



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Solubilização do Poli(ácido lático) em Ácido Acético

Autor: Natália de Barros Teixeira

Orientador: Prof. Dr^a. Júlia Ribeiro Sarkis

Prof. Dr^a. Jordana Corralo Spada

Porto Alegre, outubro de 2022

Autor: Natália de Barros Teixeira

Solubilização do Poli(ácido lático) em Ácido Acético

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Prof. Dr^a. Júlia Ribeiro Sarkis
Prof. Dr^a. Jordana Corralo Spada

Banca Examinadora:

Prof. Dr^a. Liliane Damaris Pollo, UFRGS

Me. Mariany Fernandes Barros, UFRGS

Porto Alegre

2022

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rose e Roger, por me incentivarem a estudar desde a pré-escola, por me acompanharem em todas as feiras de ciências, pela cobrança e incentivo, pelo tempo e dinheiro, sem o sustento de vocês nada disso seria possível. Agradeço pelo amor e carinho que sempre tive em casa e por tudo que vocês abriram mão para que eu chegasse nesse momento. Obrigado mãe pelo exemplo de honestidade e perseverança. Profissional dedicada que se formou aos 40 anos e aos 50 decidiu que não era tarde pra empreender e ir atrás dos sonhos. Obrigado pai por acordar todos os dias às 06h da manhã para preparar meu café e me levar até a estação de trem, pelo incentivo e pelo interesse genuíno em saber tudo que eu estava fazendo. Tu és meu exemplo de compreensão e paciência.

À toda minha família, vó Glacy e Ivanir, Estela e Marcelo, Gilson e Deisi, Márcio e Adi, Fefe, Gabi e Cissa, tio Fernando, Dani e Isa, obrigado pelo suporte a mim e aos meus pais durante tantos anos, agradeço por cada livro que me deram, pela ajuda com os temas, pela calculadora científica, pelas procuras de emprego, pelo subsídio da festa (risos) e pela mesma pergunta todo Domingo: “Quando tu vai te formar?”. Eu amo muito vocês.

Ao meu namorado Eduardo, pelo apoio e compreensão, pelo amor sempre puro e incondicional, por ouvir minhas reclamações durante 7 anos. Obrigada pelo carinho quando eu precisei, pelos alertas criados no LinkedIn e por acreditar tanto no meu potencial. Por onde for quero ser seu par.

Aos amigos que compreenderam minhas ausências (Isa e Ju) devido aos estudos e aos que estiveram do meu lado durante todo esse tempo. Obrigada meninas do encontro no centrinho, pelas tardes infinitas no Campus do Vale com muito café e bolo, obrigada Ale e Ju pela companhia nas longas viagens até Porto Alegre, obrigada a todo mundo que de alguma forma fez essa etapa ser especial.

Às minhas orientadoras Júlia e Jordana, obrigada por aceitarem me ajudar nessa última etapa, pelas trocas de ideias nas reuniões e pelas infinitas mensagens respondidas rapidamente no teams. Donas da melhor eletiva da Engenharia Química.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros por disponibilizar suas instalações para a realização das partes práticas do trabalho e também pelo auxílio técnico da colega Jéssica. Em especial, agradeço a colega Gislene pela amizade e pela mentoria profissional.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por proporcionar um ensino superior gratuito de excelente qualidade e ao Departamento de Engenharia Química pela disponibilização das instalações para a realização desse trabalho.

RESUMO

Devido à emergente preocupação com o impacto dos plásticos no meio ambiente e na saúde dos seres humanos tem-se buscado alternativas através do uso de polímeros biodegradáveis e oriundos de fontes renováveis para substituição dos plásticos tradicionais utilizados no cotidiano. O poli(ácido láctico), conhecido pela sua sigla, PLA, é um biopolímero passível de biodegradação e de grande interesse comercial atualmente. Entretanto, dependendo do processo utilizado, a solubilização em um solvente torna-se necessária, o que pode ser um empecilho no que tange a questão ambiental. Visando alinhar as características ambientalmente amigáveis do poli(ácido láctico) com um processo de produção igualmente positivo, o presente trabalho propõe a solubilização do PLA em ácido acético. Para isso, foram realizados experimentos variando parâmetros como temperatura de solubilização e proporção volumétrica entre ácido acético e água deionizada na solução. Inicialmente, manteve-se constante a proporção de ácido acético e água em 50:50 para a solubilização de PLA na concentração 0,05 g/mL. Esses experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 20°C, 50°C, 80°C, 90°C e 100°C, e definiu-se como resposta o tempo limite para solubilização, que poderia ser no máximo 24h. Os resultados obtidos são do tipo “dissolve” ou “não dissolve” e foram confirmados a partir de uma avaliação visual. Na segunda etapa do estudo, definiram-se três temperaturas adequadas para o teste de proporção de solvente. Nas temperaturas de 80°C e 90°C avaliou-se proporções de 60 % e 70 % em volume de ácido acético na solução, e na temperatura de 100°C foram executados testes nas proporções de 30 % e 40 % em volume. Os resultados também foram descritos como “dissolve” ou “não dissolve” acompanhados de registros visuais. Ao final, as amostras selecionadas passaram por testes de FTIR, TGA e DRX para avaliação da estrutura química, resistência térmica e cristalinidade, respectivamente. Os resultados indicaram que em temperaturas acima de 80°C com proporções de no mínimo 60 % em volume de ácido acético em solução, a solubilização do PLA ocorre em até 6h. Além disso, percebeu-se que o aumento da fração de ácido acético em solução causa uma diminuição no tempo de solubilização para as temperaturas de 80°C, 90°C e 100°C. Através dos espectros de FTIR foi possível observar que não houveram alterações significativas na estrutura química do polímero após a dissolução. Na análise termogravimétrica, observou-se uma leve diminuição da estabilidade térmica das amostras em relação ao PLA original, e a análise de difração de raios-X demonstrou que a cristalinidade é altamente influenciada pelo solvente utilizado e pelo método de preparo da amostra.

Palavras-chave: poli(ácido láctico), ácido acético, biopolímeros, solubilização

ABSTRACT

Due to the emerging concern about the impact of plastics on the environment and human health, alternatives of renewable sources to replace traditional plastics are being studied. Poly(lactic acid) or PLA is a biodegradable biopolymer with great commercial interest. However, some steps for processing this polymer involve solubilization in a suitable solvent, which can be an obstacle to obtaining a final product with low environmental impact. Aiming to align the environmentally friendly characteristics of poly(lactic acid) with an equally positive production process, the present work proposes the solubilization of PLA in acetic acid. For this, experiments were carried out modifying parameters such as solubilization temperature and proportion between acetic acid and deionized water in the solution. Initially, the ratio of acetic acid:water was kept constant at 50:50 for the solubilization of PLA at a concentration of 0.05 g/mL of PLA and the heating temperature was modified. The experiments were conducted at temperatures of 20°C, 50°C, 80°C, 90°C and 100°C and the time limit for solubilization was defined as a response, which could be a maximum of 24h. The results obtained are “dissolve” or “does not dissolve” type and were confirmed by a visual evaluation. At the end, the selected samples were analyzed by FTIR, TGA and XRD tests to evaluate the chemical structure, thermal resistance and crystallinity, respectively. The results indicated that at temperatures above 80°C with proportions of at least 60% of acetic acid in solution, PLA solubilization occurs within 6h. Furthermore, it was noticed that increasing the fraction of acetic acid in solution causes a decrease in the solubilization time for 80°C, 90°C and 100°C. Through the FTIR spectra it was possible to observe that there were no relevant changes in the chemical structure of the polymer after dissolution. In the thermogravimetric analysis, a slight decrease in the thermal stability of the samples was observed in relation to the original PLA, and the X-ray diffraction analysis showed that crystallinity is highly influenced by the solvent used and the sample preparation method.

Keywords: poly(lactic acid), acetic acid, biopolymers, solubilization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do poli(ácido lático).	3
Figura 2: Parâmetros de interação de Hansen para a lignina.	9
Figura 3: Procedimento experimental adotado para os testes de solubilização do PLA com ácido acético.	11
Figura 4: Fotografias do poli(ácido lático) em solução de ácido acético (50 %) na temperatura de 20°C após 24h.	15
Figura 5: Fotografias do poli(ácido lático) em solução de ácido acético (50 %) na temperatura de 50°C após 24h.	15
Figura 6: Fotografias do poli(ácido lático) em solução de ácido acético (50 %) na temperatura de 80°C após 24h.	16
Figura 7: Fotografias do poli(ácido lático) em solução de ácido acético (50 %) na temperatura de 90°C após 22h.	16
Figura 8: Fotografias do poli(ácido lático) em solução de ácido acético (50 %) na temperatura de 100°C após 2h.	17
Figura 9: Fotografias do poli(ácido lático) na temperatura de 80°C em soluções de ácido acético de (a) 60 % e (b) 70 %.	18
Figura 10: Fotografias do poli(ácido lático) na temperatura de 90°C em soluções de ácido acético de (a) 60 % e (b) 70 %.	19
Figura 11: Fotografias do poli(ácido lático) na temperatura de 100°C em soluções de ácido acético de (a) 30 % e (b) 40 %.	19
Figura 12: Aspecto visual das amostras após a secagem da solução de ácido acético/PLA em temperatura ambiente. (a) 80°C-70 %, (b) 90°C-70 % e (c) 100°C-40 %.	20
Figura 13: Espectros de absorção na região do infravermelho do PLA puro e das amostras após solubilização em ácido acético.	21
Figura 14: Curva TG/DTG do PLA puro.	22
Figura 15: Curva TG/DTG do PLA solubilizado na temperatura de 80°C em solução de ácido acético 70 %.	22
Figura 16: Curva TG/DTG do PLA solubilizado na temperatura de 90°C em solução de ácido acético 70 %.	23
Figura 17: Curva TG/DTG do PLA solubilizado na temperatura de 100°C em solução de ácido acético 40 %.	23
Figura 18: Difratoograma de Raios-X das amostras: (a) PLA solubilizado em clorofórmio, (b) PLA solubilizado a 80°C em solução de 70 % ácido acético, (c) PLA solubilizado a 90°C em solução de 70 % ácido acético e (d) PLA solubilizado a 100°C em solução de 40 % ácido acético.	26
Figura A.1: Tabela de propriedades típicas do PLA Ingeo™ Biopolymer 2003D da NatureWorks	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Solventes sugeridos para alguns polímeros convencionais.....	4
Tabela 2: Parâmetros de Solubilidade de Hansen.....	10
Tabela 3: Influência da temperatura na solubilidade do PLA (0,05 g/ml) em solução de ácido acético (50 %).	14
Tabela 4: Influência da proporção de solvente na solubilidade do PLA em ácido acético.	17
Tabela 5: Temperatura relacionada à perda de massa máxima para o PLA puro e para as amostras após processo de dissolução em ácido acético.	24
Tabela 6: Percentual de cristalinidade para o filme de PLA obtido a partir da solubilização em clorofórmio e para as amostras após processo de dissolução em ácido acético.....	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM: American Society for Testing and Materials

DRX: Difração de Raios-X

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

MA: acetato de metila

MIBK: metilisobutilcetona

OCDE: Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico

PA: poliamida

PEAD: polietileno de alta densidade

PEBD: polietileno de baixa densidade

PET: polietileno tereftalato

PHB: polihidróxibutirato

PLA: poli(ácido lático)

PMMA: polimetilmetacrilato

PP: polipropileno

PS: poliestireno expandido

RED: diferença de energia relativa ao raio de solubilidade

Tg: transição vítrea

TGA: Análise Termogravimétrica

THF: tetrahidrofurano

WHO: World Health Organization

LISTA DE SÍMBOLOS

°C: graus celsius

CHCl₃: clorofórmio ou triclorometano

CH₃COOH: ácido acético

g: grama

h: horas

kg: quilogramas

m³: metros cúbicos

ml: mililitros

% (m/v): concentração percentual massa por volume

% (v/v): concentração percentual volume por volume

δ_H : parâmetro de solubilidade de Hansen

ΔH_{vap} : entalpia de vaporização

R: constante universal dos gases

T: temperatura

\bar{V} : volume molar

δ_d : interação dispersiva

δ_p : interação polar

δ_H : interações por ligações de hidrogênio

D: distância entre o centro da esfera de solubilidade e o ponto do solvente

R: raio da esfera de solubilidade

cal: caloria

cm³: centímetros cúbicos

MPa: Megapascal

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Polímeros	2
2.1.1	Poli(ácido lático)	2
2.2	Escolha do Solvente	4
2.3	Mecanismo de Dissolução de Polímeros	7
2.4	Parâmetros de Hansen	8
3	Materiais e Métodos	11
3.1	Avaliação da Temperatura de Solubilização	11
3.2	Avaliação da Proporção de Solvente	12
3.3	Caracterização dos Materiais	12
3.3.1	Avaliação Visual dos Filmes	12
3.3.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	12
3.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	12
3.3.4	Difração de Raios-X (DRX)	13
4	Resultados e Discussão	14
4.1	Influência da Temperatura na Solubilização do Polímero	14
4.2	Influência da Proporção de Solvente na Solubilização do Polímero	17
4.3	Caracterização das Amostras	20
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	27
	REFERÊNCIAS	29
	ANEXO A	35

1 Introdução

No ano de 2019 foram produzidos mundialmente 460 milhões de toneladas de plástico, porém menos de 10 % dessa quantidade foi reciclada (OCDE, 2022). Os plásticos dispostos incorretamente no meio ambiente ocasionam problemas ambientais e sanitários. A formação de lixões a céu aberto pode contribuir no aparecimento de pragas e doenças para a população que vive à sua volta, assim como na contaminação das águas superficiais e do lençol freático, do ar e do solo.

Os polímeros biodegradáveis contribuem positivamente para solucionar esses problemas, visto que se degradam com relativa facilidade e, sob condições apropriadas, não deixam efeitos tóxicos no solo. Ademais, aqueles obtidos a partir de fontes renováveis, possuem balanço positivo de dióxido de carbono após a compostagem, trazendo consigo a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado. Um desses polímeros é o poli(ácido lático) ou PLA, produzido a partir da fermentação de fontes de amido ou açúcar como: milho, trigo, cana-de-açúcar, beterraba e batata. O PLA apresenta vasta aplicação industrial, sendo o polímero biodegradável mais comercializado atualmente. Ele pode ser usado para fabricação de embalagens, formação de blendas com propriedades mecânicas e térmicas aprimoradas, produção de compósitos e nanocompósitos, além da obtenção de materiais biocompatíveis para aplicação na área biomédica.

Algumas etapas para o processamento de polímeros como o poli(ácido lático) envolvem a solubilização em um solvente adequado, o que pode ser um empecilho para que se obtenha um produto final com baixo impacto ambiental. Diversos artigos trazem como principal forma de produção de filmes a técnica de *casting* ou evaporação de solvente. Nela, o polímero é solubilizado completamente em solvente, geralmente clorofórmio e então a solução é vertida em uma placa e o solvente é evaporado até que ocorra a formação do filme. Apesar do clorofórmio ser um solvente tóxico para o ambiente e para a saúde humana, na literatura não existem muitas opções de substitutos “verdes” para ele.

Nesse contexto, visando alinhar as características ambientalmente amigáveis do poli(ácido lático) com um processo de produção igualmente positivo, o presente trabalho propõe a solubilização do PLA em ácido acético. Este trabalho tem como objetivo estudar a solubilização do poli(ácido lático) em ácido acético, variando parâmetros como a concentração de solvente e a temperatura no processo de solubilização, avaliando o tempo de dissolução. Ensaio de caracterização química, análise térmica e de cristalinidade foram realizados a fim de verificar a integridade do polímero após a dissolução.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados conceitos, informações, dados e estudos relacionados a polímeros, mecanismos de solubilização de polímeros e parâmetros de Hansen. Além disso, será realizada uma breve revisão sobre o poli(ácido lático), popularmente conhecido como PLA.

2.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas orgânicas, naturais ou sintéticas, formadas a partir de pequenas estruturas repetidas chamadas monômeros. O termo polímero surgiu no ano de 1832 com o químico J. Berzelius que tentou diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os mesmos elementos químicos, mas não as mesmas propriedades químicas, como por exemplo os gases etileno e buteno (HAGE JUNIOR, 1998).

Para Canevarolo (2002), polímeros sintéticos são aqueles produzidos pelo homem. Esses materiais possuem matéria-prima de origem fóssil em sua composição e devido às suas propriedades e são capazes de atender às mais diversas aplicações. Dentre os diferentes tipos de polímeros pode-se citar os plásticos, elastômeros e fibras. No cotidiano, percebe-se a vasta inserção dos polímeros sintéticos através do uso de sacolas, embalagens, brinquedos, materiais descartáveis, tubos, garrafas, tecidos entre outros. Na indústria os plásticos de engenharia ganham destaque devido ao seu alto desempenho, que é caracterizado por excelentes propriedades físicas, mecânicas e químicas, como alta dureza, resistência à solvente e facilidade de processamento (CRAWFORD, 2002).

Difundidos pelo globo terrestre, estima-se que desde sua criação até o ano de 2017 foram produzidos 8,9 bilhões de toneladas de plásticos, incluindo virgens e aqueles provenientes de material reciclável. Dessa quantidade produzida, 71 % foi descartado incorretamente, não sendo reciclado, incinerado ou disposto corretamente em aterros sanitários (GEYER, 2017). Recentemente, foram realizados vários estudos sobre a presença de microplásticos em rios, lagos, mares, no solo e no sangue humano (AMATO-LOURENÇO et al., 2020; AMELIA et al., 2021; LESLIE et al., 2022; MACHADO et al., 2018; THIELE et al., 2021). Leslie e colaboradores (2022) testaram a presença de microplásticos no sangue de 22 doadores anônimos, adultos e saudáveis. Como resultado, 80 % dos participantes da pesquisa revelaram ter a presença do material no sangue e os principais tipos encontrados foram polietileno, polipropileno e poliestireno. O estudo indica que algumas partículas de plástico que entram em contato com humanos podem estar biodisponíveis e se acumular no organismo. Esses materiais são potencialmente advindos do ar, da água, da comida, de produtos de higiene e beleza, de fragmentos de implantes e de resíduos de tinta para tatuagem (LESLIE et al., 2022).

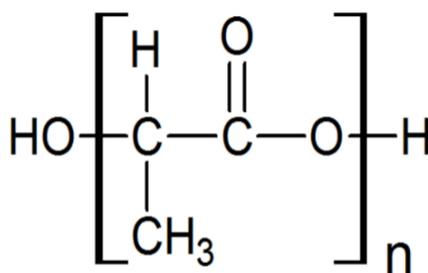
2.1.1 Poli(ácido lático)

Em razão da emergente preocupação com o impacto dos plásticos no meio ambiente e na saúde dos seres humanos tem-se buscado alternativas através do uso de polímeros biodegradáveis e oriundos de fontes renováveis para substituição dos plásticos tradicionais utilizados no cotidiano. Conforme a norma ASTM D833, entende-se por polímeros

biodegradáveis aqueles cujo primeiro processo de degradação resulta da ação de microrganismos como fungos, bactérias e algas, gerando gás carbônico (CO₂), gás metano (CH₄), água (H₂O), componentes celulares e outros produtos. Existem diversos polímeros considerados biodegradáveis: os derivados de fontes naturais renováveis, que podem ser obtidos a partir de milho e celulose; os sintetizados por bactérias ou de origem vegetal, produzidos com materiais como a quitina e a quitosana; polímeros de fontes fósseis, como o petróleo e a mistura de petróleo e biomassa que dão origem à policaprolactona, poliesteramidas, entre outros (BRITO et al., 2011).

O poli(ácido láctico), conhecido pela sua sigla, PLA, é um biopolímero passível de biodegradação. Esse material pode ser obtido a partir do ácido láctico, produto da fermentação de biomassa (MURARIU; DUBOIS, 2016), ou pelo monômero de lactídeo, podendo então ser chamado de poli lactídeo (BRITO, et al., 2011; CASARANO, 2009; RUDNIK, 2008). Para sua produção são empregados microrganismos no formato de cocos (*Streptococcus*, *Pediococcus* e *Leuconostoc*) ou bacilos (*Lactobacillus* e *Bifidobacterium*) que apresentam rota metabólica homo e/ou heterofermentativa (SILVA, 2018). A estrutura molecular do PLA é apresentada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura química do poli(ácido láctico).



Fonte: Rudnik (2008)

Segundo Brito (2011), o poli(ácido láctico) possui potencial de substituição parcial dos polímeros provenientes de petróleo como o polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), o poliestireno expandido (PS), a poliamida (PA) e o polietileno tereftalato (PET). Devido à sua versatilidade pode ser empregado desde embalagens alimentícias até implantes médicos (SAINI et al., 2016).

Dentre as propriedades do poli(ácido láctico), tem-se temperatura de fusão entre 165°C e 180°C e uma temperatura de transição vítrea (T_g) entre 55°C e 60°C, ou seja, a partir dessa temperatura as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade e consequentemente possibilidade de mudança de conformação. Tratando-se de objetos que ficarão expostos a temperaturas mais elevadas, como o sol, por exemplo, o material pode trazer problemas, visto que ocorrerá um amolecimento da peça fabricada (3DLAB, 2020; CANEVAROLO, 2002). Esse polímero possui características que o tornam promissor para aplicações filmogênicas como fácil processamento e boa transparência. Entretanto, seu baixo desempenho mecânico e a sensibilidade à degradação térmica são um desafio para outras aplicações (ARRIETA et al, 2017; DOMENEK et al, 2011).

Diversas pesquisas foram realizadas ao longo dos anos com o intuito de melhorar o desempenho de filmes de PLA através do seu reforço com enchimentos (produção de

compósitos) ou mistura com outros polímeros, como PHB (formação de blendas). Em grande parte dessas pesquisas o método utilizado para obtenção de filmes corresponde ao *casting*, também conhecido como evaporação do solvente. Para isso, o polímero é solubilizado em um solvente, geralmente clorofórmio, e após formada a solução e incorporado o reforço, o solvente é evaporado em estufa ou capela à temperatura ambiente (SANTOS E TAVARES, 2013; MENDES, 2020).

Gao et al. (2017) utilizaram o método de *casting* com clorofórmio para elaborar filmes de PLA contendo tributil citrato (TBC) e isotiocianato de alila (AIT) com o objetivo de avaliar as propriedades físico-químicas e antimicrobianas do produto para aplicação em embalagens de alimentos. O estudo mostrou que os filmes desenvolvidos com AIT e TBC tiveram propriedades mecânicas e de permeabilidade semelhantes ou superiores aos filmes de PLA puro. O tratamento dos filmes inibiu significativamente o crescimento bacteriano e manteve a qualidade com mínima mudança de cor. Santos e Tavares (2013) prepararam filmes de PLA pela técnica de evaporação de solvente (clorofórmio) adicionando celulose microcristalina tratada por liofilização ou celulose não-tratada, a fim de obter uma melhor dispersão de cargas no filme. As autoras concluíram que a celulose atua como agente de nucleação na cristalização do PLA e a adição dessa carga liofilizada desencadeia uma melhora na dispersão e no desempenho mecânico dos filmes de poli(ácido láctico). Ainda, Ferreira et al. (2013) produziram filmes flexíveis através do processo *casting* com amido e PLA solubilizados em clorofórmio. Os filmes apresentaram boas propriedades térmicas e, em uma segunda etapa, foram melhorados adicionando-se plastificantes glicerol e ácido cítrico, que atuam na formação de filmes mais homogêneos e maleáveis.

2.2 Escolha do Solvente

A dissolução de polímeros é uma etapa importante, tanto em pesquisas científicas quanto no processamento industrial de materiais. A norma ASTM D5226 aborda parâmetros como concentração do solvente, temperatura, pressão, tempo e agitação para dissolução de materiais poliméricos. Entretanto, as informações trazidas são de polímeros amplamente aplicados na indústria, revelando a escassez de dados para novos materiais, surgidos recentemente. A Tabela 1 traz uma síntese dos polímeros mais usuais e os solventes adequados para sua dissolução.

Tabela 1: Solventes sugeridos para alguns polímeros convencionais.

Sigla	Polímero	Solventes
PA	poliamida	Cresol, fenol, ácido fórmico, ácido acético, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, clorobenzeno, 2-cloroetanol, cloreto de cálcio ou magnésio em metanol, ácido succínico, formamida
PE	polietileno	Hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos, hidrocarbonetos halogenados, ésteres e cetonas altamente alifáticos

Continua

Sigla	Polímero	Solventes
PET	polietileno tereftalato	Hidrato de cloral, fenol, clorofenol, hexafluoroisopropanol, nitrobenzeno, cresol
PP	polipropileno	Hidrocarbonetos simples e clorados, acetato de isoamila, éter etílico, triclorobenzeno, xileno, deca-hidro naftaleno
PS	poliestireno	Ciclohexano, deca-hidro naftaleno, estireno, benzeno, tolueno, etilbenzeno, fenol, tetrahidrofurano, dioxano, metil etil cetona, acetato de etila, metil, etil e n-butil ftalatos, tricloreto de fósforo
PVC	policloreto de vinila	Tetrahidrofurano, metil etilcetona, ciclohexanona, N,N-dimetil formamida, nitrobenzeno, tolueno, xileno, diclorometano, 1,2-diclorobenzeno, dioxano, isoforona, clorofórmio

Fonte: ASTM D5226 (2021)

Sabe-se que a grande maioria dos solventes usados na solubilização de polímeros, como o triclorometano (CHCl_3), possuem características de elevada toxicidade e potencial carcinogênico, além de serem extremamente poluentes. O triclorometano é um líquido volátil à temperatura ambiente, incolor e com um odor etérico agradável. Em humanos esse solvente pode causar irritação nos olhos e sua inalação provoca anestesia. Dados obtidos a partir de estudos com animais de laboratório sugerem que o fígado e os rins são os principais órgãos-alvo do potencial tóxico do clorofórmio (WHO, 2004). Segundo pesquisas na área de tratamento de água e efluentes, o clorofórmio revela efeitos adversos à saúde humana como aumento da incidência de câncer de bexiga e cólon (VILLANUEVA et al., 2000) e pode induzir o aparecimento de insuficiência renal crônica na população (HAYD, 2011).

Apesar das informações supracitadas, o clorofórmio é o principal solvente utilizado na solubilização de polímeros biodegradáveis como o PLA devido a sua facilidade de formar solução com o polímero e por sua alta taxa de evaporação. Pesquisas como a de Ciocca et al. (2019) e Silva et al. (2013) envolvendo a síntese de fibras de PLA empregaram o clorofórmio (CHCl_3) como principal solvente. Resultados indicaram a formação de uma fibra de PLA sem poros ou defeitos com o uso de uma mistura contendo 8 % (m/v) de clorofórmio e 1 % (v/v) de acetona.

Sato et al. (2012) avaliaram os efeitos de 60 solventes orgânicos em filmes de poli(ácido láctico) e classificaram os resultados da solubilização como: solúvel, fortemente inchado ou insolúvel. O resultado mostrou que para todos os solventes testados, os filmes de PLA tornaram-se turvos e não apresentaram alterações na estrutura química, após a imersão. Para o clorofórmio, os filmes de PLA mostraram-se completamente solúveis, nas condições avaliadas.

Com o intuito de substituir o clorofórmio, alguns pesquisadores estão testando solventes menos agressivos e tóxicos na solubilização de polímeros, como o ácido acético e o acetato

de etila (MENDES, 2020; MULLER et al., 2017). O ácido acético possui fórmula molecular CH_3COOH , é um líquido incolor solúvel em água, apresenta ponto de ebulição de $118,1^\circ\text{C}$ e densidade relativa de 1049 kg/m^3 a 20°C (PERRY, 1997). Em baixas concentrações, não é inflamável, explosivo ou carcinogênico, sendo um composto estável utilizado em inúmeros processos industriais (SHOLBERG et al., 2001). Dentre as inúmeras aplicações do ácido, pode-se citar seu emprego na indústria alimentícia na forma de vinagre, uma solução aquosa consumida mundialmente como condimento e conservante. Azuma et al. (2006) avaliaram a atividade antimicrobiana de soluções de ácido acético sobre cepas de *Candida albicans*. A partir do estudo concluiu-se que todas as concentrações testadas apresentaram efetividade contra cepas do fungo.

Trabalhos na área de polímeros apontam o ácido acético como meio para síntese de estruturas densas e porosas de quitosana (BEPPU et al., 1999). Na indústria o CH_3COOH é matéria-prima para derivados como acetato de vinila e ácido tereftálico (CAXIANO et al., 2018 e MANCINI et al., 2002). Anbukarasu et al. (2016) produziram filmes biodegradáveis de poli hidróxibutirato (PHB) pelo método de *casting* aplicando ácido acético como solvente alternativo ao clorofórmio. Os autores testaram diferentes temperaturas de evaporação para *casting* e avaliaram a cristalinidade, propriedades mecânicas e a morfologia da superfície dos filmes obtidos. Como metodologia de preparo, os pellets do polímero foram misturados ao ácido acético 99 % e aquecidos até o ponto de ebulição (118°C) em uma concentração de 5 % (m/v). A solução permaneceu sob agitação até que toda a amostra estivesse dissolvida (entre 40 e 60 minutos).

Os autores concluíram que, em temperaturas menores de *casting*, o solvente evapora mais lentamente e os filmes se formam com cristalinidade menor e melhores propriedades mecânicas; todavia, apresentam superfície irregular, com variação na espessura e estrutura heterogênea. Em temperaturas altas, o solvente evapora mais rapidamente e os filmes formados são mais cristalinos e transparentes, com superfície uniforme; entretanto, propriedades mecânicas como tensão e alongamento na ruptura são reduzidas.

Mendes (2020) adaptou o estudo de Anbukarasu et al. (2016) usando metodologia semelhante para o preparo da solução polimérica. A autora obteve blendas de hemicelulose com PHB e PLA preparadas por moldagem utilizando o ácido acético como solvente. O produto formado apresentou-se quebradiço e com aspecto de pó, entretanto, apesar da solução não formar filmes, elas apresentaram aspecto homogêneo, indicando boa interação do solvente com o polímero escolhido. Além disso, evidenciou-se que as blendas com PLA apresentaram temperatura de degradação maior em relação às blendas feitas com PHB, revelando uma degradação mais rápida.

Lopes (2022) preparou filmes de PLA com teores de lignina de 5, 10 e 25% com o objetivo de comparar propriedades mecânicas, ópticas e de morfologia. A autora testou quatro solventes para a solubilização do polímero, na temperatura de 120°C , sendo eles: clorofórmio, diclorometano, ácido acético glacial e ácido acético comercial, avaliando a solubilidade e a toxicidade na escolha. O clorofórmio e o diclorometano já foram amplamente estudados e são conhecidos como bons solventes para o PLA. Entretanto, como a produção de filmes para aplicação em embalagens para alimentos foi o objetivo do estudo, o ácido acético glacial foi escolhido como o solvente mais adequado, visto que o ácido acético comercial não dissolveu o polímero.

2.3 Mecanismo de Dissolução de Polímeros

Segundo Miller-Chou et al. (2013), a solubilização de polímeros com cadeias lineares, como o poli(ácido láctico), ocorre quando a interação entre solvente e material é maior do que a interação entre as cadeias poliméricas. Assim, reduzindo-se a interação entre as cadeias, estas adquirem maior mobilidade no meio solvente, o que leva à solubilização completa do material.

Quando um polímero entra em contato com um solvente termodinamicamente compatível, ocorrerá a difusão do solvente para o interior da cadeia polimérica. Em seguida, uma camada intumescida é formada, separando a fase solvente do polímero. Após certo tempo, chamado de tempo de indução, o polímero da camada gel se dissolve. Acontece uma liberação da cadeia, chamada de desenovelamento. No entanto, há casos em que o polímero racha e nenhuma camada gel é formada. Por fim, em ambos os casos, as cadeias poliméricas soltas se difundem para fora da massa intumescida em direção ao solvente externo, completando o processo de solubilização (MILLER-CHOU et al., 2003).

Para Sperling (2006), há dois modos distintos de difusão do solvente para dentro do polímero:

a) Se o polímero é amorfo e está numa temperatura acima de sua transição vítrea (T_g) a difusão do solvente dentro do polímero forma uma curva de composição suave (curva de inchamento gradual), com o material mais inchado na parte mais externa do polímero. Este processo segue a lei de Difusão de Fick;

b) Se o polímero amorfo está em uma temperatura abaixo de sua transição vítrea, um processo de Difusão “não-Fickiana” pode predominar e a difusão do solvente dentro do polímero é lenta. Neste caso, o solvente deve primeiro plastificar o polímero, diminuindo sua T_g até que ela esteja abaixo da temperatura ambiente. Em seguida ocorre o intumescimento, que se dá rapidamente.

A solubilização de materiais poliméricos pode depender de variados fatores, sendo eles (MILLER-CHOU et al., 2003): estrutura e composição química do polímero e do solvente; grau de interação soluto-solvente; volume livre do polímero; densidade de reticulações; massa molar do polímero; índice de polidispersividade; temperatura de transição vítrea; orientação espacial; taticidade; temperatura; agitação; exposição à radiação.

A estrutura química do polímero e do solvente utilizado é um fator que afeta a dissolução. Além da interação entre o par soluto-solvente, explicada por Hansen (1967) e descrita no tópico seguinte, segundo Ouano e Carothers (1980), o tipo de solvente possui um efeito profundo na dissolução do polímero. Em um estudo com a dissolução de PMMA em tetrahydrofurano (THF), acetato de metila (MA) e metilisobutilcetona (MIBK), a iniciação de trincas ocorreu mais rapidamente com os solventes menos volumosos (MA e THF) do que com o solvente mais volumoso, devido às maiores taxas de difusão e inchamento. O comportamento de dissolução é modificado pela taticidade do polímero. No mesmo trabalho, os autores observaram que grandes rachaduras se formaram quando o PMMA atático foi dissolvido em MIBK, mas nenhuma rachadura foi observada no PMMA isotático com o mesmo solvente (OUANO E CAROTHERS, 1980).

A solubilidade dos polímeros também pode ser influenciada pela massa molar do mesmo. Em estudo feito por Ueberreiter (1968) investigando vários tipos diferentes de polímeros, verificou-se que a taxa de dissolução diminui com o aumento da massa molar do polímero. Além disso, Manjkow et al. (2003) descobriram que a dissolução também é afetada pela polidispersidade. Amostras polidispersas se dissolveram cerca de duas vezes mais rápido que as monodispersas.

As condições de processamento dos polímeros como: temperatura, agitação e exposição à radiação. Ueberreiter (1968) verificou com estudos que a velocidade de solubilização do polímero aumenta com a agitação do solvente devido à diminuição da espessura da camada superficial (em todas as temperaturas). Em relação à aplicação de radiação nas soluções, Drummond et al. (1990) estudou amostras de P(MMA-co-MAH) dissolvidas em metiletilcetona. Foi demonstrado que com um aumento da dose de radiação aplicada, ocorreu um aumento da dissolução do polímero na solução. A radiação induz um inchamento do polímero e o processo é seguido pelo desembaraçamento da cadeia e posterior dissolução.

2.4 Parâmetros de Hansen

A solubilidade de um polímero em um solvente pode ser avaliada a partir do parâmetro de Hansen (δ_H) que deriva dos estudos realizados anteriormente por Hildebrand e Scott. O proposto modelo teórico-experimental define a solubilidade em termos da densidade de energia coesiva da molécula, correspondendo experimentalmente à energia necessária para evaporar o solvente utilizado na solubilização, conforme apresentado na Equação 2.1. A unidade utilizada usualmente é $\text{MPa}^{1/2}$ (HILDEBRAND E SCOTT, 1950).

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{\bar{V}}} \quad (2.1)$$

Onde:

δ_H : parâmetro de solubilidade

ΔH_{vap} : entalpia de vaporização do polímero

R: constante universal dos gases

T: temperatura

\bar{V} : volume molar do polímero

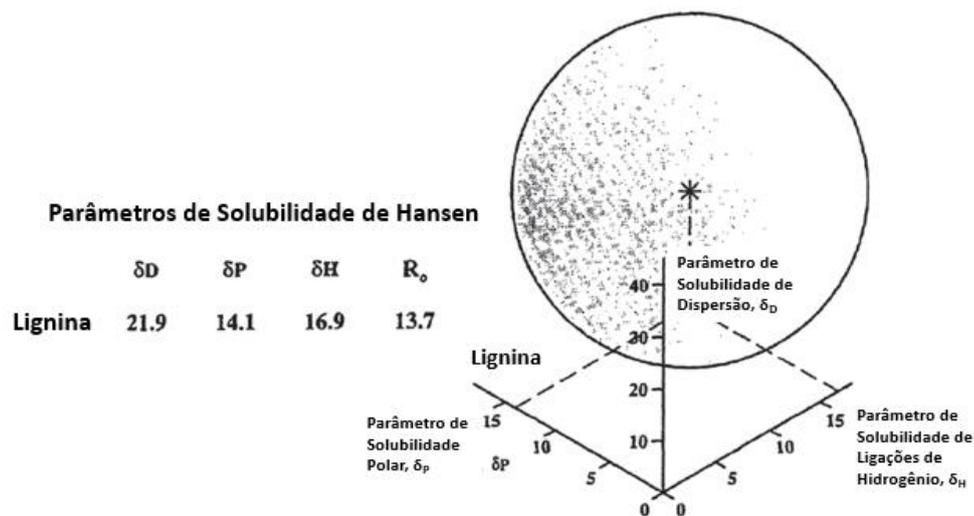
A equação foi estendida por Hansen (1967), para o conceito de energia de coesão total, que considera a contribuição parcial de energia de vaporização que cada tipo de interação intermolecular confere para a unidade de volume molar. Três principais interações são consideradas, sendo elas: interação dispersiva (δ_d), interação polar (δ_p) e interações por ligações de hidrogênio (δ_h), como mostrado na equação 2.2.

$$\delta_H = \sqrt{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \quad (2.2)$$

A Figura 2 representa uma esfera de solubilidade para a lignina em água. A quantificação da solubilidade é realizada a partir da distância entre o polímero, representado por um ponto,

e o solvente, raio de uma esfera, conforme pode ser ilustrado na figura e calculado pela equação 2.3. Os solventes que estiverem localizados no interior da esfera têm potencial para solubilizar o polímero e quanto mais próximos são os parâmetros do soluto e do solvente, melhor é a solubilidade (SATO et al, 2012; MOITY et al, 2014).

Figura 2: Parâmetros de interação de Hansen para a lignina.



Fonte: HANSEN et al. (1998).

$$D = \sqrt{4(\delta_{d\text{ solvente}} - \delta_{d\text{ polímero}})^2 + (\delta_{p\text{ solvente}} - \delta_{p\text{ polímero}})^2 + (\delta_{h\text{ solvente}} - \delta_{h\text{ polímero}})^2} \quad (2.3)$$

Por fim, conforme descrito por Hansen (1967), o parâmetro RED (relative energy difference), indica que quanto menor a diferença de energias coesivas entre o polímero e o solvente, maior será a solubilidade. A equação 2.4 demonstra que RED é determinada pela razão entre a distância D e o raio de solubilidade do solvente R.

$$RED = \frac{D}{R} \quad (2.4)$$

Caso o parâmetro RED for igual a "0", as interações entre solvente e polímero são idênticas e a afinidade entre os componentes é máxima e, portanto, a distância solvente-polímero é nula. Se $RED < 1$, a afinidade entre o solvente e o polímero é elevada. Quando $RED > 1$, a afinidade entre o solvente e o polímero é mínima. Já a condição limite de solubilização ocorre quando RED é igual ou muito próximo a 1,0 (HANSEN, 1967a; b; BARTON, 1975; HANSEN, 2007).

Novo (2012) usou os parâmetros de solubilidade de Hansen para avaliação de solventes orgânicos em relação à deslignificação de bagaço de cana-de-açúcar. O autor sugere que o subproduto da indústria de produção de álcool é rico em compostos químicos que poderiam ser aplicados em usos mais nobres, porém em sua maioria são encaminhados para geração de energia. Assim, testou-se etanol, glicerol e 2-butanol, devido ao seu baixo custo e grande oferta no mercado, na solubilização de fragmentos de lignina da cana. A teoria de Hansen foi usada como guia para a escolha dos solventes mais adequados e o estudo comparou os dados

obtidos a partir dos experimentos com dados da literatura. Foi demonstrando que há uma relação entre a deslignificação e os valores de distância e de afinidade obtidos no estudo entretanto, concluiu-se que apesar da esfera de solubilidade desenvolvida permitir melhor ajuste dos dados, não se pode afirmar que esta é com certeza a esfera real para a lignina, devido a mesma não ter sido testada isolada.

Neste trabalho será estudado a solubilização do poli(ácido lático) em uma solução de ácido acético. Os parâmetros de Hansen para os componentes puros usados são apresentados na Tabela 2, assim como os parâmetros para o clorofórmio, solvente comumente aplicado na dissolução de polímeros.

Tabela 2: Parâmetros de Solubilidade de Hansen.

Substância	δ_d [(MPa) ^{0,5}]	δ_p [(MPa) ^{0,5}]	δ_h [(MPa) ^{0,5}]
Poli(ácido lático)	18,6	6,0	9,9
Ácido Acético	14,5	8,0	13,5
Água	15,5	16,0	42,3
Clorofórmio	17,8	3,1	5,7

Fonte: AHARONI et al., 1992; HANSEN et al., 1992; ESTÉVEZ, J., VILANOVA, E., 2014.

Onde:

δ_d : interação dispersiva

δ_p : interação polar

δ_h : interações por ligações de hidrogênio

Considerando os parâmetros obtidos na literatura, estima-se que o valor de RED para a mistura de PLA e clorofórmio é de aproximadamente 0,3, enquanto que para o PLA em ácido acético é de aproximadamente 0,4. Segundo a teoria de Hansen, tanto o clorofórmio quanto o ácido acético são bons solventes para o polímero, pois possuem a diferença de energia relativa menor que 1 e, portanto, ambas são capazes de solubilizar o PLA. Para a mistura de PLA e água tem-se um valor de RED de aproximadamente 1,7 que indica, segundo a teoria, que o par polímero-solvente possui afinidade mínima e portanto, seria improvável a água dissolver o PLA.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados, assim como as análises conduzidas. Para a avaliação da solubilidade do polímero utilizou-se grãos de poli(ácido lático) (PLA) virgem da marca NatureWorks (propriedades típicas apresentadas no Anexo I). O solvente escolhido para a dissolução dos pellets foi o ácido acético glacial da marca Anidrol com 99,9 % de pureza (propriedades típicas apresentadas no Anexo II). A água deionizada empregada foi produzida com o auxílio do equipamento de ultrapurificação Purelab Option-Q composto por filtros, membranas e radiação ultravioleta.

Os testes de solubilidade do PLA em ácido acético seguiram a metodologia adaptada de Anbukarasu et al. (2016) e consistiram na preparação de uma solução com concentração conhecida de 0,05 g/mL, em um copo béquer com agitador magnético no seu interior e isolamento térmico. A massa de PLA foi pesada em uma balança analítica Mettler Toledo, modelo AE160 com resolução de 0,0001 g e os volumes dos líquidos foram medidos usando pipetas graduadas de volumetrias diversas. A solução foi aquecida e a temperatura controlada por um termômetro de vidro. Um resumo do procedimento adotado é ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Procedimento experimental adotado para os testes de solubilização do PLA com ácido acético.



3.1 Avaliação da Temperatura de Solubilização

Inicialmente, manteve-se constante a proporção de 50 % de ácido acético e 50 % de água deionizada na solução de concentração 0,05 g/mL de PLA, e com o auxílio de uma chapa de aquecimento variou-se a temperatura. O béquer foi envolvido em papel alumínio para garantir a estabilidade térmica e a temperatura foi controlada usando um termômetro de vidro com escala externa. Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 20°C, 50°C, 80°C, 90°C e 100°C e definiu-se como resposta o tempo limite para solubilização, que poderia ser no máximo 24h. Os resultados obtidos são do tipo “dissolve” ou “não dissolve” e foram obtidos a partir de uma avaliação visual.

3.2 Avaliação da Proporção de Solvente

Nesta segunda etapa do estudo, definiram-se três temperaturas adequadas para o teste de concentração de solvente. Nas temperaturas de 80°C e 90°C avaliou-se proporções maiores que aquela utilizada no teste de temperatura, com 60 % e 70 % de ácido acético na solução. Diferentemente, na temperatura de 100°C diminuiu-se o volume de solvente adicionado na solução, sendo conduzidos testes nas proporções de 30 % e 40 %. A avaliação ocorreu contabilizando-se o tempo para solubilização total, determinando-se 24h como tempo máximo. Os resultados também foram descritos como “dissolve” ou “não dissolve” acompanhados de registros visuais.

3.3 Caracterização dos Materiais

As amostras, após passarem pelo processo de solubilização, foram vertidas em um vidro de relógio e expostas à temperatura ambiente durante 24h para permitir uma secagem adequada e ocorrer a formação de filme. O produto formado foi retirado do vidro e encaminhado para os testes de caracterização.

3.3.1 Avaliação Visual dos Filmes

O produto obtido da solubilização do PLA em ácido acético foi avaliado visualmente. Para isso, foi realizado um registro fotográfico das amostras e a análise da capacidade de formação de filmes da solução após evaporação do solvente.

3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar os efeitos do ácido acético sobre a estrutura química dos pellets de PLA, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no modo reflexão total atenuada (ATR). Foram identificados os grupamentos químicos presentes no polímero antes e depois da sua dissolução com o objetivo de verificar sua integridade ao final do processo. Para isso, utilizou-se um espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo iS50, com acessório ATR e cristal de seleneto de zinco. Os ensaios foram realizados com número de onda na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , utilizando 32 varreduras por amostra. O equipamento foi disponibilizado pelo Instituto SENAI de Inovação de Engenharia em Polímeros.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico das amostras foi estudado a partir da análise termogravimétrica, utilizando-se um equipamento TA Instruments, modelo TGA Q500, pertencente ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio. A análise de TGA permite identificar a temperatura que se inicia a perda de massa do polímero e a temperatura máxima de perda de massa.

3.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise foi conduzida em um difratômetro de raios-X, marca Bruker, modelo D2 Phaser. A tensão do equipamento é de 30 kV e a radiação utilizada é a Cu ($K\alpha$). Para a análise das amostras foi realizada uma varredura entre 2θ de 2 a 80°. Além do material obtido após a solubilização do PLA com ácido acético, um filme de PLA dissolvido em clorofórmio também foi analisado. O objetivo da análise é verificar se a cristalinidade das amostras após solubilização permanece semelhante àquela do polímero original. O equipamento foi disponibilizado pela Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

4 Resultados e Discussão

4.1 Influência da Temperatura na Solubilização do Polímero

Na primeira etapa do trabalho foram testadas cinco temperaturas para verificação da solubilidade do poli(ácido lático) em solução de ácido acético. A Tabela 3 apresenta um resumo dos testes realizados; para esses experimentos a concentração foi de 0,05 g/ml e o solvente utilizado foi uma solução aquosa contendo 50 % (em volume) de ácido acético.

Tabela 3: Influência da temperatura na solubilidade do PLA (0,05 g/ml) em solução de ácido acético (50 %).

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Resultado
1	20	24	Não dissolve
2	50	24	Não dissolve
3	80	24	Não dissolve
4	90	22	Dissolve
5	100	2	Dissolve

Os resultados demonstram que o PLA se dissolveu apenas nas temperaturas de 90 e 100°C. Para a temperatura de 20°C, os pellets permaneceram semelhantes a amostra original, conforme mostrado na Figura 4. Não foi observado inchamento, coloração da solução ou outro indício de solubilização. Conforme descrito por MILLER-CHOU et al. (2013), a temperatura é um dos fatores que influenciam na solubilidade de um polímero. O resultado do experimento nesta temperatura mostra que a interação entre polímero e solvente não foi suficiente, não havendo difusão do solvente para o interior do material.

Sato et al. (2012), investigaram o efeito de vários solventes orgânicos na cristalização induzida de filmes de poli(ácido lático). Os filmes de PLA foram dissolvidos na temperatura de 35°C em 60 diferentes solventes, escolhidos usando os parâmetros de solubilidade de Hansen. Para o ácido acético, após 24h de experimento, o polímero apresentou apenas um grande inchamento, resultado similar ao encontrado neste trabalho na temperatura de 20°C.

Figura 4: Fotografias do poli(ácido lático) em solução de ácido acético (50 %) na temperatura de 20°C após 24h.



Para as temperaturas de 50°C e 80°C, após as 24 horas determinadas como tempo limite para avaliação da solubilização, observou-se que os pellets sofreram inchamento e a solução de ácido acético adquiriu coloração característica, como ilustrado nas Figuras 5 e 6. Nota-se que em 50°C o material está levemente inchado, enquanto que a 80°C há um maior inchamento, sendo que a camada externa do polímero está solubilizada na solução de ácido acético.

Conforme exposto por Sperling (2006), se o polímero está acima de sua transição vítrea, ocorre a difusão do solvente dentro do polímero e sua parte externa apresenta inchamento. Os resultados encontrados corroboram com o processo descrito por este autor, visto que a Tg do PLA se encontra entre 55-60°C. Entretanto, percebe-se que o mecanismo de dissolução não foi completo, pois é possível visualizar os grãos de poli(ácido lático) na solução.

Figura 5: Fotografias do poli(ácido lático) em solução de ácido acético (50 %) na temperatura de 50°C após 24h.

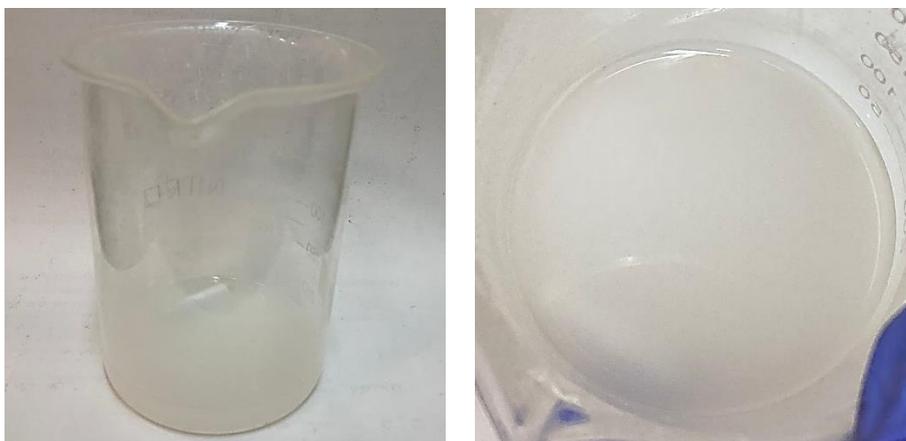


Figura 6: Fotografias do poli(ácido láctico) em solução de ácido acético (50 %) na temperatura de 80°C após 24h.



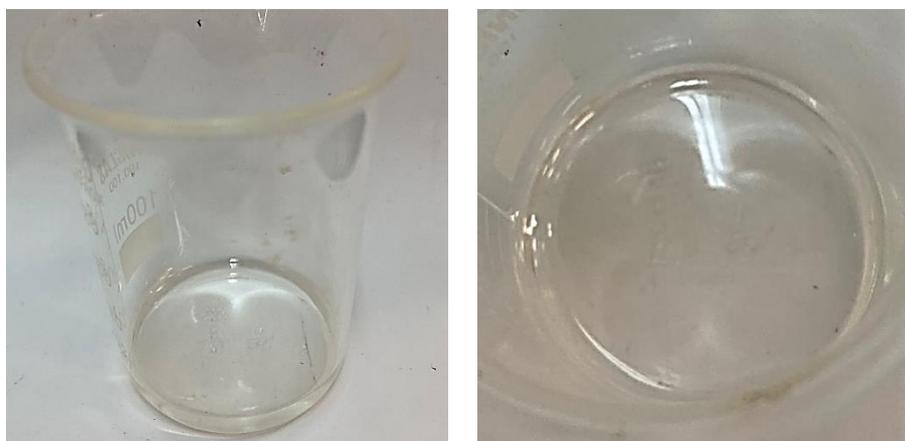
Em relação ao ensaio conduzido na temperatura de 90°C, observou-se a dissolução completa dos grânulos de polímero após transcorridas 22h; o aspecto visual da solução formada é apresentado na Figura 7. Neste experimento, pode-se perceber que o mecanismo de dissolução ocorreu por completo, resultado numa solução homogênea.

Figura 7: Fotografias do poli(ácido láctico) em solução de ácido acético (50 %) na temperatura de 90°C após 22h.



Na temperatura de 100°C, a dissolução completa ocorreu após 2 horas de agitação. O resultado encontrado é coerente, pois observa-se o mesmo nos trabalhos de Anbukarasu et al. (2016) e Mendes (2020), que solubilizaram, respectivamente, o PHB e o PLA em ácido acético, em uma temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente (118°C). Entretanto, os autores aplicaram o ácido na sua forma pura. Evidencia-se assim que é possível diluir o solvente, reduzindo custos de processo. Na Figura 8 é possível observar o aspecto da solução obtida. É válido ressaltar que a solução quente é incolor, mas quando resfriada passa a ter aspecto leitoso.

Figura 8: Fotografias do poli(ácido lático) em solução de ácido acético (50 %) na temperatura de 100°C após 2h.



Um estudo anterior realizado por Muller, González e Chiralt (2017), também demonstrou que solventes diluídos em água podem ser adequados para a dissolução do PLA. Neste trabalho, acetato de etila na concentração de 10 % em massa foi usado como solvente para pellets de PLA. Os autores tinham como objetivo comparar filmes de PLA e amido obtidos por *casting* e compressão. No preparo da solução, verificou-se que os grãos do polímero se dissolveram completamente no acetato de etila após 4h de agitação à temperatura ambiente.

4.2 Influência da Proporção de Solvente na Solubilização do Polímero

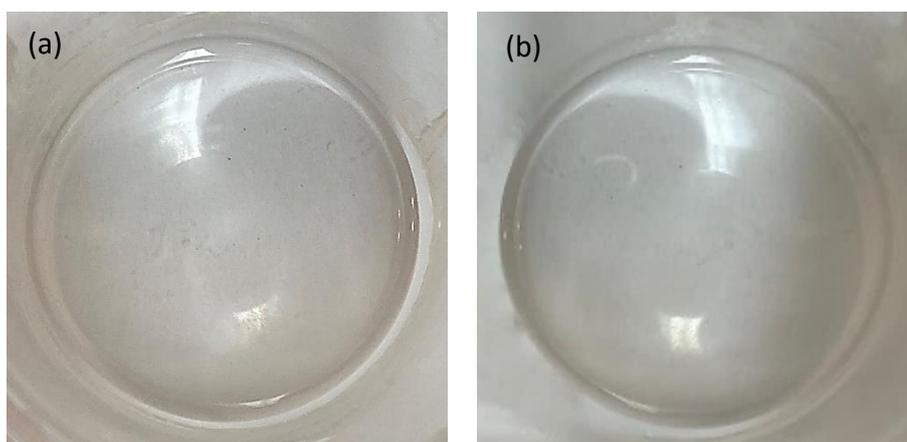
Com base nos resultados obtidos na etapa anterior, foram escolhidas as temperaturas e proporções entre ácido acético e água deionizada para os testes subsequentes. Para temperaturas mais altas, tentou-se reduzir a proporção de ácido acético na mistura, enquanto para temperaturas mais baixas foi proposto um aumento dessa proporção. A Tabela 4 apresenta um resumo dos testes realizados e dos resultados encontrados.

Tabela 4: Influência da proporção de solvente na solubilidade do PLA em ácido acético.

Experimento	Proporção de Ácido Acético (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Resultado
6	60	80°C	6	Dissolve
7	70		4	Dissolve
8	60	90°C	5	Dissolve
9	70		2	Dissolve
10	30	100°C	3	Dissolve
11	40		2	Dissolve

Para a temperatura de 80°C, nas proporções de 60 % e 70 % de ácido acético na solução, os pellets se dissolveram completamente após 6h e 4h, respectivamente. A Figura 9 ilustra o aspecto das soluções formadas, que foram incolores e sem resíduos de pellets no béquer.

Figura 9: Fotografias do poli(ácido lático) na temperatura de 80°C em soluções de ácido acético de (a) 60 % e (b) 70 %.

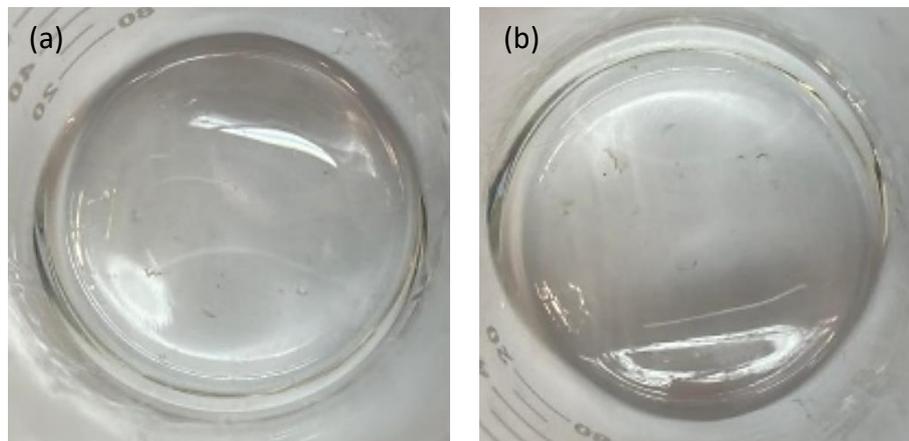


Comparando-se todos os experimentos realizados a 80°C, pode-se perceber que o aumento na proporção de ácido acético, passando de 50 % para 60 % ocasiona a solubilização dos pellets. Um novo aumento na proporção de ácido, na temperatura de 80°C, de 60 % para 70 %, causa uma redução de aproximadamente 33 % no tempo total de solubilização do PLA.

Pesquisadores testaram a solubilização do PLA em um sistema de lactato de etila e água em diferentes concentrações para a temperatura de 80°C. Nesse estudo foi possível observar uma redução da fração mássica do polímero na fase solvente quando havia um aumento da concentração de água na solução. Especificamente, para uma concentração de água próxima de 20% em massa, o trabalho mostra que não há dissolução do PLA durante os 420 minutos em que o experimento ocorreu (GIRONI, FRATTARI E PIEMONTE, 2016). Esse resultado corrobora com o encontrado neste estudo, visto que, conforme a fração de água é aumentada, a solubilização do PLA é reduzida.

Nos testes realizados na temperatura de 90°C, os pellets se dissolveram após 5h de agitação, na solução com proporção de 60% de ácido acético em água. Para a solução com 70 % do solvente, o PLA solubilizou completamente decorridas 2h de ensaio. O aspecto visual das soluções formadas pode ser visto na Figura 10. Observa-se que, em ambos os testes, os tempos foram menores do que quando o processo foi realizado a 80°C.

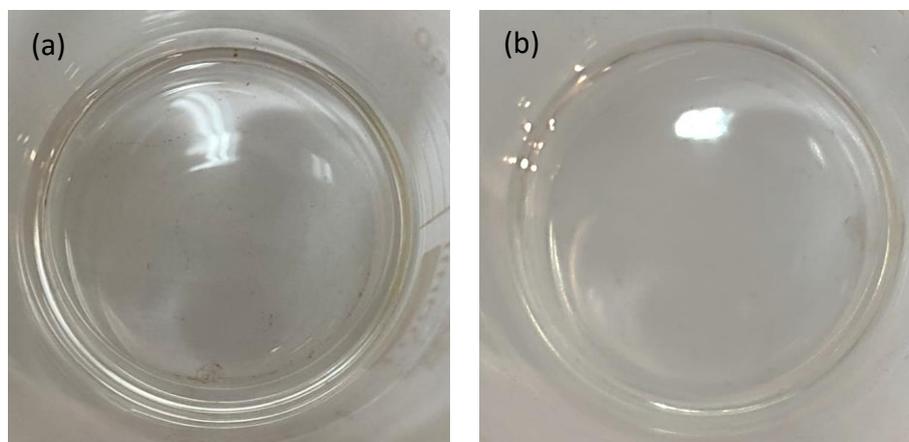
Figura 10: Fotografias do poli(ácido lático) na temperatura de 90°C em soluções de ácido acético de (a) 60 % e (b) 70 %.



Em relação ao experimento realizado com o percentual de 50 % de ácido acético na temperatura de 90°C, percebe-se que os experimentos com os percentuais de 60 % e 70 % reduzem consideravelmente o tempo para a solubilização do PLA. Inicialmente, obteve-se um tempo de 22h para dissolução completa do material. Realizando o aumento na proporção de solvente na solução, de 50 % para 60 % de ácido acético, foi possível reduzir em, aproximadamente, 77 % o tempo total do processo. Caso seja feita uma comparação entre as proporções de 50 % e 70 %, tem-se uma redução de aproximadamente 90 % no tempo.

Na temperatura de 100°C, para ambas as proporções utilizadas, ocorreu a solubilização completa do PLA testado. Com o percentual de 30% de solvente a dissolução aconteceu em 3h enquanto que com o percentual maior, de 40 %, a dissolução levou 2h. Na Figura 11 é possível visualizar o aspecto homogêneo das soluções formadas.

Figura 11: Fotografias do poli(ácido lático) na temperatura de 100°C em soluções de ácido acético de (a) 30 % e (b) 40 %.



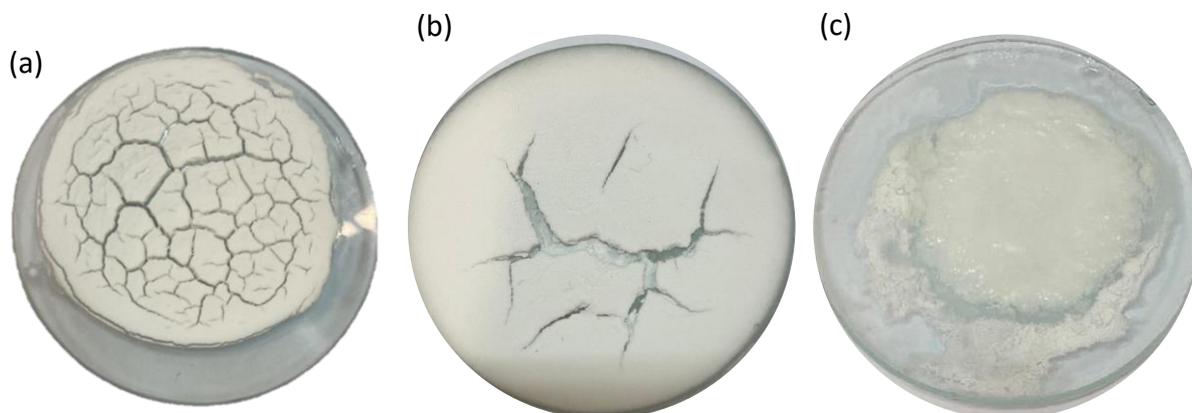
No experimento preliminar de solubilização na temperatura de 100°C, obteve-se um tempo de 2 horas para uma dissolução completa. Reduzindo-se em 10 % a proporção de ácido acético na solução, de 50 % para 40 % o tempo permaneceu o mesmo. Com uma diminuição de 50 % para 30 % de solvente, percebe-se que o tempo para a formação de uma solução homogênea aumenta em uma hora.

Lopes (2022) relatou em seu estudo com PLA e lignina, solubilizados em ácido acético glacial, que na temperatura de 120°C o polímero foi completamente dissolvido em 2h. Os filmes formados apresentaram aspecto quebradiço e com indício de aglomerados de lignina na matriz. O resultado encontrado para o tempo de solubilização do PLA puro, na temperatura de 120°C, é similar ao encontrado nesse estudo e demonstra que é possível reduzir a proporção de ácido acético na solução.

4.3 Caracterização das Amostras

Após passarem pelo processo de dissolução, as amostras nomeadas como 80°C-70 %, 90°C-70 % e 100°C-40 %, que apresentaram os menores tempos de processo, foram vertidas em um vidro de relógio e secas à temperatura ambiente. O resultado esperado seria a formação de filme; entretanto, observou-se que todas as soluções apresentaram o formato de um pó macio, com aspecto de talco, conforme ilustrado na Figura 12.

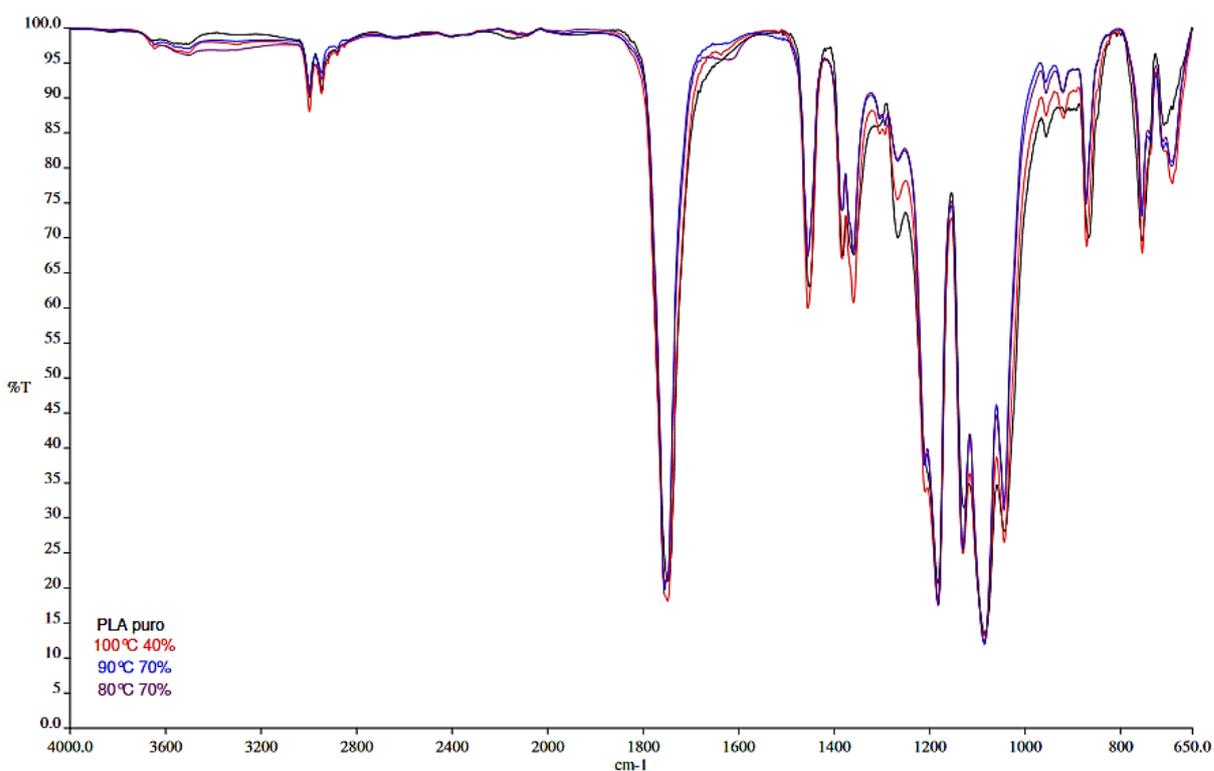
Figura 12: Aspecto visual das amostras após a secagem da solução de ácido acético/PLA em temperatura ambiente. (a) 80°C-70 %, (b) 90°C-70 % e (c) 100°C-40 %.



Estudos como o de Anbukarasu et al. (2016) e o de Moraes (2013) demonstraram que a cristalinidade, as propriedades mecânicas e a morfologia da superfície podem ser afetadas pelo solvente utilizado e pela temperatura de evaporação no processo de *casting*. Além disso, a formação de filme também é influenciada pelo método utilizado para secagem, como convecção, condução ou radiação infravermelha. Mendes (2020) verificou que blendas de PLA e hemicelulose preparadas com ácido acético apresentam o formato de pós ou espumas, não gerando filmes. Outros autores que também estudaram o assunto justificam que solventes fracos ou polares, como água e ácido acético, afetam a cristalinidade do polímero e podem alterar as interações interfaciais ou as forças atrativas na cadeia polimérica (FARAH et al, 2016).

Para realizar uma avaliação da ocorrência de degradação do polímero e consequentemente explicar porque não houve a formação de filmes são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras. O espectro do PLA puro é apresentado na Figura 13 representado pela linha de cor preta. Pode-se destacar que a banda presente em 1748 cm^{-1} é referente à ligação C=O e que as bandas na faixa entre 1266 cm^{-1} e 1084 cm^{-1} são devido à ligação C-O. O PLA após dissolução em 100°C com proporção de 40 % está representado pela linha vermelha; o PLA após dissolução na temperatura de 90°C com proporção de solvente de 70 % está mostrado na figura através da linha azul e por fim, o PLA após solubilização em solução com 70 % de ácido acético na temperatura de 80°C está ilustrado com linha roxa. Cabe ressaltar que os ensaios foram conduzidos apenas para as amostras com maior concentração de solvente, sendo, portanto, a condição mais severa de dissolução.

Figura 13: Espectros de absorção na região do infravermelho do PLA puro e das amostras após solubilização em ácido acético.



Nota-se que próximo a 900 cm^{-1} e a 1300 cm^{-1} houve uma pequena redução na intensidade da banda, enquanto que na faixa entre 650 e 700 cm^{-1} observam-se bandas mais pronunciadas nas amostras após dissolução. Apesar das leves alterações observadas as bandas características do PLA se mantiveram, comprovando-se, portanto, que houve compatibilidade entre o conjunto polímero-solvente (AHMAD et al, 2020). Na faixa próximo a 1000 cm^{-1} existe uma bandas característica do ácido acético usado na solubilização e se observa que a intensidade dela varia com a concentração do solvente usado na solução.

Os resultados de estabilidade térmica das amostras são apresentados nas figuras a seguir; a Figura 14 mostra o termograma para a amostra de PLA puro, e as Figuras 15, 16 e 17 apresentam as curvas para as amostras solubilizadas em 80°C , 90°C e 100°C , respectivamente.

Figura 14: Curva TG/DTG do PLA puro.

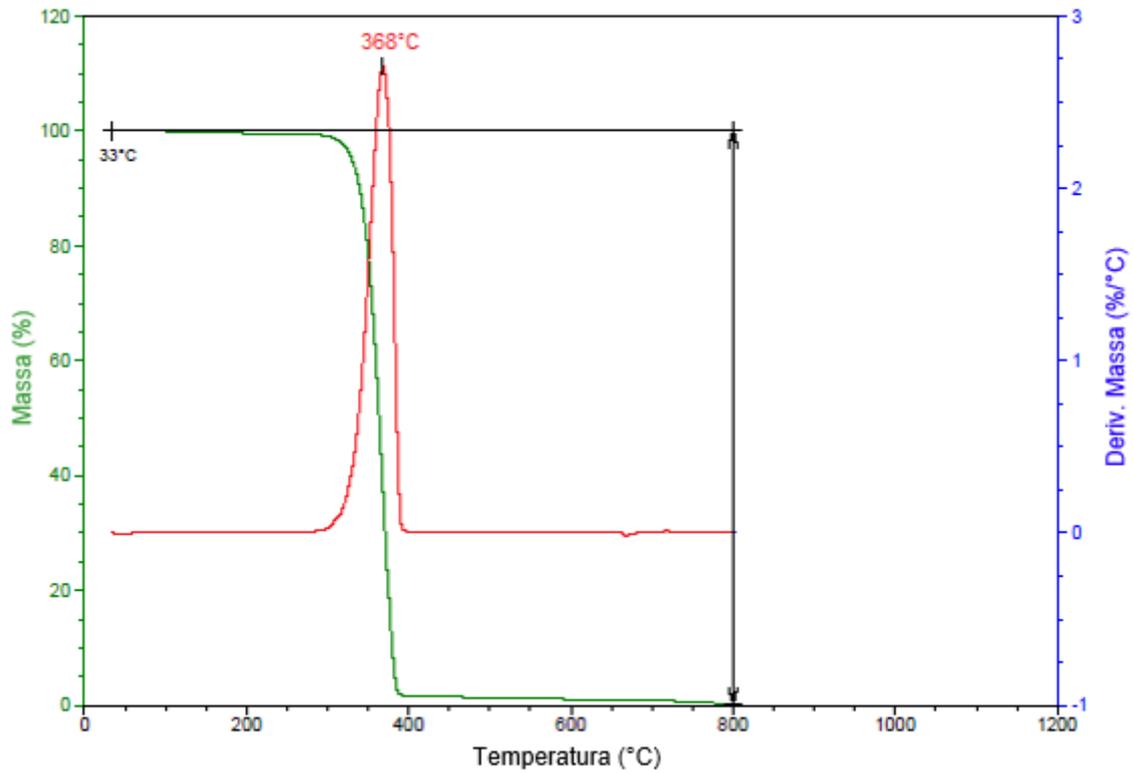


Figura 15: Curva TG/DTG do PLA solubilizado na temperatura de 80°C em solução de ácido acético 70 %.

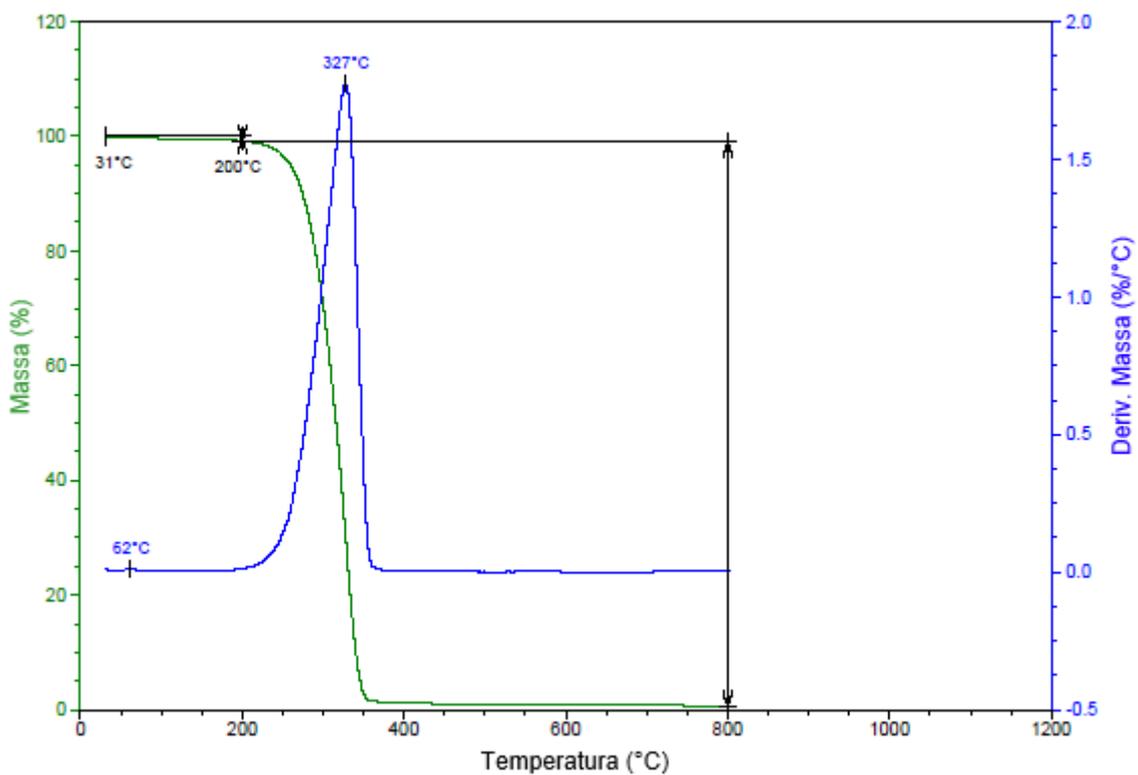


Figura 16: Curva TG/DTG do PLA solubilizado na temperatura de 90°C em solução de ácido acético 70 %.

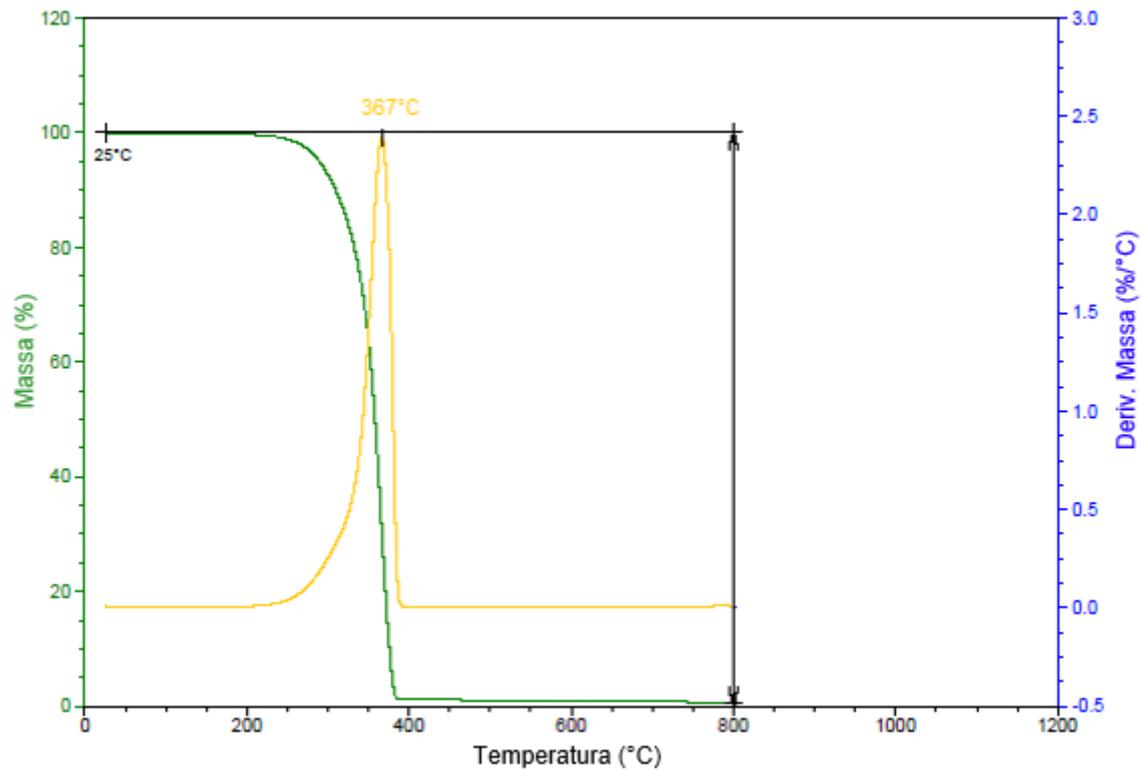
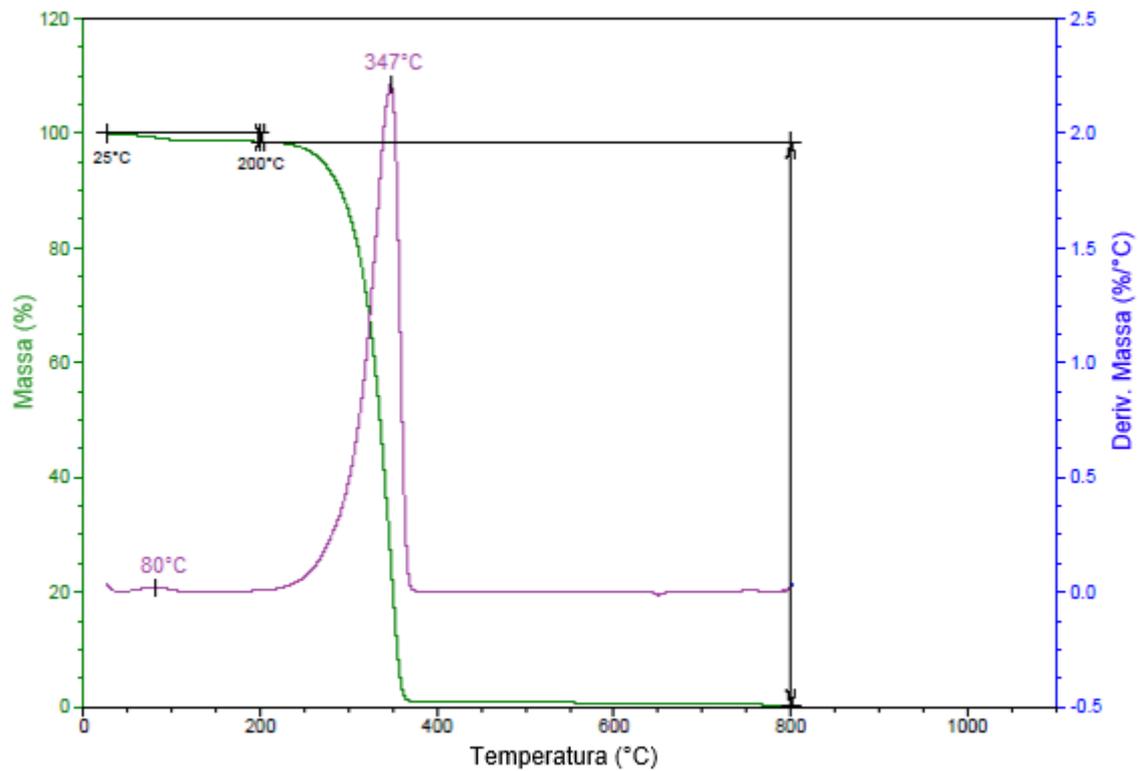


Figura 17: Curva TG/DTG do PLA solubilizado na temperatura de 100°C em solução de ácido acético 40 %.



Nos termogramas TG/DTG, observou-se uma pequena diminuição da estabilidade térmica dos polímeros após a solubilização com ácido acético. Em outras palavras, foi evidenciada uma diminuição da temperatura de degradação das amostras dissolvidas quando comparadas ao PLA puro. Na Figura 14 observa-se que o polímero puro apresentou uma temperatura em torno de 368°C, relacionada ao pico máximo de perda de massa, enquanto as demais amostras revelaram valores de 327°C, 367°C e 347°C, para uma dissolução em 80°C, 90°C e 100°C, respectivamente. Os resultados obtidos na análise de TGA são apresentados na Tabela 5.

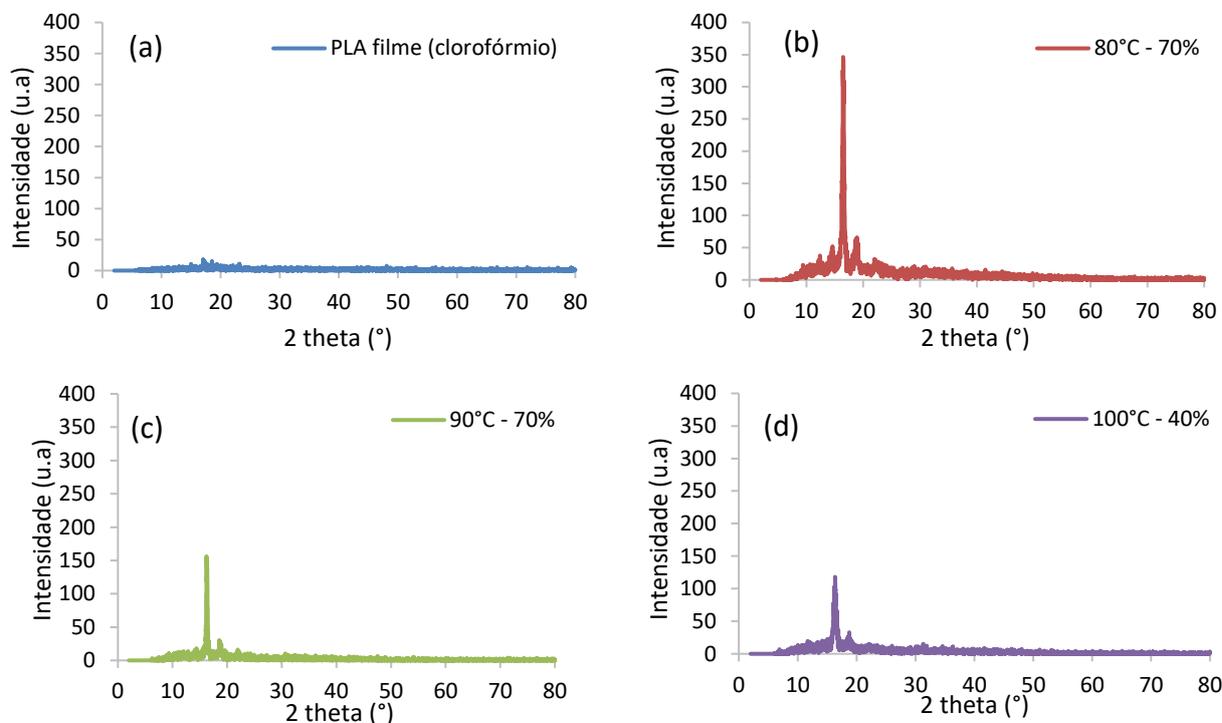
Tabela 5: Temperatura relacionada à perda de massa máxima para o PLA puro e para as amostras após processo de dissolução em ácido acético.

Amostra	Temperatura (°C)
PLA puro	368
80°C-70 %	327
90°C-70 %	367
100°C-40 %	347

Em estudo realizado por Silva (2019), na mesma taxa de aquecimento, o PLA apresentou uma única etapa de degradação, com evento de perda de massa entre 315°C e 378°C, o que corrobora com os valores encontrados nesse trabalho. Outro resultado semelhante foi encontrado por Mendes (2020) que constatou, após solubilizar PLA em ácido acético, uma temperatura de perda de massa máxima de aproximadamente 340°C. Também é possível observar que as amostras dissolvidas apresentaram valores de temperaturas, relacionados ao início da perda de massa, inferiores aos registrados no termograma do PLA na forma de pellet; valores entre 200°C e 250°C foram observados para os polímeros solubilizados e um valor próximo a 300°C foi detectado para o PLA puro.

A fim de comparar a cristalinidade do filme de PLA solubilizado em clorofórmio, com os pós de PLA obtidos a partir da dissolução em ácido acético, executou-se o ensaio de DRX. A Figura 18 apresenta os resultados dessa análise. Nota-se que o PLA, após passar pelo processo de *casting* com clorofórmio, perde sua cristalinidade, apresentando natureza predominantemente amorfa, não sendo possível observar seus picos característicos na região entre 15 e 20°; esse mesmo comportamento foi observado no estudo conduzido por Santos e Tavares (2013). As autoras comentaram que filmes preparados pela técnica de *casting* desfavorecem o arranjo ordenado das cadeias poliméricas devido à dificuldade de aproximação das mesmas o que, conseqüentemente, inibiu o surgimento de cristalinidade.

Figura 18: Difratoograma de Raios-X das amostras: (a) PLA solubilizado em clorofórmio, (b) PLA solubilizado a 80°C em solução de 70 % ácido acético, (c) PLA solubilizado a 90°C em solução de 70 % ácido acético e (d) PLA solubilizado a 100°C em solução de 40 % ácido acético.



Na Tabela 6 são apresentados os percentuais de cristalinidade para o filme de PLA obtido a partir da solubilização com clorofórmio e para as amostras de PLA que passaram pelo processo de solubilização em ácido acético, calculados usando o software Origin. Percebe-se que à medida que se eleva a temperatura da solução aquosa de ácido acético o percentual de cristalinidade das amostras diminui, porém a temperatura não é o único fator que pode estar influenciando a cristalinidade, visto que a concentração de solvente na solução também foi modificada. Além disso, ao contrário do efeito causado pela solubilização do PLA em clorofórmio, observa-se que o PLA dissolvido em ácido acético não perde sua natureza semicristalina. No caso do clorofórmio, apesar de aparentemente secas, as amostras podem conter traços de solvente devido às interações fortes entre o cloro e a carbonila do polímero. Isso também pode afetar a cristalinidade do polímero dissolvido.

Tabela 6: Percentual de cristalinidade para o filme de PLA obtido a partir da solubilização em clorofórmio e para as amostras após processo de dissolução em ácido acético.

Amostra	Cristalinidade (%)
PLA (clorofórmio)	11,5
80°C-70 %	58,9
90°C-70 %	32,0
100°C-40 %	27,1

Huda et al. (2002) compararam as propriedades do filme de PLA obtido a partir de moldagem ou *casting*. Os autores sugerem que a cristalinidade de filmes de PLA é afetada por alterações conformacionais induzidas pelo solvente usado no processo. Esse é um argumento que pode ajudar na compreensão das diferenças observadas nos resultados de DRX e também para explicar o porquê da não formação de filmes no processo de *casting* com PLA e ácido acético.

Assim como neste trabalho, Mendes (2020) também obteve como resultado do processo de *casting* à temperatura ambiente, usando PLA e PHB solubilizados em ácido acético, amostras no formato de pós ao invés de filmes. A autora observou que as blendas dissolvidas com ácido acético, que formaram um pó, apresentaram maior cristalinidade em relação àquelas com clorofórmio, que formaram filmes. Anbukarasu et al. (2016) relataram em seu estudo com filmes de PHB que polímeros solubilizados com ácido acético apresentam maior cristalinidade do que os dissolvidos em clorofórmio. Esse resultado é coerente com o encontrado nas análises realizados e pode ser atribuído ao fato de que o clorofórmio, por ter maior compatibilidade com o polímero, aumenta a mobilidade da cadeia e reduz o crescimento dos cristais.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

No presente trabalho foi estudada a dissolução do poli(ácido láctico) usando ácido acético como solvente. Para isso, foram testadas diferentes proporções entre solvente e água e diferentes temperaturas de solubilização. Avaliou-se também os produtos formados, com as técnicas de FTIR, TGA e DRX, assim como registros fotográficos. A partir dos resultados encontrados, as seguintes conclusões podem ser listadas:

- Em um período de 24 h, não foi possível dissolver o PLA nas temperaturas de 25°C e 50°C, utilizando uma proporção de 50 % de ácido acético em água deionizada, visto que a temperatura é um dos fatores que contribui fortemente para a solubilização de polímeros;
- Na temperatura de 80°C, solubilizou-se o PLA nas proporções de ácido acético superiores a 60 %, concluindo-se que a diminuição da fração de água na solução favorece a solubilização dos pellets;
- Na temperatura de 90°C, as proporções de 60 e 70 % de ácido acético reduzem consideravelmente o tempo para a solubilização do PLA, quando comparados com a proporção de 50 %. Uma redução de aproximadamente 90 % no tempo total do processo foi encontrada;
- Independente da proporção utilizada de solvente, na temperatura de 100°C observou-se a dissolução completa do material para um tempo de aproximadamente 2h. Com isso, verificar-se que a temperatura possui maior influência na solubilização do que a proporção de ácido utilizada;
- A dissolução do PLA com ácido acético causa pequenas alterações na estrutura química do polímero, independente da temperatura e da proporção testada, conforme evidenciado no ensaio de FTIR;
- Uma ligeira diminuição da estabilidade térmica dos polímeros após a solubilização com ácido acético foi observada;
- Ao contrário do efeito causado pela solubilização do PLA em clorofórmio, observa-se que o PLA dissolvido em ácido acético não perde completamente sua natureza semicristalina.

A partir do estudo realizado, percebe-se que a formação de filmes pelo método de *casting* depende do solvente utilizado. Ademais, fatores como temperatura de solubilização, proporção solvente/água e temperatura de evaporação do solvente são importantes para obter um material plástico com propriedades adequadas.

A seguir estão apresentadas algumas sugestões para estudos futuros:

- Analisar a influência de plastificantes na mistura, pois essas substâncias são empregadas para aumentar a flexibilidade de um polímero e, conseqüentemente, melhorar sua processabilidade, sem alterar a natureza química;
- Avaliar o emprego de reforços e agentes nucleantes, visto que esses auxiliam na melhora de propriedades como dureza e fragilidade;
- Estudar a influência do método de secagem (lenta ou rápida) na formação de filmes com PLA solubilizado em ácido acético;
- Avaliar outros solventes na solubilização, como acetato de etila e lactato de etila, variando a temperatura de solubilização e proporções.

REFERÊNCIAS

AHARONI, S.M. The solubility parameters of aromatic polyamides. **Journal of Applied Polymer Science**, Morristown, v. 45, p. 813, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1992.070450507>

AHMAD, N.; TAYYEB, D.; ALI, I.; ALRUWAILI, N.K.; AHMAD, W.; REHMAN, A., et al. Development and characterization of hemicellulose-based films for antibacterial wound-dressing application. **Polymers**, v. 12, p. 548, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12030548>

AMATO-LOURENÇO, L.F.; GALVÃO, L.S.; WEGER, L.A.; HIEMSTRA, P.S.; VIJVER, M.G.; MAUAD, T. An emerging class of air pollutants: Potential effects of microplastics to respiratory human health? *Science of The Total Environment*, v. 749, p. 1-7, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141676>

AMELIA, T.S.M.; KHALIK, W.M.A.W.M.; ONG, M.C. *et al.* Marine microplastics as vectors of major ocean pollutants and its hazards to the marine ecosystem and humans. **Progress in Earth and Planetary Science**, v. 8, p. 12, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40645-020-00405-4>

American Society for Testing and Materials. ASTM D5226: Standard Practice for Dissolving Polymer Materials. West Conshohocken, 2021.

American Society for Testing and Materials. ASTM D833: Methods of Identification and Quantitative Analysis of Synthetic Elastomers, 1946.

ANBUKARASU, P.; SAUVAGEAU, D.; ELIAS, A. Tuning the properties of polyhydroxybutyrate films using acetic acid via solvent casting. **Scientific Reports**, v. 5, 17884 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1038/srep17884>

ARRIETA, M.; SAMPER, M. D.; ALDAS, M.; LÓPEZ, J. On the use of PLA-PHB blends for sustainable food packaging applications. **Materials**, v. 10, p. 1008-1034, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10091008>

BARTON, A. Solubility parameters. **Chemical Reviews**, v. 75, n. 6, p. 731-753, 1975. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60298a003>

BEPPU, M.M.; ARRUDA, E.J.; SANTANA, C.C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, out/dez, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14281999000400027>

BRITO, G. F., AGRAWAL, E., ARAÚJO, E.M., MÉLO, T.J.A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/222/204>

CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2ª edição. São Paulo: Artiber, 2002.

CASARANO, R. Copolímeros biodegradáveis com potencial uso como biomaterial. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. DOI: 10.11606/T.46.2009.tde-17062009-140238.

CAXIANO, I.N.; BASTIÃO, D.S.; SANTOS, R.O.; PRATA, D.M. Intensificação do processo de síntese do acetato de vinila via integração energética. Anais XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Rio de Janeiro, 2018. DOI: 10.5151/cobeq2018-PT.0668

CIOCCA, B.E.; MUNHOZ, A.L.J.; CONCHA, V.O.C.; SCHIAVON, M.I.R.B.; SOUZA, S.D.A.; MACIEL FILHO, R. Avaliação de Parâmetros da Eletrofição na Síntese de Fibras de Poliácido Láctico (PLA). Anais 6ª Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais. São Paulo, 2019. Disponível em: <https://www.metallum.com.br/obi2019/anais/PDF/03-076.pdf>

CRAWFORD, R.J. **Plastics engineering.** 3ª edição. Londres: Butterworth Heinemann, 2002.

DOMENEK, S.; COURGNEAU, C.; DUCRUET, V. Characteristics and applications of poly(lactide). **Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications**, Massy, p.183-223, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118164792.ch8>

DRUMMOND, R.K.; BOYDSTON, G.L.; PEPPAS, N.A. Properties of positive resists. III. The dissolution behavior of poly(methyl methacrylate-co-maleic anhydride). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 39, p. 2267 – 2277, 1990. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1990.070391107>

ESTÉVEZ, J., E VILANOVA, E. Chloroform. **Encyclopedia of Toxicology**, p. 885–890, 2014.

FARAH, S.; ANDERSON, D.G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 367–392, 2016.

FERREIRA, L.C.S.; MIRANDA, C.S.; GUIMARÃES, D.H.; JOSÉ, N.M. Comportamento térmico de filmes flexíveis de PLA/amido termoplástico. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2013/pdf/6GEA.pdf>

GAO, H.; FANG, X.; CHEN, H.; QIN, Y.; XU, F.; JIN, T.Z. Physiochemical properties and food application of antimicrobial PLA film. **Food control**, v. 73, p. 1522-531, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.11.017>

GEYER, R.; JAMBECK, J.R.; LAVENDER, K. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, ed. 7, 2017. DOI: 10.1126/sciadv.1700782

GIRONI, F.; FRATTARI, S.; PIEMONTE, V. PLA Chemical Recycling Process Optimization: PLA Solubilization in Organic Solvents. **Journal of Polymers and Environment**, v.24, p. 328–333, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0777-4>

HAGE JUNIOR, E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, abr/jun, p. 6-9, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14281998000200003>

HANSEN, C. M. **Hansen solubility parameters: a user's handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2007.

HANSEN, C. M. The three-dimensional solubility parameter – Key to paint component affinities: I. Solvents, plasticizers, polymers, and resins. **Journal of Paint Technology**, v. 39, n. 505, p. 104-117, 1967a.

HANSEN, C. M. The three-dimensional solubility parameter – Key to paint component affinities: II. dyes, emulsifiers, mutual solubility and compatibility, and pigments. **Journal of Paint Technology**, v. 39, n. 511, p. 505-510, 1967b.

HANSEN, C. M. The three-dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient: Their Importance in surface coating formulation. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.

HANSEN, C. M.; BJORKMAN, A. The ultrastructure of wood from a solubility parameter point of view. *Holzforschung*, v. 52, n. 4, p. 335-344, 1998.

HAYD, R.L.N. Níveis de clorofórmio na água potável distribuída pela estação de tratamento de boa vista, Roraima e relação com insuficiência renal. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2011. Disponível em: <http://repositorio.ufr.br:8080/jspui/handle/prefix/313>

HILDEBRAND J.; SCOTT R. **The solubility of nonelectrolytes**. 3ª edição. Nova Iorque: Reinhold, 1950.

HOLMES, P.A. Application of PHB: a microbially produced biodegradable thermoplastic. **Physics in Technology**, Irlanda do Norte, v. 16, p. 32-36, 1985.

HUDA, M.; YASUI, M.; MOHRI, N.; FUJIMURA, T.; KIMURA, Y. Dynamic mechanical properties of solution-cast poly(l-lactide) films. **Materials Science and Engineering**, v. A333, P. 98 – 105, 2002. DOI:10.1016/s0921-5093(01)01834

LESLIE, H.A.; VAN VELZEN, M.J.M.; BRANDSMA, S.H. VETHAAK, A.D.; GARCIA-VALLEJO, J.J.; LAMOREE, M.H. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. **Environment International**, v. 163, 2022. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107199

LOPES, A.A. Produção e Caracterização de Filmes de Poli(ácido láctico) e Lignina para Embalagens de Alimentos. **Trabalho de Conclusão de Curso** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

MACHADO, A.A.S.; LAU, C.W.; TILL, J.; KLOAS, W.; LEHMANN, A.; BECKER, R.; RILLIG, M. Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment. **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 17, 2018. DOI: 10.1021/acs.est.8b02212

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 12, n. 1, p. 34-40, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282002000100010>

MANJKOW, J.; PAPANU, J.S.; HESS, D.W.; SOANE, D.S E BELL, A.T. Influence of processing and molecular parameters on the dissolution rate of poly-(methyl methacrylate) thin films. **Journal of Electrochemical Society**, v.134, p. 2003 – 2007, 1987. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2100807/pdf>

MENDES, I. M. L. Obtenção e caracterização de blendas poliméricas de hemicelulose com polímeros biodegradáveis. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade de Brasília, Brasília, 2020. Disponível em: http://www.pgintegridade.unb.br/images/Dissertacao_lvia_Maria_Mendes.pdf

MILLER-CHOU, B. A. e J. L. KOENIG. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science**, v.28, p. 1223-1270, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00045-5)

MOITY, L., DURAND, M., BENAZZOUZ, A., MOLINIER, V., AUBRY, J.M. In Silico Search for Alternative Green Solvents. **Alternative Solvents for Natural Products Extraction**, Berlim, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. Disponível em: <https://www.springerprofessional.de/en/in-silico-search-for-alternative-green-solvents/4356220>

MORAES, J.O. Produção e caracterização de filmes de amido-glicerol-fibras de celulose elaborados por tape-casting. **Dissertação (Doutorado)** – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/122905>

MULLER, J.; GONZÁLEZ, C.; CHIRALT, A. Poly(lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding. **European Polymer Journal**, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.07.019>

MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.107, p. 47-59, 2016.

NOVO, L.P. Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar. **Dissertação (Mestrado)** – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. DOI: 10.11606/D.75.2012.tde-17042012-170249

Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (OCDE). Global Plastic Outlook – Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options. 2022. Disponível em: https://www.oecd-ilibrary.org/sites/de747aef-en/1/3/1/index.html?itemId=/content/publication/de747aef-en&_csp_=e9020c542dd024467e760066b0abe328&itemIGO=oecd&itemContentType=book

OUANO, A.C.; CAROTHERS, F.A.; Dissolution dynamics of some polymers: Solvent-polymer. **Polymer Engineering and Science**, v.20, ed.10, p. 160 – 166, 1980. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760200208>

PERRY, R.H.; D.W. GREEN; J.O. MALONEY. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7ª edição. McGraw-Hill, 1997.

PINTO, M.O.C.M.; MAIA, M.C.; THIRÉ, R.M.S.M. Estudo da biocompatibilidade *in vivo* de arcabouço de poli(ácido láctico) (PLA) fabricados por impressão 3D para aplicações em engenharia tecidual. Anais do 9º Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, Rio de Janeiro, 2016. DOI: 10.22533/at.ed.02619030414

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 962-1079, 2005. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2005.05.002

RUDNIK, E. **Compostable polymer materials** - definitions, structures and methods of preparation, Oxford, 2ª ed., p. 10-36.

SAINI, P.; ARORA, M.; RAVIKUMAR, M.N.V. Poly (lactic acid) blends in biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.107, p. 62-67, 2016.

SANTOS, F.A.; TAVARES, M.I.B.; Preparo e caracterização de filmes obtidos a partir de poli(ácido láctico) e celulose microcristalina. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 229-235, 2013. DOI: <https://doi.org/10.4322/S0104-14282013005000021>

SATO, S., GONDO, D., WADA, T., KANEHASHI, S., & NAGAI, K. Effects of various liquid organic solvents on solvent-induced crystallization of amorphous poly(lactic acid) film. **Journal of Applied Polymer Science**, Tóquio, v. 129, n. 3, p. 1607–1617, 2012. DOI: 10.1002/app.38833

SHOLBERG, P. L.; CLIFF, M.; MOYLS, A. L. Fumigation with acetic acid vapor to control decay of stored apples. **Fruits**, Summerland, v. 56, n. 5, p. 355-366, 2001. Disponível em: https://www.academia.edu/47838011/Fumigation_with_acetic_acid_vapor_to_control_decay_of_stored_apples

SILVA, A.L. obtenção e caracterização de compósitos de PLA e fibras de taquara-lixá (*Merostachys skvortzovii*). **Dissertação (Mestrado)** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/4696>

SILVA, F.F.F.; PICCIANI, P.H.S.; DIAS, M.L. Aplicação de Eletrofiação no Preparo de Tubos Fibrosos de PLA. Anais 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2013/pdf/6EVB.pdf>

SILVA, L. A. Potencial probiótico de bactérias lácticas isoladas de leite caprino: Aspectos de segurança e funcionalidade. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/19879>

SOUSA, F.L.N.; GUINHOS, F.C.; OLIVEIRA, R.A.P.; SANTOS, I.R.; SEGADÃES, A.M. Solubilidade de Polímeros: Uma revisão prática dos parâmetros termodinâmicos. Anais XIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão, Recife, 2013. Disponível em: <http://www.eventosufrpe.com.br/2013/cd/resumos/R0189-1.pdf>

SPERLING, L. H. Introduction to Physical Polymer Science. 4th Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2006.

THIELE, C.J., HUDSON, M.D., RUSSELL, A.E. et al. Microplastics in fish and fishmeal: an emerging environmental challenge? **Science Reports**, v. 11, p. 2045, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81499-8>

UEBERREITER, K. The solution process. Em: CRANK, J.; PARK, G.S.; **Polymer Diffusion**. Londres e Nova York, NY: Academic Press, p. 219 – 257, 1968. DOI:10.1002/APP.1970.070140623

VILLANUEVA, C. M.; KOGERVINAS, M.; GRIMALT, J. O. Cloración del agua potable em Espanã y cáncr de vejiga. **Gaceta Sanitaria**, Barcelona, p. 48-53, 2000.

WHO - World Health Organization, Chloroform. **Concise International Chemical Assessment Document 58**. Genebra, 2004.

3DLAB – SOLUÇÕES EM IMPRESSÃO 3D. PLA: Tudo o que você precisa saber sobre o filamento PLA. 2020. Disponível em: <https://3dlab.com.br/pla-tudo-o-que-voce-precisa-saber-sobre-o-filamentopla/#:~:text=o%20filamento%20PLA%3F,Pe%C3%A7as%20que%20ficar%C3%A3o%20expostas%20ao%20sol,partir%20de%2060%C2%B0C>

ANEXO A

Figura A.1: Tabela de propriedades típicas do PLA Ingeo™ Biopolymer 2003D da NatureWorks

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Melting Point	140–155°C	D3418
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized.