação do índice de hidroxilo por titulação, seguida da avaliação das três vias de polimerização realizadas. A eficácia do processo de síntese, bem como o efeito dos quatro monómeros de origem biológica, foram avaliados através de técnicas de caracterização estrutural e molecular, nomeadamente FTIR e GPC. Esta abordagem possibilitou uma análise comparativa abrangente da influência da massa molecular e da estrutura dos monómeros de partida nas propriedades finais dos poliuretanos obtidos. Os resultados são interpretados tendo em consideração a natureza química dos monómeros, a formulação de cada polímero e as condições experimentais utilizadas na sua síntese.

4.1. Determinação do Índice de Hidroxilo por Titulação

A determinação da concentração de grupos hidroxilo ($-OH$) nos polióis foi a primeira etapa analítica e essencial para realizar os cálculos estequiométricos das reações seguintes. Conforme detalhado na metodologia, os testes preliminares realizados com anidrido acético (Método de Teste A) apresentaram problemas de estabilidade e reprodutibilidade. Por esse motivo, nesta secção são apenas discutidos os resultados obtidos através do Método de Teste B, baseado na utilização de anidrido ftálico em piridina, de acordo com a norma ASTM D4274-99.

Os valores experimentais relativos às pesagens efetuadas e aos volumes gastos durante as titulações encontram-se apresentados na Tabela 9. Os ensaios do branco (B)

apresentaram resultados consistentes e reprodutíveis, permitindo usar a diferença entre os volumes medidos ($B - A$) para determinar a quantidade de grupos hidroxilo presentes na amostra. Além disso, a relação entre a massa de poliol utilizada (W) e o volume de anidrido ftálico em piridina foi mantida de acordo com o procedimento experimental definido.

A partir dos volumes obtidos experimentalmente, procedeu-se ao cálculo da concentração real de grupos hidroxilo, expressa em $mol\ OH/kg\ poliol$, cujos resultados se encontram resumidos na Tabela 10. Embora a norma preveja o cálculo do Número de Hidroxilo em $mg\ KOH/g\ poliol$, optou-se por expressar os valores diretamente em moles por quilograma. Esta abordagem permitiu simplificar o tratamento matemático dos dados e facilitou a sua aplicação direta nos balanços de massa utilizados na síntese de poliuretanos.

Como apresentado na Tabela 10, os ensaios 1 e 2 com o etilenoglicol (EG), resultaram numa concentração média de $27,33\ mol\ OH/kg\ poliol$, correspondendo a uma pureza de $84,81\% (\pm 0,94)$. Estes testes com padrões de EG funcionaram como uma prova de conceito para demonstrar que o método de titulação funciona.

No caso dos monómeros obtidos por despolimerização do PHB, observaram-se desvios mais acentuados em relação aos valores teóricos. O monómero 4HB-3HB apresentou uma pureza média de $66,65\% (\pm 0,18)$, enquanto o monómero 2HE-3HB evidenciou uma pureza média de $71,22\% (\pm 0,21)$. Por sua vez, o oligómero 4HB-PHBHHx revelou uma pureza média de $43,33\%$, associada a um desvio padrão particularmente reduzido ($\pm 0,0003$).

Os valores de pureza inferiores a 100% podem ser justificados pelo processo de obtenção e purificação dos monómeros. Durante estas etapas, é possível que permaneçam pequenas quantidades de água, bem como alguns subprodutos formados durante a degradação do PHB e fragmentos parcialmente polimerizados. Estes fatores fazem com que existam menos grupos hidroxilo disponíveis por unidade de massa do que seria esperado teoricamente.

Os valores reais de $mol\ OH/kg\ poliol$ foram essenciais para ajustar corretamente as quantidades usadas na síntese de poliuretanos. Se fossem utilizados apenas os valores teóricos, a proporção entre os grupos isocianato e hidroxilo estaria incorreta, o que poderia prejudicar a formação e o crescimento das cadeias do polímero.

Por isso, os valores experimentais obtidos foram utilizados para recalculas as formulações, permitindo que as reações de polimerização ocorressem de forma eficiente.

Tabela 9 – Parâmetros operacionais e volumes obtidos na titulação ácido-base dos polióis estudados.

Experiência	Poliol	Massa de poliol, W (g)	Massa de anidrido ftálico (g)	Volume de piridina (mL)	Volume teórico de NaOH esperado (mL)	Volume experimental de NaOH (mL)	
1	Branco	-	-	2,9691	10	79,92	61,00
	Amostra	Etilenoglicol	0,2653	2,9691	10	62,84	47,00
2	Branco	-	-	2,9702	10	79,92	61,00
	Amostra	Etilenoglicol	0,2574	2,9702	10	63,35	46,00
3	Branco	-	-	0,5267	3	14,20	13,50
	Amostra	4HB-3HB	0,2580	0,5299	3	11,40	9,50
4	Branco	-	-	0,5242	3	14,20	13,00
	Amostra	4HB-3HB	0,2569	0,5214	3	11,28	9,20
5	Branco	-	-	0,0444	5	0,60	1,40
	Amostra	4HB-PHBHHx	0,2507	0,0448	5	0,59	1,30
6	Branco	-	-	0,0448	5	0,60	1,40
	Amostra	4HB-PHBHHx	0,2500	0,0446	5	0,59	1,30
7	Branco	-	-	0,6232	3	16,80	15,60
	Amostra	2HE-3HB	0,2606	0,6284	3	13,37	10,70
8	Branco	-	-	0,6230	3	16,80	15,50
	Amostra	2HE-3HB	0,2697	0,6212	3	13,24	10,20

Tabela 10 – Resultados analíticos, determinação do número de OH e da pureza reativa dos polióis estudados.

Experiência	Valor Real de mol OH/ kg poliol	Média do valor Real de mol OH/ kg poliol	Valor Teórico mol OH/ kg poliol	Pureza $\pm$ Desvio padrão (%)
1	26,39	27,33	32,22	84,81 $\pm$ 0,94
2	28,27			
3	7,75	7,57	11,36	66,65 $\pm$ 0,18
4	7,40			
5	0,20	0,20	0,46	43,33 $\pm$ 0,0003
6	0,20			
7	9,40	9,61	13,50	71,22 $\pm$ 0,21
8	9,83			

4.2. Síntese dos Poliuretanos (PUs)

4.2.1. Polimerização em Massa (Bulk)

Os ensaios de polimerização em massa foram realizados como uma fase inicial de triagem, com o objetivo de avaliar o comportamento reacional dos quatro monómeros. Esta etapa teve um carácter essencialmente qualitativo, permitindo identificar os monómeros com maior potencial para posterior aplicação. As massas efetivamente pesadas e os volumes introduzidos em cada sistema reacional encontram-se detalhados na Tabela 11.

Após o período de reação de 48 horas a 60°C e os processos de purificação, os produtos secos foram pesados para determinar o rendimento de cada ensaio. Estes resultados estão reunidos na Tabela 12.

A análise dos rendimentos evidencia dois comportamentos químicos relevantes. Em primeiro lugar, os sistemas sintetizados com o diisocianato aromático MDI apresentaram rendimentos consideravelmente superiores, atingindo um valor máximo de 76,63% no ensaio EXP2_1_C, quando comparados com os sistemas baseados no diisocianato alifático HDI, cujo rendimento mínimo desceu até 9,97% no ensaio EXP1_2. Esta diferença pode ser atribuída à maior reatividade dos grupos isocianato quando associados a estruturas aromáticas. Em segundo lugar, a presença do catalisador trietilamina (TEA) resultou, de forma consistente, num aumento do rendimento na maioria dos ensaios equivalentes, como se observa pela comparação entre EXP1_1 (40,17%) e EXP1_1_C (67,43%), confirmando o seu papel catalítico eficaz na formação de ligações uretano em massa.

Com o objetivo de seleccionar os sistemas a prosseguir para as sínteses em solução, procedeu-se ainda a um ensaio qualitativo de solubilidade, recorrendo à adição de dimetilformamida (DMF) a amostras de 10 mg de cada poliuretano isolado. Este teste permitiu identificar diferenças estruturais relevantes entre os polímeros obtidos.

Observou-se que a maioria dos sistemas derivados dos monómeros 4HB-3HB, 2HE-3HB e 4HB-2HP apresentou solubilidade completa em DMF. Em contraste, os poliuretanos provenientes dos sistemas 2HE-2HP evidenciaram limitações significativas de dissolução. Embora o ensaio EXP4_1 tenha sido solúvel, os restantes (EXP4_2, EXP4_1_C e EXP4_2_C) revelaram-se insolúveis em DMF. Este comportamento sugere

a possível ocorrência de reações secundárias de reticulação (devido à baixa pureza dos monómeros), como a formação de grupos alofanato, ou, por outro lado, um aumento significativo da rigidez do polímero devido à combinação específica deste monómero com o HDI e a presença do catalisador.

Com base nestes resultados, os sistemas baseados no monómero 2HE-2HP foram descartados devido à sua insolubilidade, tendo-se optado por prescindir também do monómero 4HB-2HP de forma a estreitar o foco analítico da tese. Deste modo, os monómeros 4HB-3HB e 2HE-3HB, em conjunto com o diisocianato MDI, foram selecionados para avançar para as etapas de polimerização em solução (uma etapa e duas etapas). Esta escolha baseou-se em dois critérios principais. Em primeiro lugar, ambos os sistemas apresentaram solubilidade total em DMF, assegurando condições adequadas para o crescimento das cadeias poliméricas durante a síntese. Em segundo lugar, considerou-se a sua origem química. Enquanto os monómeros excluídos são derivados do ácido láctico, o 4HB-3HB e o 2HE-3HB são constituídos por unidades de hidroxibutirato derivadas de polihidroxialcanoatos (PHAs). A seleção destes monómeros permitiu direcionar o estudo para a avaliação do potencial de polióis de base biológica a partir da rota dos PHAs na preparação de novos poliuretanos.

Tabela 11 – Massas e volumes reais dos reagentes e catalisadores introduzidos nos ensaios de polimerização em massa (bulk).

Experiência	Monómero	Massa de Monómero (g)	Diisocianato	Massa de Diisocianato (g)	Catalisador TEA (μL)
EXP1_1	4HB-3HB	0,5075	MDI	0,7610	-
EXP1_2		0,5160	HDI	0,5142	-
EXP1_1_C		0,5074	MDI	0,7602	8,50
EXP1_2_C		0,5181	HDI	0,5222	8,50
EXP2_1	2HE-3HB	0,5198	MDI	0,9235	-
EXP2_2		0,5142	HDI	0,6210	-
EXP2_1_C		0,5066	MDI	0,9245	10,25
EXP2_2_C		0,5134	HDI	0,6246	10,25
EXP3_1	4HB-2HP	0,5320	MDI	0,7787	-
EXP3_2		0,5026	HDI	0,5268	-
EXP3_1_C		0,5123	MDI	0,7704	8,60
EXP3_2_C		0,5273	HDI	0,5248	8,60
EXP4_1	2HE-2HP	0,5087	MDI	0,9322	-
EXP4_2		0,5050	HDI	0,6361	-
EXP4_1_C		0,5280	MDI	0,9348	10,40
EXP4_2_C		0,5099	HDI	0,6330	10,40

Tabela 12 – Massas dos produtos isolados e rendimentos obtidos nos ensaios de polimerização em massa (bulk).

Experiência	Monômero	Diisocianato	Massa de Produto Seco (g)	Rendimento (%)	Solubilidade em DMF
EXP1_1	4HB-3HB	MDI	0,5096	40,17	Solúvel
EXP1_2		HDI	0,1027	9,97	
EXP1_1_C		MDI	0,8548	67,43	
EXP1_2_C		HDI	0,1198	11,52	
EXP2_1	2HE-3HB	MDI	0,9893	68,54	
EXP2_2		HDI	0,4173	36,76	
EXP2_1_C		MDI	1,0967	76,63	
EXP2_2_C		HDI	0,3382	29,72	
EXP3_1	4HB-2HP	MDI	0,5334	40,70	Insolúvel
EXP3_2		HDI	0,2752	26,73	
EXP3_1_C		MDI	0,5897	45,97	
EXP3_2_C		HDI	0,1760	16,73	
EXP4_1	2HE-2HP	MDI	1,0001	69,41	
EXP4_2		HDI	0,1485	13,01	
EXP4_1_C		MDI	0,9032	61,74	
EXP4_2_C		HDI	0,6080	53,20	

4.2.2. Polimerização em Solução – Síntese em Uma Etapa

Nesta etapa, o cálculo das quantidades de diisocianato e de poliol necessárias para garantir o equilíbrio estequiométrico foi realizado com base nos valores de pureza previamente determinados por titulação. Este procedimento assegurou uma razão molar de 1:1 entre os grupos funcionais, de acordo com o modelo matemático descrito no capítulo de Metodologia. As massas efetivamente pesadas para cada ensaio encontram-se na Tabela 13, tendo todos os ensaios decorridos à temperatura de 80 °C. Neste conjunto de experiências, além dos monómeros, utilizaram-se também dióis comerciais lineares, que serviram como termo de comparação e controlo experimental.

Após o tempo de reação definido para cada experiência, avaliou-se qualitativamente o aspeto físico de cada solução. As características observadas, bem como os rendimentos obtidos após purificação e secagem, estão apresentados na Tabela 14.

A análise visual revelou que as soluções das experiências 1,5,6 e 10 apresentaram um aumento significativo da viscosidade no final do processo, o que indica o crescimento efetivo das cadeias poliméricas em solução. Este comportamento está de acordo com o artigo de Rogulska et al. (2006), que refere que o aumento da viscosidade da solução em DMF indica o avanço da reação e o crescimento do polímero. Relativamente à quantidade de produto isolado, estes ensaios apresentaram também os valores de rendimento mais elevados, com a experiência 1 a atingir um rendimento de 93,02%.

Em contrapartida, as restantes experiências mantiveram-se completamente líquidas no final do tempo de reação. No caso da experiência 3, o baixo rendimento obtido de 19,95% está em conformidade com este comportamento, sugerindo uma baixa conversão e que se formaram apenas cadeias curtas de baixo peso molecular, as quais não alteraram a fluidez do solvente (DMF). Este comportamento do aspeto final da solução, bem como os baixos rendimentos obtidos, estão em concordância com os resultados reportados por Rogulska et al. (2006). Destaca-se ainda a experiência 2 com etilenoglicol, que apesar de ter permanecido líquida, alcançou um rendimento de 82,81%, mostrando que este poliol pequeno reage muito bem, embora a solução não tenha ganho viscosidade visível. Este comportamento do etilenoglicol também se verificou na experiência 8, onde a adição de oligómero manteve a solução líquida com um rendimento de 73,32%.

Uma comparação importante pode ser feita para perceber o impacto de juntar o oligômero ao monômero 4HB-3HB, analisando as experiências 3,4,5 e 6. Na experiência 4, onde se adicionou o oligômero, nota-se que a solução se manteve líquida e precisou de um tempo de reação muito maior (28h38min) para conseguir subir o rendimento até aos 40,86%, comparando com os 19,95% da experiência 3 (que durou 24h00min). Isto indica que maior tempo de reação favoreceu a interação entre os grupos funcionais. Já com o monômero 2HE-3HB, a adição de oligômero na experiência 6 permitiu obter uma solução viscosa com 69,89% de rendimento após 19h00min, um valor próximo dos 74,15% da experiência 5 sem oligômero. No entanto, de forma geral, a presença do oligômero dificulta a reação quando comparada com o 4HB-3HB puro da experiência 1. Isto acontece porque as cadeias do oligômero são longas e volumosas, dificultando fisicamente a aproximação e a reação rápida entre os reagentes. Esta menor reatividade é confirmada pela experiência 7 (feita apenas com oligômero), que mesmo durando 28h00min, manteve-se líquida e ficou pelos 62,49% de rendimento.

Por fim, destaca-se o efeito do catalisador ao comparar as experiências 9 e 10. A experiência 9 (sem catalisador) manteve-se líquida e com um rendimento baixo de apenas 29,80%. Já a experiência 10, onde se adicionou o catalisador TEA, ficou muito mais viscosa e atingiu um rendimento superior de 36,23% após 26h10min. Apesar de o aumento do rendimento em massa não ter sido significativo, a alteração da viscosidade confirma a atividade do catalisador, sugerindo que, embora a TEA promova o crescimento das cadeias, pode ser necessário um sistema catalítico mais específico para este poliál.

Tabela 13 – Parâmetros operacionais, massas reais e condições reacionais introduzidos nas sínteses de poliuretano em solução.

Experiência	Poliol	Massa de Polioli (g)	Massa de Oligômero (g)	Massa de MDI (g)	Massa de DMF (g)	VOLUME de DMF (mL)	Catalisador TEA (g)	Tempo	Temperatura (°C)
1	4HB-3HB	0,5037	-	0,7107	-	3,64	-	4h00min	80
2	Etilenoglicol	0,5094	-	1,7244	6,6862	-	-	4h00min	
3	4HB-3HB	0,5120	-	0,4877	2,9951	-	-	24h00min	
4	4HB-3HB	0,4165	3,9029	0,4892	-	3,00	-	28h38min	
5	2HE-3HB	0,4169	-	0,5209	2,8212	-	-	6h00min	
6	2HE-3HB	0,3217	3,9637	0,4881	-	3,00	-	19h00min	
7	-	-	3,9065	0,1009	-	3,00	-	28h00min	
8	Etilenoglicol	0,1155	3,9122	0,4881	-	3,00	-	24h00min	
9	Butanodiol	0,4225	-	0,4889	2,7386	-	-	21h40min	
10	Butanodiol	0,4277	-	0,4882	2,7376	-	0,0031	26h10min	

Tabela 14 – Rendimentos obtidos e comportamento físico-visual das soluções de poliuretano após o tempo de reação.

Experiência	Poliol	Massa de Produto Seco (g)	Rendimento (%)	Aspetto Físico Final da Solução	Solubilidade em DMF
1	4HB-3HB	1,1296	93,02	Viscosa	Solúvel
2	Etilenoglicol	1,8498	82,81		
3	4HB-3HB	0,1994	19,95	Líquida	
4	4HB-3HB	1,965	40,86		
5	2HE-3HB	0,6953	74,15		
6	2HE-3HB	3,3361	69,89	Viscosa	
7	-*	2,5041	62,49		
8	Etilenoglicol	3,3110	73,32	Líquida	
9	Butanodiol	0,2716	29,80		
10	Butanodiol	0,3318	36,23	Viscosa	

Nota: * Presença de Oligômero.

4.2.3. Polimerização em Solução – Síntese em Duas Etapas

Nesta secção, analisam-se os resultados obtidos nas sínteses de poliuretanos segmentados realizadas através da metodologia de duas etapas adaptada de Kavlock et al. (2007). Os parâmetros experimentais, bem como as quantidades utilizadas para as três experiências, encontram-se apresentados na Tabela 15, enquanto os respetivos aspetos visuais e rendimentos estão descritos na Tabela 16. Todas as experiências tiveram como base o mesmo oligômero, diferindo apenas no poliol utilizado na etapa de extensão de cadeia.

A análise do aspeto físico-visual das reações e dos rendimentos mostrou comportamentos diferentes entre os ensaios, alguns deles inesperados. Isto indica que a reatividade dos reagentes tem um grande impacto na cinética da reação, levando a diferenças claras em relação ao método de síntese em uma única etapa.

A experiência 11 foi realizada com o etilenoglicol e serviu como ensaio de controlo e validação do protocolo. A solução final manteve-se completamente líquida, apresentando um rendimento de 58,25%. Este resultado sugere que, nas condições do

ensaio em duas etapas, o etilenoglicol reagiu de forma moderada com o pré-polímero, levando principalmente à formação de cadeias curtas. Contudo, o uso de dietiléter no processo de purificação e lavagem permitiu a precipitação e recuperação eficiente destas frações e cadeias mais curtas, justificando a obtenção de um rendimento considerável apesar da baixa viscosidade observada durante a reação. Importa ainda referir que a utilização do dietiléter como agente de precipitação é vantajosa por ser um solvente inerte face aos grupos isocianato (NCO) livres, o que permite purificar o produto final sem desativar as extremidades reativas das cadeias, deixando-as disponíveis para reações subsequentes de extensão de cadeia.

Na experiência 12 ocorreu o resultado mais inesperado destas experiências. Neste caso, não foi adicionada qualquer substância extensora na segunda etapa. Isto aconteceu porque o meio reacional ficou muito viscoso logo na primeira etapa, durante a reação entre o MDI, o oligómero, o DMF e o DBTDL. Este aumento rápido da viscosidade mostra que a reação ocorreu de forma muito eficiente e rápida. O crescimento das cadeias e a interação entre as mesmas foram suficientes para alterar a consistência da solução, levando à interrupção do procedimento planeado.

A experiência 13, na qual foi utilizado o monómero 2HE-3HB como extensor de cadeia, foi a mais eficiente, alcançando um rendimento de 75,99%, apesar da solução ter permanecido líquida.

O elevado rendimento obtido com o 2HE-3HB neste método está ligado ao tempo de reação utilizado. Neste ensaio, a primeira etapa foi prolongada durante 2 dias, o que permitiu que a reação entre o MDI e o oligómero decorresse de forma mais completa. Isto levou à formação de um pré-polímero praticamente convertido. Quando o 2HE-3HB foi adicionado na segunda etapa, os grupos isocianato ainda presentes estavam facilmente acessíveis, o que facilitou a reação e tornou o acoplamento mais eficiente, explicando a elevada quantidade de poliuretano isolado no final. O facto de a solução se ter mantido líquida sugere que o polímero formado não gerou uma estrutura suficientemente entrelaçada para aumentar muito a viscosidade em DMF a 80 °C. Ainda assim, a recuperação do material foi favorecida pela utilização de dietiléter como não-solvente durante a purificação, o que facilitou a sua precipitação e isolamento.

As três experiências demonstram que o método em duas etapas influencia fortemente a cinética da reação. Além disso, o controlo do tempo de reação em cada etapa revelou-se essencial para melhorar a eficiência da incorporação de monómeros como o 2HE-3HB.

Tabela 15 - Parâmetros operacionais, massas reais e condições reacionais introduzidos nas sínteses de poliuretano em solução em duas etapas.

Experiência	Poliol	Massa de Polioliol (g)	Massa de Oligômero (g)	Massa de MDI (g)	Volume de DMF (mL)	Catalisador		Tempo (dias)	Temperatura (°C)
						TEA (g)	DBTDL (g)		
11	1ª Etapa	-	-	1,0839	0,2507	20,00	0,0042	-	1
	2ª Etapa	Etilenoglicol	0,0294	-	-	1,00	-	-	4
12*	1ª Etapa	-	-	1,0838	0,2530	20,00	-	0,0048	1
13	1ª Etapa	-	-	1,0840	0,2529	20,00	-	0,0054	2
	2ª Etapa**	2HE-3HB	0,0754	-	-	1,00	-	-	4

Nota: *Não é solúvel em DMF. ** Após os 4 dias adicionou-se mais 0,0787 g de 2HE-3HB e 1 mL de DMF, e reagiu mais 1 dia.

Tabela 16 - Rendimentos obtidos e comportamento físico-visual das soluções de poliuretano em duas etapas após o tempo de reação.

Experiência	Poliol	Massa de Produto Seco (g)	Rendimento (%)	Aspetto Físico Final da Solução	Solubilidade em DMF
11	1ª Etapa	-	58,25	Líquida	Solúvel
	2ª Etapa	Etilenoglicol			
12	1ª Etapa	-	-	Viscoso	Insolúvel
13	1ª Etapa	-	75,99	Líquida	Solúvel
	2ª Etapa	2HE-3HB			

4.3. Caracterização dos Poliuretanos (PUs)

Os poliuretanos sintetizados foram caracterizados através de um conjunto de técnicas analíticas, com o objetivo de avaliar a sua estrutura química, massa molecular e índice de polidispersão. Para tal, recorreu-se à espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR-ATR) e à cromatografia de permeação em gel (GPC). Em conjunto, estas metodologias permitiram obter uma compreensão abrangente das características estruturais, bem como do efeito da natureza dos quatro monómeros de origem biológica nas propriedades finais dos polímeros.

4.3.1. Análise FTIR

Numa primeira fase de caracterização dos produtos sintetizados, recorreu-se à espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de avaliar as alterações nos grupos funcionais e confirmar, de forma qualitativa, a eficácia das reações de polimerização. No âmbito da química dos poliuretanos, esta técnica é essencial para validar a formação das novas ligações uretano e comprovar a conversão dos reagentes.

Com o objetivo de avaliar o comportamento global dos materiais sintetizados a partir de monómeros puros, apresenta-se como exemplo representativo a reação de uma única etapa correspondente à experiência 1 (Figura 14).

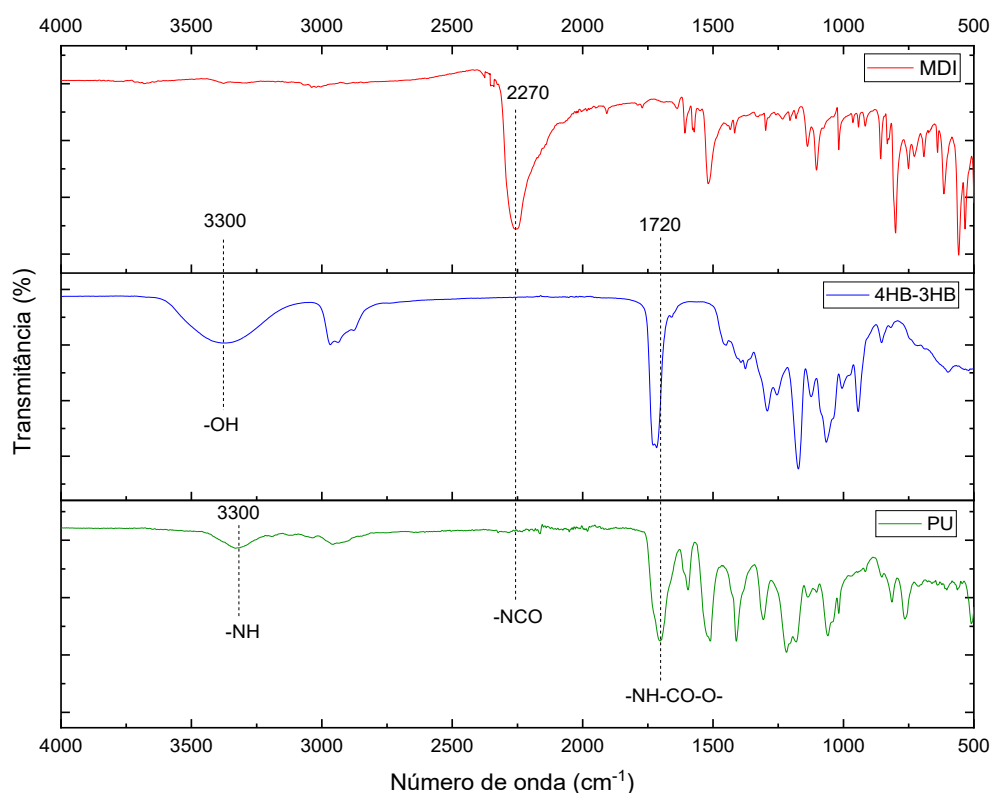


Figura 14 – Espectros de FTIR correspondentes à reação em uma única etapa (Experiência 1), após a adição do MDI ao monómero 4HB-3HB.

A análise comparativa entre o 4HB-3HB e o polímero final (PU) evidencia uma alteração significativa na região próxima dos 3300 cm^{-1} . A banda larga e intensa correspondente ao estiramento dos grupos hidroxilo ($-OH$) presentes no monómero (4HB-3HB) dá lugar a uma nova banda de estiramento no poliuretano final, atribuída à ligação $-NH$ associada por pontes de hidrogénio. Este comportamento encontra-se em concordância com os intervalos espectrais descritos por Rogulska et al. (2006) para poliuretanos termoplásticos baseados em MDI, que identificam o estiramento de grupos $-NH$ associados na faixa dos $3401\text{-}3311\text{ cm}^{-1}$.

A confirmação da reação de formação é ainda evidenciada pelo desaparecimento completo da banda intensa e característica associada ao estiramento dos grupos isocianato livres ($-NCO$), observada em torno de 2270 cm^{-1} , o que constitui um indicador amplamente aceito de consumo total deste reagente, conforme descrito no artigo de Kavlock et al. (2007). Simultaneamente, a formação da estrutura de poliuretano é confirmada pelo aparecimento bem definido da banda correspondente ao grupo carbonilo do uretano ($-NH-CO-O-$) na região entre $1730\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Este intervalo está de acordo com Rogulska et al. (2006), que descrevem o estiramento do carbonilo do uretano entre $1713\text{-}1702\text{ cm}^{-1}$ para sistemas com MDI.

A eficácia do FTIR como ferramenta de acompanhamento da reação revela-se ainda mais evidente na análise da síntese em duas etapas da experiência 13. A Figura 15 apresenta o espectro da mistura reacional após 48 horas, correspondente à reação entre o MDI e o oligômero.

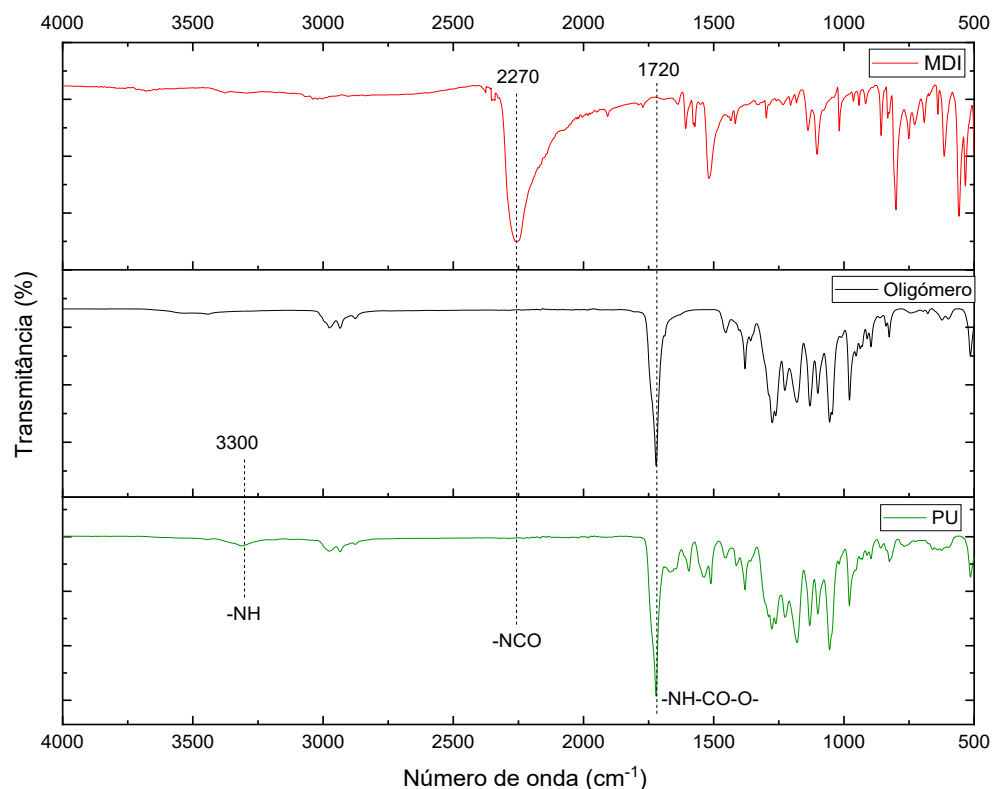


Figura 15 – Espectros de FTIR correspondentes à formação do pré-polímero (Experiência 13), após 48 horas de reação entre o MDI e o oligômero.

Nesta fase intermédia, observa-se que o oligómero apresenta uma banda de carbonilo muito intensa a 1720 cm^{-1} . No espectro de PU, esta banda continua a ser o sinal mais forte. Em contrapartida, a banda do grupo isocianato (-NCO) a 2270 cm^{-1} , presente no espectro de MDI, já não é detetada no PU. Este resultado indica que, após 48 horas, os grupos isocianato foram consumidos na formação do pré-polímero, em conformidade com o mecanismo reacional descrito por Kavlock et al. (2007). No entanto, importa salientar que a síntese foi inicialmente projetada com um excesso estequiométrico de grupos isocianato, de forma a obter um pré-polímero terminado em -NCO , permitindo posteriormente a etapa de extensão de cadeia através da incorporação do extensor de origem natural 2HE-3HB. A ausência desta banda pode dever-se à baixa concentração de grupos isocianato, ficando estes abaixo do limite de deteção do FTIR-ATR.

Por fim, a Figura 16 mostra o resultado da experiência 13 após 5 dias de reação, na sequência da adição do monómero 2HE-3HB na segunda etapa.

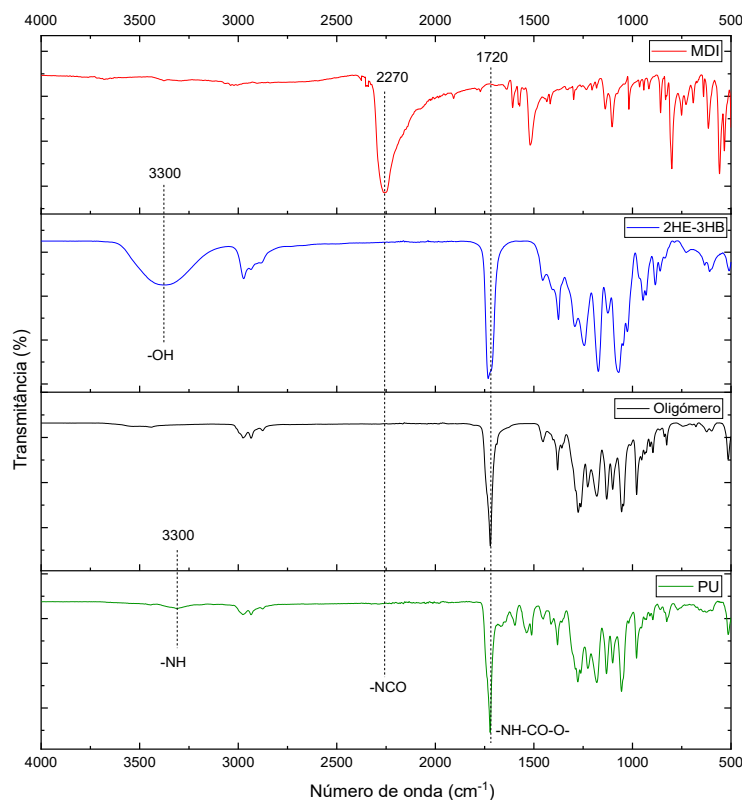


Figura 16 – Espectros de FTIR correspondentes ao produto final da reação (Experiência 13), após 5 dias de reação com a incorporação do monómero 2HE-3HB.

O espectro final da reação 13 confirma a conversão completa do sistema, verificando-se o desaparecimento total da banda de $-NCO$ a 2270 cm^{-1} . Observam-se ainda bandas bem definidas a 1720 cm^{-1} e a 3300 cm^{-1} . Os resultados espectrais obtidos não demonstram que o monómero de base biológica foi efetivamente incorporado na estrutura final do polímero, uma vez que, comparativamente ao espectro do pré-polímero, não se verificam diferenças significativas.

4.3.2. Análise GPC-SEC

Com o objetivo de determinar as massas moleculares médias em número (M_n) e em massa (M_w) e os respectivos índices de polidispersão (PDI), os poliuretanos sintetizados foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC). Esta técnica, amplamente utilizada na caracterização de polímeros, baseia-se na separação das cadeias poliméricas em função do seu tamanho molecular em solução. Assim, as espécies de maior dimensão, associadas a massas moleculares mais elevadas, são eluídas primeiro, enquanto as moléculas de menor tamanho difundem-se para o interior dos poros da fase estacionária e apresentam tempos de eluição superiores. Uma vez que o GPC constitui um método de análise relativo, os valores de massa molecular são determinados a partir de uma curva de calibração obtida com padrões lineares de poliestireno (PS), sendo os resultados expressos em termos de massas moleculares equivalentes a este padrão. É importante salientar que, conforme referido na literatura por Gomes et al. (2025), a análise por GPC em sistemas poliméricos complexos e anfífilos tende a gerar perfis de distribuição de carácter aparente, devido a interações secundárias com a fase estacionária e limitações de solubilidade nos solventes utilizados. Ainda assim, os autores destacam que esta técnica se mantém altamente eficaz e robusta para efeitos de avaliação e comparação relativa do sucesso do crescimento das diferentes rotas de síntese testadas [42].

O ensaio em massa EXP1_1 foi selecionado como exemplo representativo do perfil de distribuição obtido nas condições iniciais de síntese. Os resultados desta análise encontram-se apresentados na Figura 17, que apresenta o cromatograma em função do

volume de eluição (Figura 17 – A) e o respetivo perfil de distribuição de massas moleculares (Figura 17 – B).

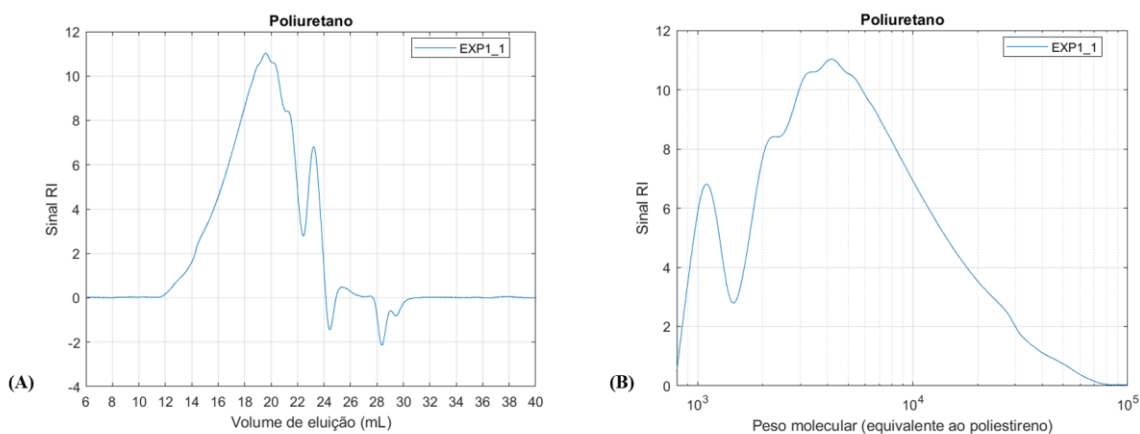


Figura 17 - Resultados de cromatografia de permeação em gel (GPC) da experiência EXP1_1: (A) cromatograma em função do volume de eluição; (B) perfil de distribuição de massas moleculares.

A análise dos resultados obtidos por GPC indica que, embora tenha ocorrido reação química, não se verificou um aumento significativo de massa molecular. Verifica-se uma distribuição predominante na região de baixas massas moleculares, próxima de 10^3 g mol^{-1} , acompanhada por uma pequena fração que chega apenas a 10^4 g mol^{-1} .

Este experimento resultou numa massa M_n de $4,7 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, um M_w de $8,7 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ e um PDI de 1,9. Estes valores confirmam que as condições iniciais em massa favorecem a formação de um polímero de baixo peso molecular, caracterizado por cadeias curtas e uma distribuição de massas pouco uniforme. Com base nestes resultados, procedeu-se a ajustes dos parâmetros experimentais para as experiências seguintes, cujos resultados se encontram na Tabela 17.

Tabela 17 - Massas moleculares médias em número (M_n), em massa (M_w) e índices de polidispersão (PDI) dos poliuretanos sintetizados numa única etapa.

Experiência	Massa molecular média em número (M_n) (g mol⁻¹)	Massa molecular média em massa (M_w) (g mol⁻¹)	Índice de polidispersão (PDI)
1	$7,2 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	2,1
2	$4,6 \times 10^3$	$6,2 \times 10^3$	1,3
3	$7,1 \times 10^3$	$9,1 \times 10^3$	1,3
4	$6,1 \times 10^3$	$8,7 \times 10^3$	1,4
5	$5,6 \times 10^3$	$7,9 \times 10^3$	1,4
6	$4,6 \times 10^3$	$7,4 \times 10^3$	1,6
7	$4,3 \times 10^3$	$7,6 \times 10^3$	1,8
8	$4,8 \times 10^3$	$7,4 \times 10^3$	1,5
9	$2,2 \times 10^3$	$2,7 \times 10^3$	1,2
10	$2,2 \times 10^3$	$2,6 \times 10^3$	1,2

De forma a avaliar a influência de cada variável no desenvolvimento das cadeias poliméricas, os perfis de GPC foram agrupados e analisados de forma comparativa. Esta abordagem permite compreender de que modo as condições reacionais e a estrutura dos monómeros afetam diretamente a massa molecular dos polímeros obtidos. Em seguida, procede-se à comparação das experiências 1 e 5, com o objetivo de investigar o efeito da estrutura química do monómero de base biológica no desenvolvimento das cadeias. Os perfis cromatográficos e as respetivas distribuições de massa molecular encontram-se apresentados na Figura 18.

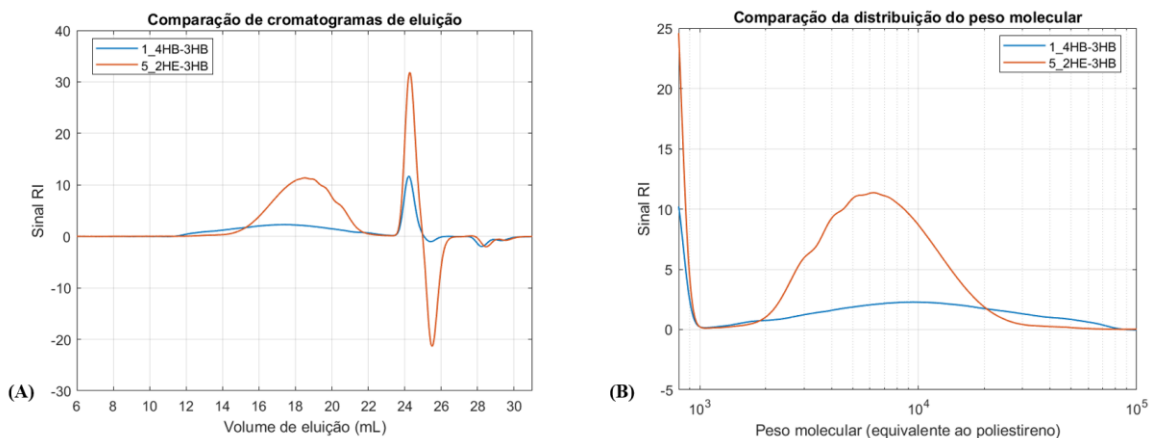


Figura 18 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 1 e 5: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.

Os gráficos demonstram comportamentos distintos para cada monómero. O poliuretano sintetizado com 4HB-3HB atingiu uma M_w mais elevada, porém apresentou uma estrutura bastante mais heterogênea, evidenciada pelo seu PDI elevado (2,1). Em contraste, o uso do monómero 2HE-3HB, mesmo com um tempo reacional ligeiramente superior, originou um pico mais estreito e simétrico. Apesar de apresentar massas moleculares relativamente mais moderadas, este sistema demonstrou um melhor controlo do comprimento das cadeias e um PDI significativamente inferior (1,4), indicando um crescimento mais uniforme sob condições reacionais semelhantes.

Na Figura 19 é apresentada a comparação das sínteses realizadas com o butanodiol, avaliando o efeito da adição do catalisador TEA (Experiência 10) face ao sistema sem catalisador (Experiência 9).

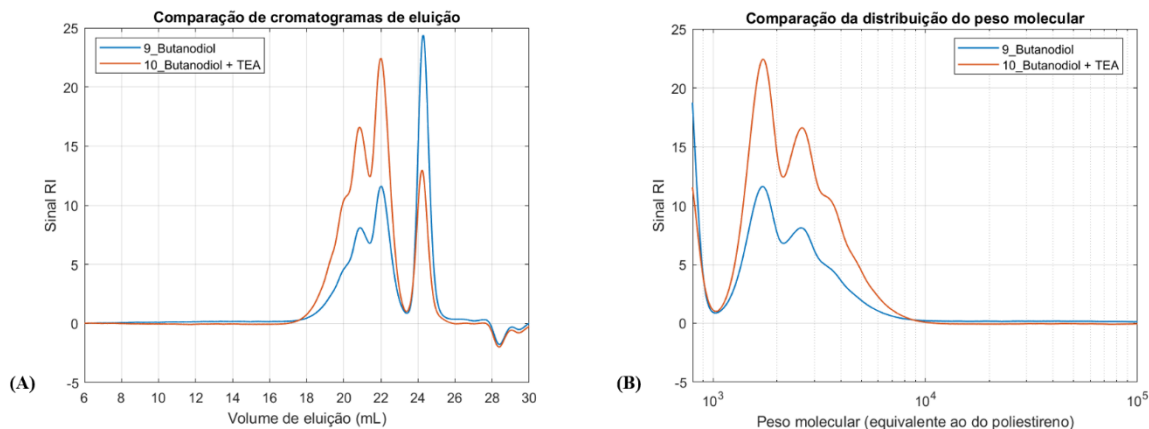


Figura 19 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 9 e 10: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.

Ambas as experiências apresentam perfis multimodais praticamente sobrepostos na região de baixas massas moleculares, sem demonstrar a formação de cadeias poliméricas longas. A variação observada na intensidade dos sinais de índice de refração detetados pode estar associada a pequenas flutuações na concentração das soluções injetadas no sistema. Uma vez que o perfil de distribuição molecular e a dispersão se mantiveram praticamente inalterados, conclui-se que, neste sistema específico, a presença da TEA acelera a cinética inicial da reação, mas não é eficaz na obtenção de um crescimento significativo e avanço das cadeias poliméricas.

Antes de se analisar a influência da incorporação do oligômero aos polióis, é essencial avaliar o comportamento cromatográfico do oligômero isolado, bem como o seu desempenho reacional quando combinado com o diisocianato. Na Figura 20, apresenta-se a comparação dos perfis de GPC obtidos para o oligômero (dissolvido em DMF) e para o produto da Experiência 7, cuja síntese foi realizada exclusivamente com o oligômero, na ausência de qualquer monômero.

O oligômero apresentou uma M_n de $4,7 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, uma M_w de $1,1 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ e um PDI de 2,4. Em contrapartida, o material isolado na Experiência 7 revelou valores de $M_n = 4,3 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w = 7,6 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ e um PDI de 1,8.

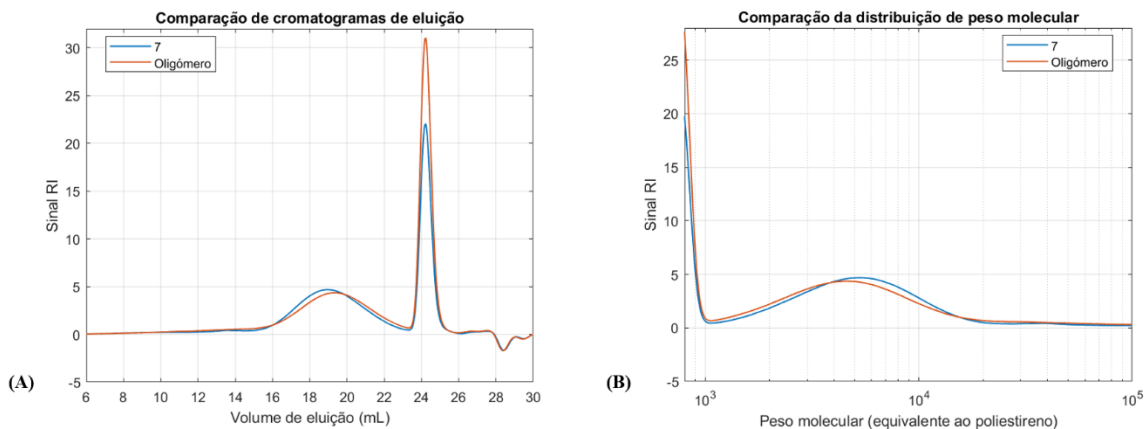


Figura 20 - Comparação de resultados de GPC para a experiência 7 e oligômero: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.

A análise comparativa destes perfis indica que não ocorreu um crescimento significativo das cadeias poliméricas na Experiência 7. A diminuição dos valores de M_w , acompanhada pela redução do PDI, de 2,4 para 1,8, sugere que o diisocianato MDI poderá ter reagido preferencialmente com as cadeias do oligômero de menor massa molecular, ou que as cadeias mais longas originais do oligômero não foram eficientemente recuperadas ou integradas no produto final purificado. Este comportamento evidencia a reduzida reatividade e o elevado volume molecular do oligômero quando utilizado isoladamente, justificando a necessidade de avaliar a sua combinação com polióis extensores de menor volume molecular para promover o avanço da polimerização, conforme discutido de seguida.

Na Figura 21 apresenta-se a evolução do sistema baseado no monómero 4HB-3HB, considerando o impacto do prolongamento do tempo de reação (experiências 1 e 3), da adição de oligômero (experiência 4) e do comportamento do oligômero (experiência 7).

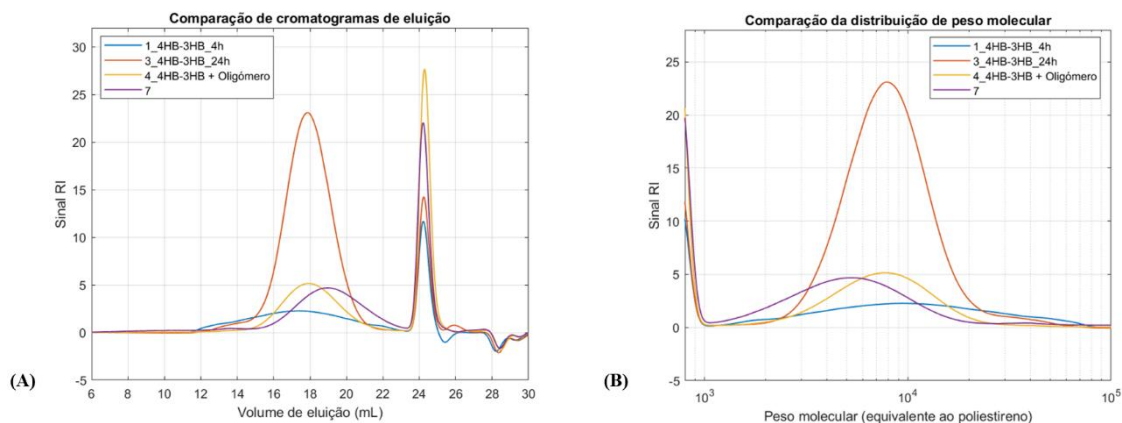


Figura 21 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 1, 3, 4 e 7: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.

Ao contrário do esperado, o prolongamento do tempo de reação de 4h para 24h não promoveu o aumento da M_w , verificando-se uma diminuição acentuada deste valor entre a experiência 1 e 3. De forma consistente com o observado anteriormente, a experiência 4 que incluiu a incorporação de oligômero, também resultou numa diminuição do peso molecular final quando comparada com a experiência 1, mesmo com um maior tempo de reação. A inclusão do perfil correspondente à experiência 7 permite uma melhor compreensão do comportamento observado. Verifica-se uma grande semelhança entre as curvas das experiências 4 e 7 na principal região de distribuição das cadeias poliméricas (entre 10^3 e 10^4 g mol⁻¹). No entanto, a curva da experiência 4 apresenta um ligeiro deslocamento para volumes de eluição inferiores, particularmente a partir de 14 mL, evidenciando o aparecimento de uma pequena fração de cadeias com massas moleculares ligeiramente mais elevadas. Este resultado sugere que ocorreu alguma reação de acoplamento entre os blocos, embora de forma muito limitada.

O baixo grau de conversão global é ainda suportado pela presença de um pico estreito e bem definido em volumes de eluição elevados (24 mL), o qual sugere uma quantidade significativa de fragmentos de baixa massa molecular e de reagentes não incorporados na cadeia polimérica principal. Conclui-se, assim, que o aumento do tempo de reação e adição de oligômero impediram o crescimento das cadeias poliméricas neste sistema.

Na Figura 22 é apresentada a comparação das sínteses efetuadas com etilenoglicol, com o objetivo de avaliar o efeito da adição de oligômero e do aumento do tempo de reação (experiências 2 e 8), em comparação com o perfil obtido para o oligômero (experiência 7).

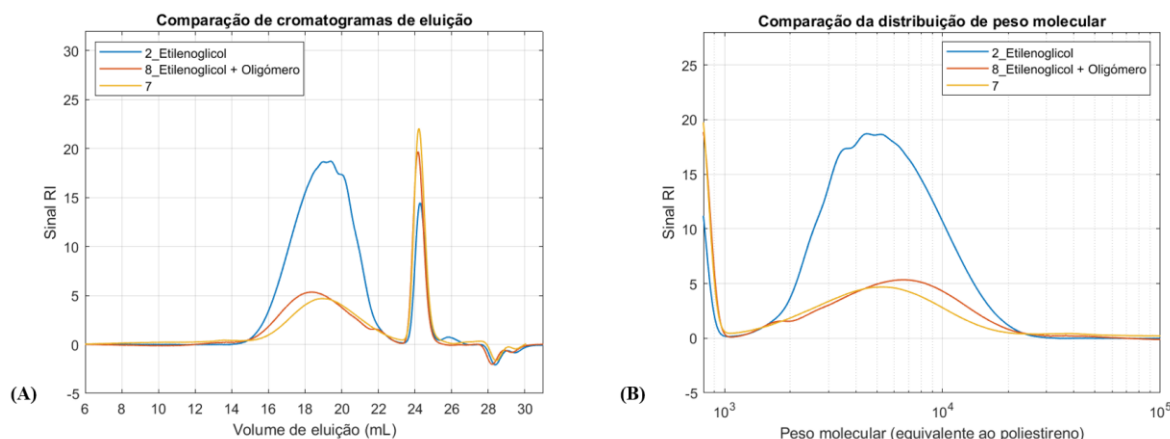


Figura 22 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 2, 8 e 7: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.

A análise dos perfis demonstra que o aumento do tempo de reação de 4h para 24h, em conjunto com a incorporação do oligômero, foi determinante para a obtenção de massas moleculares significativamente mais elevadas. Este comportamento é inverso ao observado na Figura 21, demonstrando que, neste caso, o prolongamento do tempo favoreceu eficazmente o crescimento de cadeias de maior dimensão. De facto, a experiência 8 apresenta um deslocamento do perfil de eluição para volumes inferiores no Gráfico A, refletindo-se, no Gráfico B, numa distribuição que se estende até à região de elevadas massas moleculares. Isto comprova a elevada reatividade do etilenoglicol, que por ser uma molécula linear e de pequenas dimensões, conseguiu ultrapassar as limitações do oligômero e formar um polímero de cadeia longa.

No entanto, o perfil da experiência 8 apresenta um pico secundário bastante intenso na zona de eluição tardia (24 mL), que se sobrepõe à região associada a fragmentos de baixa massa molecular observada na experiência 7. Este resultado indica que, apesar do sucesso no crescimento das cadeias poliméricas, a introdução do oligômero manteve alguma

heterogeneidade no sistema, permanecendo uma fração de espécies de baixa massa molecular que não foram completamente incorporadas.

Na Figura 23, apresentam-se os perfis das sínteses baseadas no monômero 2HE-3HB, com o objetivo de avaliar o impacto da adição de oligômero e do aumento do tempo de reação (experiências 5 e 6), em comparação com o perfil obtido para o oligômero (experiência 7).

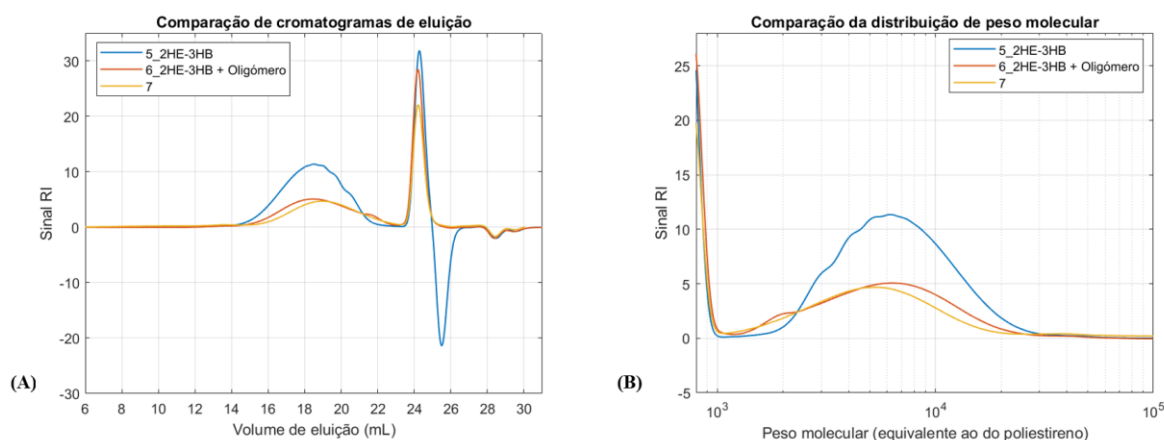


Figura 23 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 5, 6 e 7: (A) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) perfis de distribuição de massas moleculares.

A análise demonstra que a experiência 5 foi mais eficiente, obtendo-se massas moleculares superiores e o perfil mais estreito e uniforme. Com a adição de oligômero na experiência 6, verificou-se uma diminuição da M_w e um achatamento da curva, mesmo triplicando o tempo de reação para 19h.

A consideração da experiência 7 nesta análise reforça este comportamento. O facto de o perfil da experiência 6 se aproximar da região de distribuição do oligômero confirma que a sua introdução trava o crescimento das cadeias. Estes resultados demonstram que a baixa reatividade e o elevado volume do oligômero influenciam mais a cinética do sistema do que o aumento do tempo de reação.

Na sequência dos resultados obtidos na síntese em uma etapa, apresentam-se de seguida os resultados da síntese em duas etapas, implementada de forma a ultrapassar as limitações de crescimento de cadeia observadas anteriormente. Os perfis cromatográficos e as respectivas curvas de distribuição de massas moleculares referentes às experiências 11 e 13, em comparação com o perfil do oligômero (experiência 7), estão apresentados na Figura 24.

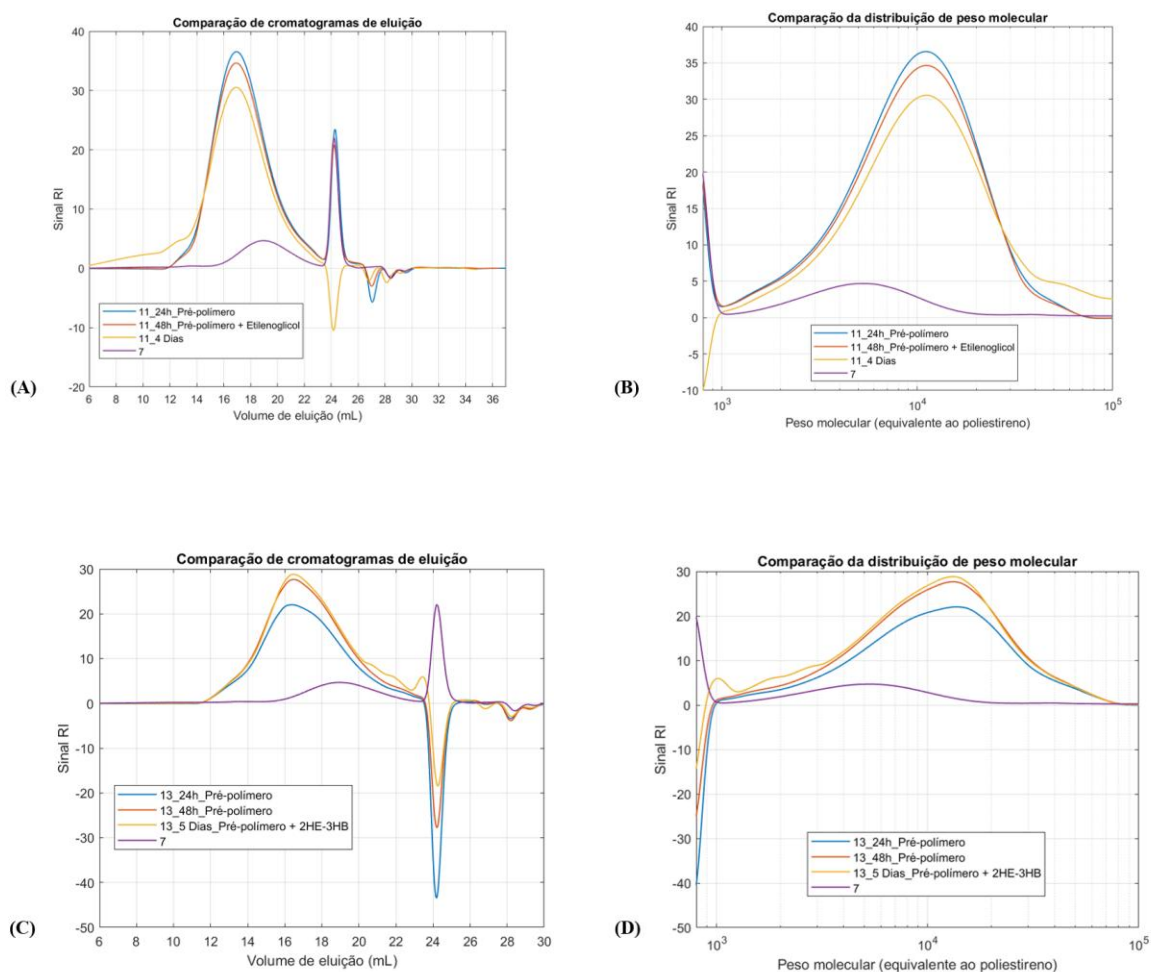


Figura 24 - Comparação de resultados de GPC para as experiências 11, 13 e 7: (A) e (C) cromatogramas em função do volume de eluição; (B) e (D) perfis de distribuição de massas moleculares.

Os parâmetros analíticos determinados ao longo do tempo de reação para estas amostras encontram-se apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Massas moleculares médias em número (M_n), em massa (M_w) e índices de polidispersão (PDI) dos poliuretanos sintetizados em duas etapas.

Experiência	Massa molecular média em número (M_n) (g mol ⁻¹)	Massa molecular média em massa (M_w) (g mol ⁻¹)	Índice de polidispersão (PDI)
11	24h Pré-polímero		
	48h Pré-polímero + Etilenoglicol	7,0×10 ³	1,2×10 ⁴
	4 dias	7,6×10 ³	1,5×10 ⁴
13	24h Pré-polímero	7,4×10 ³	1,4×10 ⁴
	48h Pré-polímero	7,3×10 ³	1,4×10 ⁴
	5 dias Pré-polímero + 2HE-3HB	7,6×10 ³	1,4×10 ⁴

A análise comparativa entre as experiências 11 e 13 evidencia perfis de eluição bastante distintos. Na experiência 11, a formação do pré-polímero nas primeiras 24h originou uma distribuição alargada. A adição do etilenoglicol e a posterior extensão do tempo de reação até 4 dias provocaram um deslocamento progressivo das curvas para menores volumes de eluição. Este deslocamento refletiu-se num aumento contínuo da M_n , M_w e da polidispersão (PDI) ao longo do processo, sugerindo que o catalisador TEA permitiu manter a reatividade das extremidades das cadeias, viabilizando uma etapa eficaz de extensão de cadeia.

Por outro lado, a experiência 13 utilizou o catalisador DBTDL. A comparação direta com o perfil do oligômero (experiência 7) mostra que, após as primeiras 24h, a curva associada ao pré-polímero da experiência 13 se estabilizou imediatamente numa região de

massas moleculares significativamente mais elevadas. No entanto, os perfis de GPC indicam que, ao longo do tempo, o sistema não registou evolução significativa após 48h nem após 5 dias, mesmo com a adição de 2HE-3HB, mantendo as massas moleculares e os índices de polidispersão praticamente inalterados.

Estes resultados indicam que, na experiência 13, a reação terá atingido um estado de estabilização praticamente completo já na fase inicial de pré-polímero (24h), com consumo dos grupos funcionais disponíveis e consequente limitação do crescimento posterior das cadeias. Assim, a adição do monómero extensor (2HE-3HB) na segunda etapa não resultou num aumento significativo da massa molecular. Paralelamente, a insolubilidade observada na experiência homóloga 12 reforça a hipótese de que esta rota favorece reações secundárias ou a formação prematura de redes tridimensionais, comprometendo o crescimento linear esperado das cadeias poliméricas.

5. Conclusão e pesquisas futuras

O presente trabalho demonstrou o elevado potencial da utilização de monómeros e oligómero de origem biológica, obtidos por despolimerização do PHB, na síntese de novos poliuretanos. Os resultados obtidos por FTIR e GPC confirmaram a formação de ligações uretano, revelando que a escolha do sistema catalítico e as condições operacionais são fatores determinantes para o controlo e avanço da reação. A análise mostrou que o grande tamanho do oligómero dificultou a aproximação das moléculas, limitando o crescimento das cadeias e deixando fragmentos curtos no meio. Esta limitação foi superada na síntese em duas etapas com o catalisador DBTDL, que conseguiu uma reação inicial muito rápida e eficiente logo nas primeiras 24 horas. Verificou-se que o monómero 4HB-3HB favoreceu a obtenção de poliuretanos com massas moleculares mais elevadas, embora com uma distribuição mais heterogénea. Em contraste, o monómero 2HE-3HB resultou num crescimento molecular mais moderado, mas com uma distribuição significativamente mais uniforme e controlada.

Como perspetivas para trabalhos futuros, considera-se essencial a otimização e validação do método de determinação do índice de hidroxilo por titulação. Uma vez que se trata de monómeros obtidos por processos de despolimerização, existe uma variabilidade inerente e uma incerteza acrescida quanto às suas especificações exatas. O rigor desta técnica será fundamental para assegurar a obtenção de resultados reprodutíveis e fiáveis, permitindo um planeamento estequiométrico ideal (1:1) das reações em solução.

Adicionalmente, e no âmbito da parceria estabelecida com a Hanze University of Applied Sciences, as amostras dos poliuretanos sintetizados foram já enviadas para serem submetidas a análise de Ressonância Magnética Nuclear de Protão (RMN de ^1H). A obtenção e interpretação destes resultados permitirão validar de forma mais rigorosa a estrutura química, confirmando a conectividade molecular e a eficácia da formação das ligações uretano, contribuindo diretamente para o aprofundamento desta linha de investigação.

6. Referências

- [1] G. F. Brito, P. Agrawal, E. M. Araújo, e T. J. A. Mélo, «Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes», *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 6.2, n. 2, pp. 127–139, Set. 2011.
- [2] G. I. C. Righetti, F. Faedi, e A. Famulari, «Embracing Sustainability: The World of Bio-Based Polymers in a Mini Review», *Polymers (Basel)*, vol. 16, n. 7, p. 950, Abr. 2024, doi: 10.3390/polym16070950.
- [3] L. S. F. Fogaça e S. P. Irazusta, «Síntese, Aplicações e Degradação De Biopolímeros: Revisão de Literatura», XVI SIMPÓSIO DOS PROGRAMAS DE MESTRADO PROFISSIONAL UNIDADE DE PÓS-GRADUAÇÃO, EXTENSÃO E PESQUISA. Acedido: 24 de Novembro de 2025. [Em linha]. Disponível em: <http://www.pos.cps.sp.gov.br/files/artigo/file/1154/d66d39528482410e977dbad199b78c2a.pdf>
- [4] E. Blossom, «Biopolymers as Sustainable Alternatives to Plastics», *Biopolymers Research*, vol. 7, n. 2, p. 142, 2023, doi: 10.4172/bsh.1000142.
- [5] M. A. Hassan, E. K. Bakhiet, S. G. Ali, e H. R. Hussien, «Production and characterization of polyhydroxybutyrate (PHB) produced by *Bacillus* sp. isolated from Egypt», *J. Appl. Pharm. Sci.*, vol. 6, n. 4, pp. 46–51, Abr. 2016, doi: 10.7324/JAPS.2016.60406.
- [6] W. M. Pachekoski, C. Dalmolin, e J. A. M. Agnelli, «The influence of the industrial processing on the degradation of poly(hidroxybutyrate) - PHB», *Materials Research*, vol. 16, n. 2, pp. 327–332, Mar. 2013, doi: 10.1590/S1516-14392012005000180.
- [7] Q. Gao *et al.*, «Advances and trends in microbial production of polyhydroxyalkanoates and their building blocks», 19 de Julho de 2022, *Frontiers Media S.A.* doi: 10.3389/fbioe.2022.966598.
- [8] L. Getino, J. L. Martín, e A. Chamizo-Ampudia, «A Review of Polyhydroxyalkanoates: Characterization, Production, and Application from Waste», 1 de Outubro de 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/microorganisms12102028.
- [9] D. H. Vu, D. Åkesson, M. J. Taherzadeh, e J. A. Ferreira, «Recycling strategies for polyhydroxyalkanoate-based waste materials: An overview», 1 de Fevereiro de 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.biortech.2019.122393.
- [10] A. Parodi *et al.*, «Chemical Recycling of Polyhydroxybutyrate (PHB) into Bio-Based Solvents and Their Use in a Circular PHB Extraction», *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, n. 37, pp. 12575–12583, Set. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c03299.

- [11] E. Gabirondo *et al.*, «Selective chemical recycling of polyhydroxybutyrate into high-value hydroxy acid using the taurine organocatalyst», *Chem. Sci.*, vol. 16, n. 32, pp. 14509–14517, Ago. 2025, doi: 10.1039/d5sc02196k.
- [12] Z. Špitalský, I. Lacík, E. Lathová, I. Janigová, e I. Chodák, «Controlled degradation of polyhydroxybutyrate via alcoholysis with ethylene glycol or glycerol», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, n. 4, pp. 856–861, Abr. 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.019.
- [13] M. Kawalec, M. Sobota, M. Scandola, M. Kowalczyk, e P. Kurcok, «A convenient route to PHB macromonomers via anionically controlled moderate-temperature degradation of PHB», *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, vol. 48, n. 23, pp. 5490–5497, Dez. 2010, doi: 10.1002/pola.24357.
- [14] D. Xue, X. Fan, Z. Zhang, e W. Lv, «The Synthesis of Hydroxybutyrate-Based Block Polyurethane from Telechelic Diols with Robust Thermal and Mechanical Properties», *J. Chem.*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/9635165.
- [15] T. M. Don e K. H. Liao, «Studies on the alcoholysis of poly(3-hydroxybutyrate) and the synthesis of PHB-b-PLA block copolymer for the preparation of PLA/PHB-b-PLA blends», *Journal of Polymer Research*, vol. 25, n. 2, Fev. 2018, doi: 10.1007/s10965-017-1432-z.
- [16] G. J. de C. Roza e J. C. Ferreira, «Biopolímeros e sua viabilidade no mercado e impacto ambiental», 2024. Acedido: 24 de Novembro de 2025. [Em linha]. Disponível em: <https://repositorio.animaeducacao.com.br/bitstreams/b1861d1b-8cdc-4c5d-afda-9ffa7eb4c4f9/download>
- [17] M. C. Upadhye, M. C. Kuchekar, R. R. Pujari, e N. U. Sable, «Biopolymers: A comprehensive review», *Open Access Research Journal of Science and Technology*, vol. 4, n. 1, pp. 013–018, Jan. 2022, doi: 10.53022/oarjst.2022.4.1.0070.
- [18] K. M. de Medeiros e C. A. P. de Lima, «Novas tendências sustentáveis: os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis», 2020. Acedido: 24 de Novembro de 2025. [Em linha]. Disponível em: https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2020/TRABALHO_EV138_MD4_SA23_ID1194_11112020190404.pdf
- [19] N. Peelman *et al.*, «Application of bioplastics for food packaging», Agosto de 2013. doi: 10.1016/j.tifs.2013.06.003.
- [20] L. Shen, J. Haufe, e M. K. Patel, «Product overview and market projection of emerging bio-based plastics», Jun. 2009, Acedido: 25 de Novembro de 2025. [Em linha]. Disponível em: https://www.uu.nl/sites/default/files/copernicus_probip2009_final_june_2009_revised_in_november_09.pdf

- [21] C. C. da Fonseca, «Produção e utilização do biopolímero poli(hidroxibutirato) (PHB) em embalagens alimentícias», 2014. Acedido: 25 de Novembro de 2025. [Em linha]. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2014/MBI14005.pdf>
- [22] B. A. Araújo, L. Silva De Freitas, K. K. F. Sarmiento, V. R. Bezerra, C. A. P. de Lima, e K. M. de Medeiros, «A aplicação de polímeros biodegradáveis como uma alternativa sustentável», *Research, Society and Development*, vol. 10, n. 9, p. e49010918248, Jul. 2021, doi: 10.33448/rsd-v10i9.18248.
- [23] L. Avérous, «Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications», em *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, M. N. Belgacem e A. Gandini, Eds., Elsevier, 2008, 21, pp. 433–450. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00021-1>.
- [24] B. McAdam, M. B. Fournet, P. McDonald, e M. Mojicevic, «Production of polyhydroxybutyrate (PHB) and factors impacting its chemical and mechanical characteristics», 1 de Dezembro de 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/polym12122908.
- [25] G. Q. Chen, «A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n. 8, pp. 2434–2446, Jul. 2009, doi: 10.1039/b812677c.
- [26] A. J. dos Santos, L. V. O. D. Valentina, A. A. H. Schulz, e M. A. T. Duarte, «From obtaining to degradation of PHB: A literature review. Part II», *Ing. Cienc.*, vol. 14, n. 27, pp. 207–228, Jun. 2018, doi: 10.17230/ingciencia.14.27.9.
- [27] D. Jendrossek, A. Schirmer, e H. G. Schlegel, «Biodegradation of polyhydroxyalkanoic acids», *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 46, n. 5–6, pp. 451–463, Mai. 1996, doi: <https://doi.org/10.1007/s002530050844>.
- [28] V. Bátori, D. Åkesson, A. Zamani, M. J. Taherzadeh, e I. Sárvári Horváth, «Anaerobic degradation of bioplastics: A review», *Waste Management*, vol. 80, pp. 406–413, Out. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.09.040.
- [29] K. Ragaert, L. Delva, e K. Van Geem, «Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste», 1 de Novembro de 2017, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
- [30] J. Payne e M. D. Jones, «The Chemical Recycling of Polyesters for a Circular Plastics Economy: Challenges and Emerging Opportunities», 5 de Outubro de 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/cssc.202100400.
- [31] X. M. Deng e J. Y. Hao, «Synthesis and characterization of poly(3-hydroxybutyrate) macromer of bacterial origin», *Eur. Polym. J.*, vol. 37, n. 1, pp. 55–69, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00090-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00090-2).

- [32] X. Dan, L. Wei, e Z. Heng, «Telechelic diols from polyhydroxybutyrate via alcoholysis with ethylene glycol or glycerol», em *Proceedings of the 2015 International Conference on Material, Mechanical Engineering and Civil Engineering (MMECEB 2015)*, Atlantis Press, 2016, pp. 254–258. doi: <https://doi.org/10.2991/mmeceb-15.2016.51>.
- [33] H. Xiang, X. Wen, X. Miu, Y. Li, Z. Zhou, e M. Zhu, «Thermal depolymerization mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)», *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 26, n. 1, pp. 58–64, Fev. 2016, doi: 10.1016/j.pnsc.2016.01.007.
- [34] Y. Ye e Q. Zhu, «The development of polyurethane», *Materials Science: Materials Review*, vol. 1, n. 1, pp. 1–8, 2017, Acedido: 20 de Fevereiro de 2026. [Em linha]. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/325732422_The_development_of_polyurethane
- [35] I. Sharan, S. Sinha, e V. C. Srivastava, «State-of-the-art and recent progress in the synthesis of polyurethanes», *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 41, n. 7, pp. 667–710, Out. 2025, doi: 10.1515/revce-2025-0014.
- [36] T. S. Chundawat, N. Verma, e D. Vaya, «Development in synthesis and coating applications of polyurethane», *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 66, n. 2, pp. 5142–5148, 2021, doi: <https://doi.org/10.4067/S0717-97072021000205142>.
- [37] C. L. de Almeida, D. Gonçalves, M. R. Pinto, e L. Akcelrud, «Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Peso Molecular Controlado. Parte 2: Correlações entre Morfologia e Comportamentos Térmico e Mecânico», *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, n. 4, pp. 193–201, 2000, doi: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282000000400006>.
- [38] H. Wang *et al.*, «Effects of Isocyanate Structure on the Properties of Polyurethane: Synthesis, Performance, and Self-Healing Characteristics», *Polymers (Basel)*, vol. 16, n. 21, Nov. 2024, doi: 10.3390/polym16213045.
- [39] «Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols», 1 de Julho de 2021, *ASTM International, West Conshohocken, PA*. doi: 10.1520/D4274-21.
- [40] M. Rogulska, W. Podkościelny, A. Kultys, S. Pikus, e E. Poździk, «Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. I. Synthesis and characterization of nonsegmented polyurethanes from HDI and MDI», *Eur. Polym. J.*, vol. 42, n. 8, pp. 1786–1797, Ago. 2006, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2006.02.014.
- [41] K. D. Kavlock, T. W. Pechar, J. O. Hollinger, S. A. Guelcher, e A. S. Goldstein, «Synthesis and characterization of segmented poly(esterurethane urea) elastomers for

bone tissue engineering», *Acta Biomater.*, vol. 3, n. 4, pp. 475–484, Jul. 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.02.001>.

- [42] C. P. Gomes, M. R. P. F. N. Costa, e R. C. S. Dias, «Reaction routes with glycidyl methacrylate for the incorporation of oleic acid in amphiphilic block copolymers», *React. Funct. Polym.*, vol. 217, Dez. 2025, doi: [10.1016/j.reactfunctpolym.2025.106492](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2025.106492).

Anexo

Anexo 1 - Ficha Técnica do Monómero 4-Hydroxybutyl (3R) -3-hydroxybutanoate (4HB-3HB)

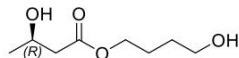


Research Centre
Biobased Economy

REF#: 260119_P03277-C-0038-A

CERTIFICATE OF ANALYSIS

General Information

Name	4-Hydroxybutyl (3R)-3-hydroxybutanoate	
Identifier	(R)-3-hydroxybutyric acid, 1,4-butanediol monoester	
Product Code	HUAS-0009	
Molecular Formula	C ₈ H ₁₆ O ₄	
Molecular Weight	176.21 g/mol	
CAS#	No data available	
Batch Number	P03277-C-0038-A	
Last Solvent	1,4-Butanediol	
Storage Conditions	Room temperature	
Date of Manufacture	December 10, 2025	

Tests and results

TEST	TECHNIQUE	ACCEPTANCE CRITERIA	RESULT
Appearance	Visual inspection	Report result	Colourless oil
Identity	¹ H-NMR (CDCl ₃)	Report result	According to structure
Purity	GC	Report result	54.9%
Purity	qNMR (IS: p-xylene)	Report result	89.9% ± 10.99%

Issued by : L. Talkami
Date : January 21, 2026
Signature :



Approved by : Kees van der Loo
Date : January 22, 2026
Signature :



Anexo 2 - Ficha Técnica do Monómero 2-Hydroxyethyl (3R) -3-hydroxybutanoate (2HE-3HB)

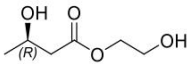


Research Centre
Biobased Economy

REF#: 260119_P03277-C-0028-A

CERTIFICATE OF ANALYSIS

General Information

Name	2-Hydroxyethyl (3R)-3-hydroxybutanoate	
Identifier	(R)-3-hydroxybutyric acid, ethylene glycol monoester	
Product Code	HUAS-0008	
Molecular Formula	C ₆ H ₁₂ O ₄	
Molecular Weight	148.16 g/mol	
CAS#	389066-91-5	
Batch Number	P03277-C-0028-A	
Last Solvent	Ethyl acetate and heptanes	
Storage Conditions	Room temperature	
Date of Manufacture	December 18, 2025	

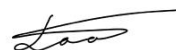
Tests and results

TEST	TECHNIQUE	ACCEPTANCE CRITERIA	RESULT
Appearance	Visual inspection	Report result	Yellow oil
Identity	¹ H-NMR (CDCl ₃)	Report result	According to structure
Purity	GC	Report result	73.6% and 16.9% ethyl acetate
Purity	qNMR (IS: p-xylene)	Report result	85.8% ± 4.07%

Issued by : L. Talkami
Date : January 21, 2026
Signature :



Approved by : Kees van der Loo
Date : January 22, 2026
Signature :



Anexo 3 - Ficha Técnica do Monómero 4-Hydroxybutyl 2-hydroxypropanoate (4HB-2HP)

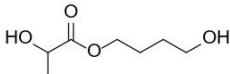


Research Centre
Biobased Economy

REF#: 260115_P03277-C-0036-B

CERTIFICATE OF ANALYSIS

General Information

Name	4-Hydroxybutyl 2-hydroxypropanoate	
Identifier	Lactic acid, 1,4-butanediol monoester	
Product Code	HUAS-0006	
Molecular Formula	C ₇ H ₁₄ O ₄	
Molecular Weight	162.19 g/mol	
CAS#	1250234-38-8	
Batch Number	P03277-C-0036-B	
Last Solvent	1,4-Butanediol	
Storage Conditions	2 – 8 °C	
Date of Manufacture	November 10, 2025	

Tests and results

TEST	TECHNIQUE	ACCEPTANCE CRITERIA	RESULT
Appearance	Visual inspection	Report result	Colourless oil
Identity	¹ H-NMR (CDCl ₃)	Report result	According to structure
Purity	GC-MS	Report result	96.2%
Purity	qNMR (IS: p-xylene)	Report result	96.0% ± 2.82%

Issued by : Aman Das
Date : 20-01-2026
Signature :



Approved by : Kees van der Loo
Date : January 22, 2026
Signature :



Anexo 4 - Ficha Técnica do Monómero 2-Hydroxyethyl 2-hydroxypropanoate (2HE-2HP)



Research Centre
Biobased Economy

REF#: 260115_P03277-C-0037-B

CERTIFICATE OF ANALYSIS

General Information

Name	2-Hydroxyethyl 2-hydroxypropanoate	
Identifier	Lactic acid, ethylene glycol monoester	
Product Code	HUAS-0007	
Molecular Formula	C ₅ H ₁₀ O ₄	
Molecular Weight	134.13 g/mol	
CAS#	29671-83-8	
Batch Number	P03277-C-0037-B	
Last Solvent	Ethylene glycol	
Storage Conditions	2 – 8 °C	
Date of Manufacture	November 7, 2025	

Tests and results

TEST	TECHNIQUE	ACCEPTANCE CRITERIA	RESULT
Appearance	Visual inspection	Report result	Colourless oil
Identity	¹ H-NMR (CDCl ₃)	Report result	According to structure
Purity	GC-MS	Report result	97.2%
Purity	qNMR (IS: p-xylene)	Report result	90.2% ± 2.29%

Issued by : Aman Das
Date : 20-01-2026
Signature :

Approved by : Kees van der Loo
Date : January 22, 2026
Signature :

Anexo 5 - Ficha Técnica do Oligómero 4-Hydroxybutyl-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate (4HB-PHBHHx)



Research Centre
Biobased Economy

REF#: JJMMDD_BATCHNUMBER

CERTIFICATE OF ANALYSIS

General Information

Name	4-Hydroxybutyl-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate	
Identifier	4-Hydroxybutyl-PHBHHx	
Molecular Formula	$[C_4H_6O_2]_m[C_6H_{10}O_2]_nC_4H_8O_2$	
Product Code	HUAS-0014	
Molecular Weight	N/A	
CAS#	N/A	
Batch Number	P03273-02-C-0079-A	
Last Solvent	n-heptane	
Storage Conditions	Room temperature	
Date of Manufacture	April 02, 2026	

Tests and results

TEST	TECHNIQUE	ACCEPTANCE CRITERIA	RESULT
Appearance	Visual inspection	Report result	Off-white solids
Identity	1H -NMR	Report result	According to structure
M_n	1H -NMR	Report result	2169.38 g/mol

Issued by : L. Talkami
Date : April 09, 2026
Signature :

Approved by : E. Keller
Date : April 09, 2026
Signature :