

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)
VIA MICRO-ONDAS**

Rafael Silvestrini

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2020

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI-ÁCIDO LÁTICO(PLA)
VIA MICRO-ONDAS**

Rafael Silvestrini

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2020

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof.^a Dra.Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Dra. Andréa Bercini Martins (SENAI-RS)

Dr. Edson Luiz Francisquetti (IFRS)

Dr.Giordano Pierozan Bernardes (UNIOESTE)

Prof. Dr. Alfonso Reguly
Coordenador do PPGEM

DEDICATÓRIA

A Família pelo apoio e incentivo

AGRADECIMENTOS

- À professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pela orientação e ensinamentos
- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul(UFRGS)
- Ao PPG3M
- À universidade Luterana do Brasil (ULBRA) campus São Jerônimo
- Ao professor Dr. Ernani Soares Neto, pela parceria e apoio na realização da pesquisa
- Ao laboratório de Polímeros LAPOL da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela realização de ensaios
- Ao IFRS Campus Farroupilha pela realização de alguns ensaios
- Ao professor Edson Francisquetti pelo auxílio nas análises de FTIR, DSC e TGA e impacto Izod.
- A minha família pela ajuda, compreensão e paciência

TRABALHOS PUBLICADOS

- SILVESTRINI,R;SANTANA,R.M.C, INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE DO PLA VIA MICROONDAS NA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA .In **9º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul**, Sapucaia do Sul, RS-Brasil,2020.
- SILVESTRINI, R.; SANTANA, R.M.C., INFLUÊNCIA DO CATALISADOR, TEMPO DE REAÇÃO E TEMPERATURA NA SÍNTESE DE POLIÁCIDO LÁTICO (PLA) VIA MICRO-ONDAS. In **15º Congresso Brasileiro de Polímeros– 15º CBPOL**, Bento Gonçalves, RS -Brasil, 2019.
- SILVESTRINI, R.; SANTANA, R.M.C., ELABORAÇÃO DE REATOR EM MICRO-ONDAS PARA SÍNTESE DE POLIÁCIDO LÁTICO(PLA). In **VIII Seminário sobre tecnologias Limpas**, Porto Alegre, RS- Brasil,2019

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Representação da estrutura química de PA;PLA;PHA e Xan	20
Figura 2-Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.....	21
Figura 3- Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis	21
Figura 4- Artigos sobre polímeros biodegradáveis	22
Figura 5- Representação da estrutura química dos monômeros L-lactídeo e D-lactídeo.....	23
Figura 6- Vias de fermentação de hexoses por bactérias lácticas	24
Figura 7- Rotas de obtenção do PLA de alta massa molar	26
Figura 8- Comparação de Tg e Tm do PLA com outros termoplásticos adaptado ..	27
Figura 9- Policondensação em estado fundido/sólido do PLA	28
Figura 10- <i>Scaffolds</i> de PLLA com Rg3	29
Figura 11- Representação da distribuição de drogas em L e D lactideo	30
Figura 12- Propriedades de barreira do PLA em comparação com outros polímeros	31
Figura 13- Permeabilidade de hélio em filmes de PLLA e PDLA em função da cristalinidade	31
Figura 14- Espectro eletromagnético	32
Figura 15- Aquecimento convencional (a), aquecimento via micro-ondas (b).....	33
Figura 16- Representação das moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico.....	34
Figura 17- Desenho esquemático do sistema de desvulcanização em batelada em micro-ondas.....	35
Figura 18- Síntese de um poliéster	36
Figura 19- Cinética de reação de terceira ordem de policondensação de ácido(D-L Láctico)	38
Figura 20- Sistema para a síntese de PLA (Externo)	39
Figura 21- Sistema para síntese de PLA (Interior do sistema de microondas).....	40
Figura 22-Sistema de retirada do solvente.....	40
Figura 23- Fluxograma da metodologia utilizada.....	41

Figura 24- Viscosímetro capilar do tipo Cannon-Fenske.....	45
Figura 25- Banho para viscosímetro SOLAB-SL 159.....	45
Figura 26- Viscosidades reduzidas e inerentes vs tempo	47
Figura 27- Equipamento de Impacto IZOD Zwick 5102.....	47
Figura 28- Corpos de prova para ensaio de impacto	48
Figura 29- Material formado na condição 1	50
Figura 30- Material formado na condição 2.....	50
Figura 31- Material formado na Condição 3.....	51
Figura 32- Material formado na condição 4.....	52
Figura 33- Material formado na condição 5.....	52
Figura 34- Material formado na condição 6.....	53
Figura 35- Material Formado na condição 7.....	54
Figura 36- Curvas de TGA e DTG da amostra de PLA da amostra da condição 6.....	55
Figura 37- Curva térmica de DSC da amostra da condição 6 do primeiro aquecimento	56
Figura 38- Curva térmica de DSC da amostra da condição 6 do segundo aquecimento	57
Figura 39- Curvas térmicas de DSC da amostra da condição 7 obtido sem a utilização de gás Inerte	58
Figura 40- Curvas de TGA e DTG da amostra da condição 7 obtido sem a utilização de gás Inerte	58
Figura 41- Espectro FTIR da amostra da condição 6.....	60
Figura 42- Espectro típico de FITIR de PLA obtido com catalisador SnCl ₂ e anidrido maleico.....	60
Figura 43- Curva de Viscosidade inerente x Concentração – da amostra da Condição 1	62
Figura 44- Curva de Viscosidade inerente x Concentração da amostra da condição 2.2.....	63
Figura 45- Curva de Viscosidade inerente x Concentração da amostra da condição 2.3	64
Figura 46- Curva de Viscosidade inerente x Concentração da amostra da condição 2.4	65
Figura 47- Condensador com acúmulo de material na condição 2.2	66

Figura 48- Massas e distribuição de massas molares para as amostras das condições 2.1 (a) e 2.3 (b) obtidas pela análise de GPC	67
Figura 49- Curva típica de distribuição de massa molares.....	68
Figura 50- Curva do Índice de refração vs Tempo de retenção condição 2.1	69
Figura 51- Curva do Índice de refração vs Tempo de retenção condição 2.3	69
Figura 52- Curvas de TGA e DTG da amostra da condição 2.1 da segunda etapa	71
Figura 53- Curva térmica de DSC primeiro aquecimento da amostra da condição 2.1 da segunda etapa.....	71
Figura 54- Curva térmica DSC segundo aquecimento da amostra da condição 2.1 da segunda etapa.....	72
Figura 55- Curvas de TGA e DTG da amostra da condição 2.2. da segunda etapa	72
Figura 56- Curva térmica de DSC primeiro aquecimento da amostra da condição 2.2 da segunda etapa.....	73
Figura 57- Curva térmica de DSC segundo aquecimento da amostra da condição 2.1 da segunda etapa.....	73
Figura 58- Curvas de TGA e DTG da condição 2.3 da segunda etapa.	74
Figura 59- Curva térmica de DSC primeiro aquecimento da amostra da condição 2.3 da segunda etapa.....	74
Figura 60- Curva térmica de DSC segundo aquecimento da amostra da condição 2.3 da segunda etapa.....	75
Figura 61- Curvas de TGA e DTG da amostra da condição 2.4 da segunda etapa .	75
Figura 62- Curva térmica de DSC primeiro aquecimento da amostra da condição 2.4 da segunda etapa.....	76
Figura 63- Curva térmica de DSC segundo aquecimento da amostra da condição 2.4 da segunda etapa.....	76
Figura 64- Curvas de TGA das amostras das 4 condições de síntese da segunda etapa	77
Figura 65- Curvas de DSC das amostras das 4 condições de síntese do 1º aquecimento da segunda etapa	78
Figura 66- Curvas de DSC das amostras das 4 condições de síntese do 2º aquecimento da segunda etapa	79
Figura 67- Evolução da reação em função do tempo da amostra da condição 2.1.	80
Figura 68- Curva de Massa molar viscosimétrica x tempo de reação da condição 2.1	80

Figura 69- Curva cinética	81
Figura 70- Reação de decametileno glicol, catalisado por ácido adipico.	82

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Lista de reagentes.....	39
Tabela 2- Condições de síntese do PLA da primeira etapa.	42
Tabela 3- Condições de sínteses avaliadas da segunda etapa	42
Tabela 4- Resultados obtidos por TGA e DTG dos estágios de decomposição para a amostra da condição 6 da etapa 1	56
Tabela 5- Resultados dos DSC para o 1º e 2º Aquecimento para a amostra da condição 6.....	57
Tabela 6- Resultados obtidos por TGA e DTG dos estágios de decomposição para a condição 7 da etapa 1	59
Tabela 7- Resultados da análise viscosimétrica da amostra da condição 1	61
Tabela 8- Resultados da análise viscosimétrica da amostra da condição 2	62
Tabela 9- Resultados da análise viscosimétrica da amostra da condição 3	63
Tabela 10- Resultados da análise viscosimétrica da amostra da condição 2.4	64
Tabela 11- Viscosidade intrínseca e Massa molar viscosimétrica das amostras 2.1 à 2.4	65
Tabela 12- Resultados das massas molares (Mn), (Mv), (Mw) ,(Mz) e polidispersão (Mw/Mn), para as amostras das condições 2.1 e 2.3 obtidas por GPC.....	68
Tabela 13- Resultados de TGA e DTG para as amostras das condições avaliadas	77
Tabela 14- Resultados da análise de DSC das amostras das 4 condições avaliadas do primeiro e segundo aquecimento	78
Tabela 15- Parâmetros cinéticos.....	81
Tabela 16- Comparativo entre o PLA sintetizado na condição 1 da segunda etapa e o PLA comercial (NATURE WORKS, 2020).....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
DSC	Calorimetria Diferencial por varredura
EMA	Etileno Acrilato de Metila
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> ou Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GMA	Metacrilato de Glicidila
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i> ou Cromatografia de permeação em gel
HÁ	Hidroxiapatita
Mn	Massa molar média
Mv	Massa molar viscosimétrica
Mw	Massa molar ponderal média
PAm	Polímeros de amido
PET	Poli tereftalato de etileno
PHA	Polihidroxiálcanoato
PLA	Poliácido láctico
ROP	Ring Opening Polymerization ou Polimerização por abertura de anel
SBR	Styrene-butadiene rubber ou Borracha estireno butadieno
SEC	Size Exclusion Chromatography
SL	Soro do leite
TC	Temperatura de Cristalização
TG	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
TM	Temperatura de fusão
XAN	Xantana

RESUMO

O poli (ácido láctico) é um material de grande importância na área ambiental por ser um polímero biodegradável e obtido através de fontes renováveis. Este material também possui grandes aplicabilidades na área médica, por ser um material bioabsorvível e atóxico, que podem ser utilizados como *scaffolds* em engenharia de tecidos, ou como pinos ortopédicos e suturas absorvíveis, além de aplicações controladas de fármacos. Normalmente o PLA é obtido por síntese de abertura de anel e aquecimento convencional, este processo leva muito tempo e é oneroso energeticamente. Neste sentido o presente estudo teve como objetivo sintetizar o PLA via microondas por condensação direta, e estudar diversas condições de síntese. O PLA foi sintetizado a partir do ácido láctico e as reações conduzidas em um forno de micro-ondas adaptado. O estudo foi dividido em duas etapas, na primeira etapa se testou diversos catalisadores, tempo de reação e temperaturas, e feito a caracterização física quanto a consistência, coloração e caracterização térmica de TGA-DTG e DSC e ensaios para a verificação da formação de PLA por infravermelho FTIR. Na segunda etapa à partir da melhor condição obtida da primeira etapa, à partir do catalisador-co catalisador selecionado, variaram-se parâmetros de tempos e temperatura de reação. Os materiais foram caracterizados termicamente por TGA-DTG e DSC, viscosimetria, cromatografia de permeação em gel, ensaio mecânico de impacto e estudo cinético da reação. Entre todas as condições avaliadas a que apresentou melhores propriedades físicas de coloração, consistência e maior massa molar foi a amostra sintetizada na faixa de temperatura de 150°C-160°C, 4 hr e catalisadores cloreto de estanho/ ácido fosfórico. A síntese de PLA por micro-ondas apresentou-se como uma ótima alternativa, os resultados obtidos foram compatíveis com o PLA sintetizados por condensação direta e com ganhos de tempo síntese consideráveis comparando-se com o que a metodologia convencional que está disponível na literatura.

Palavras-chave: Poliacido láctico(PLA), síntese, microondas, condensação direta

ABSTRACT

Poly (lactic acid) is a material of great importance in the environmental area, as it is a biodegradable polymer and obtained through renewable sources. This material also has great applicability in the medical field, as it is a bioabsorbable and non-toxic material, which can be used as scaffolds in tissue engineering, or as orthopedic pins and absorbable sutures, in addition to controlled drug applications. Normally the PLA is obtained by synthesis of ring opening and conventional heating, this process takes a long time and is energy costly. In this sense, the present study aimed to synthesize PLA via microwave by direct condensation, and to study various synthesis conditions. PLA was synthesized from lactic acid and the reactions conducted in an adapted microwave oven. The study was divided into two stages, in the first stage several catalysts, reaction time and temperatures were tested, and the physical characterization was made as to the consistency, color and thermal characterization of TGA-DTG and DSC and tests to verify the formation of PLA infrared FTIR. In the second stage, starting from the best condition obtained from the first stage, from the selected catalyst-cocatalyst, parameters of reaction times and temperature were varied. The materials were thermally characterized by TGA-DTG and DSC, viscosimetry, gel permeation chromatography, mechanical impact test and kinetic study of the reaction. Among all the conditions evaluated, the one that presented the best physical coloring properties, consistency and highest molar mass was the sample synthesized in the temperature range of 150°C-160°C, 4 hr and tin chloride / phosphoric acid catalysts. Microwave PLA synthesis was presented as a great alternative, the results obtained were compatible with the PLA synthesized by direct condensation and with considerable synthesis time comparing with the conventional methodology that is available in the literature .

Key words: Poly (Lactic Acid) (PLA) synthesizer, microwave, direct condensation

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 GERAL.....	19
2.2 ESPECÍFICOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	20
3.2 ÁCIDO LÁTICO	22
3.3 POLI(ÁCIDO LÁTICO) PLA	25
3.4 SÍNTESE QUÍMICA UTILIZANDO MICRO-ONDAS.....	32
3.5 CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DO PLA	36
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	39
4.1 MATERIAIS.....	39
4.2 PURIFICAÇÃO.....	40
4.3 METODOLOGIA	41
4.4 ETAPA 1: OTIMIZAÇÃO DO TEMPO, FAIXA DE TEMPERATURA E CATALISADOR ÓTIMO.....	41
4.5 ETAPA 2: INFLUENCIA DE TEMPO DE REAÇÃO , TEMPERATURA E LIMPEZA DO SISTEMA.....	42
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO PLA.....	43
4.6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA(TGA)	43
4.6.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL POR VARREDURA(DSC).	43
4.6.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRA VERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR-ATR)	44
4.6.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	44
4.6.5 VISCOSIMETRIA	44
4.7.6 IMPACTO IZOD	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1 ETAPA 1 : DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CATALISADOR, TEMPOS DE REAÇÃO E TEMPERATURA.....	49
5.1.1 CONDIÇÃO 1	49
5.1.2 CONDIÇÃO 2	50
5.1.4 CONDIÇÃO 4	51
5.1.5 CONDIÇÃO 5	52
5.1.6 CONDIÇÃO 6	53

5.1.7 CONDIÇÃO 7	53
5.1.8 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS DOS MATERIAIS OBTIDOS NA PRIMEIRA ETAPA 54	
5.1.9 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR	59
5.2- ETAPA 2: INFLUÊNCIA DE TEMPO DE REAÇÃO, TEMPERATURA E LIMPEZA DO SISTEMA 61	
5.2.1 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA	61
5.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	67
5.2.3 PROPRIEDADES TÉRMICA DOS MATERIAIS	70
6. CONCLUSÃO	84
7. BIBLIOGRAFIA	85

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos são de grande importância para a sociedade, pois devido a sua versatilidade podem substituir diversos materiais como: papel, vidro e madeira. Estes materiais são empregados em diversas áreas como na indústria, agricultura e medicina devido principalmente a suas características onde pode-se citar o seu baixo custo, a facilidade com que podem ser moldados, sua durabilidade e atoxicidade, entretanto devido a sua resistência a degradação estes materiais acabam gerando grandes problemas ambientais. Visando minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de produtos plásticos, uma das alternativas é a produção e a utilização de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. (FARIA et al., 2010).

Biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias primas oriundas de fontes renováveis como: milho, cana-de-açúcar, celulose e quitina e apresentam um crescente interesse pois evitam os impactos causados pela extração e refino do petróleo, utilizados em polímeros sintéticos (BRITO et al, 2011). Entre os biopolímeros tem-se destacado o poliácido lático (PLA).

O PLA é um polímero de grande interesse devido à suas características desejáveis, como boa resistência mecânica, resistência térmica e brilho (RODRIGUES, 2012). De acordo com Puaux, et. al (2007) o PLA é um dos polímeros mais promissores devido à sua excelente biocompatibilidade, baixa toxicidade além de ser um polímero bioabsorvível o que o torna um bom material para aplicações médicas. Existem três métodos para a produção de PLA: a condensação direta, a desidratação azeotrópica e a polimerização através da formação de lactideo (AURAS, 2004).

Em larga escala a produção do PLA é conduzida pela rota de polimerização por abertura de anel (*Ring Opening Polymerization-ROP*), sendo que este processo é caro e possui um elevado consumo de energia (OLIVEIRA et al. 2017). Uma alternativa é a utilização da rota de condensação direta onde o ácido lático pode ser formado por meio da reação dos grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos do ácido lático, removendo-se a água e a reação prossegue na direção da produção do PLA.

A remoção da água da massa viscosa na terceira etapa pode ser realizada utilizando vácuo em atmosfera inerte.

Tradicionalmente a síntese química é alcançada através do aquecimento condutivo. Na condutividade térmica a temperatura do recipiente deve ser tão alta quanto a temperatura da reação devido ao equilíbrio térmico, sendo que este processo pode levar muito tempo. Por outro lado, surgiu a técnica de síntese por micro-ondas, onde estas agem diretamente nas moléculas presentes na mistura de reação levando a um rápido aumento da temperatura, pois este processo não depende da condutividade térmica do material do recipiente (HAYES, 2002).

Nesse sentido, o presente estudo será elaborado um reator em micro-ondas e apresentado a síntese do PLA através da rota de condensação direta, e avaliado a influência de diversos parâmetros como tempo de reação, temperatura e catalisadores e a sua caracterização.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Síntese e caracterização de Poli(ácido lático) à partir do ácido lático por condensação direta, via micro-ondas.

2.2 ESPECÍFICOS

- Desenvolver um reator em micro-ondas para a síntese do PLA;
- Avaliar a influência dos parâmetros de síntese da reação via micro-ondas (temperatura, tempo, catalisador) para a obtenção do PLA;
- Estudo da influência do co-catalisador ácido fosfórico na síntese do PLA;
- Determinar a condição ótima de síntese do PLA;
- Avaliar a cinética de reação;
- Avaliar as propriedades térmicas e mecânicas do PLA obtido.

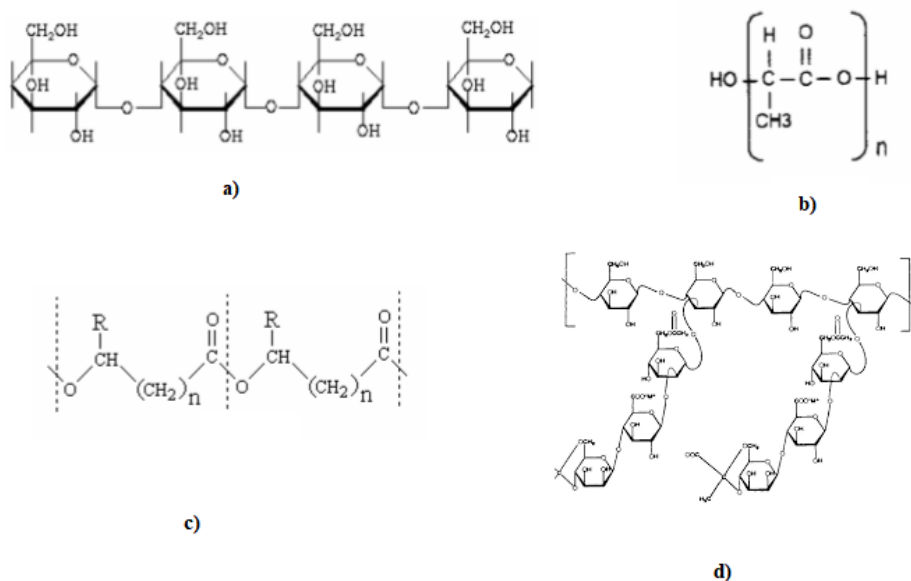
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOPOLIMÉROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Biopolímeros conforme ABNT (2008) são polímeros ou copolímeros produzidos à partir de fontes renováveis como milho, cana de açúcar e a quintina. Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas (ASTM,2004).

Para Pradella (2006) os biopolímeros mais importantes são o poli (ácido láctico) (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), polímeros de amido (PAm) e xantana (Xan). Sendo o PLA um poliéster produzidos por síntese química a partir de ácido láctico obtido por fermentação bacteriana de glicose extraído do milho, o PHA é produzido por biossíntese direta de carboidratos como cana-de-açúcar ou de milho, e o PAm são polissacarídeos, modificados quimicamente ou não, produzidos a partir de amido extraído de milho, batata, trigo ou mandioca e a Xantana é um exopolissacarídeos produzido por microrganismos a partir de carboidratos extraídos de milho ou cana-de-açúcar. Na Figura 1 temos as estruturas químicas de a) PA; b) PLA ; c) PHA e d) Xantana.

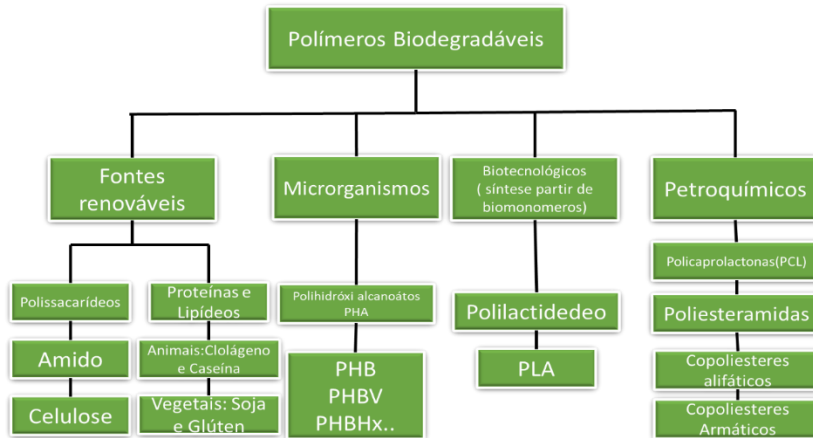
Figura 1- Representação da estrutura química de PA;PLA;PHA e Xan



Fonte: (ADPTADO PRADELLA 2006)

A Figura 2 ilustra a classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com a sua fonte de obtenção.

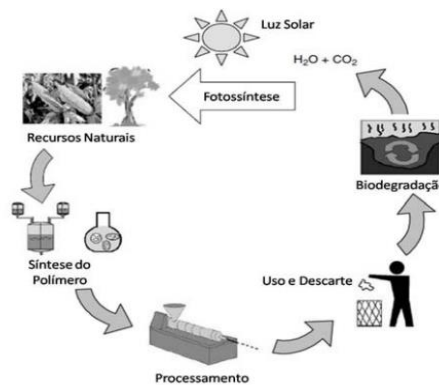
Figura 2-Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.



Fonte: (Adptado BRITO,2011)

Dentre os polímeros biodegradáveis, os que mais atraem a atenção são aqueles obtidos à partir de fontes renováveis, devido ao menor impacto ambiental e balanço positivo de carbono após sua decomposição formando um ciclo fechado, conforme a Figura 3

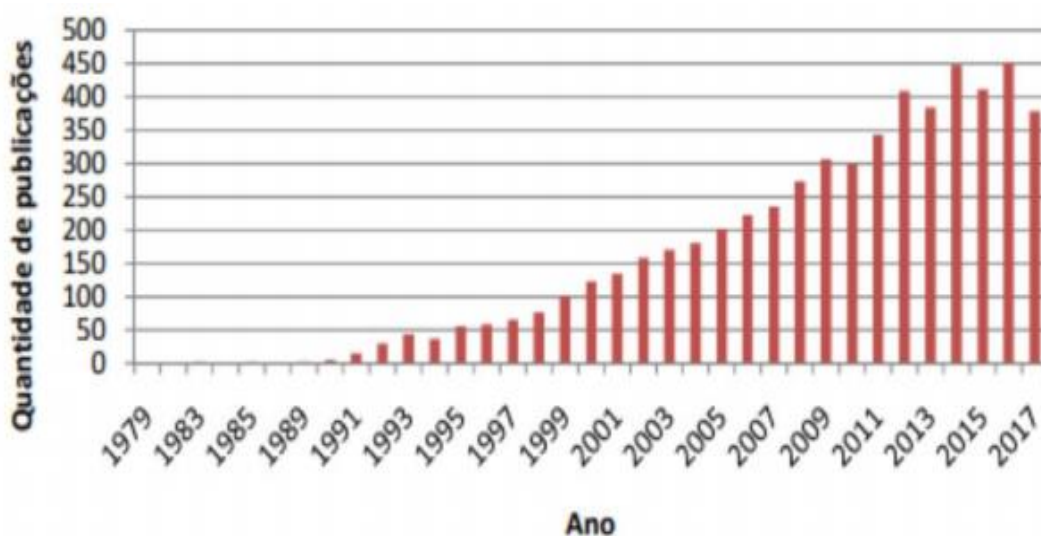
Figura 3- Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis



Fonte: (BRITO,2011)

Cada vez mais os polímeros biodegradáveis, em especial os polímeros de fontes naturais vêm sendo estudados. No estudo de Siman filho et al (2018), foi feito um levantamento sobre as quantidades de artigos envolvendo as palavras: polímeros verdes, polímeros naturais, polímeros biodegradáveis e biopolímeros. Os dados foram levantados utilizando a plataforma “*Web of Science*”, na Figura 4 mostra a tendência de pesquisas no mundo, podendo-se notar claramente o crescimento.

Figura 4- Artigos sobre polímeros biodegradáveis



Fonte: (SIMAN FILHO et al, 2018)

Um dos biopolímeros mais promissores é o PLA devido à sua excelente biocompatibilidade, propriedades mecânicas, baixa toxicidade. A unidade constitucional básica do PLA, o ácido láctico, pode ser manufaturado pela fermentação de hidratos de carbono ou pela síntese química (RODRIGUES,2012; PUAUX, et. al 2007; SILVESTRINI et al,2019).

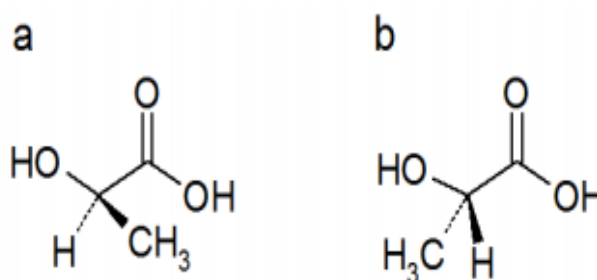
3.2 ÁCIDO LÁCTICO

O ácido láctico tem sido extensivamente utilizado em diversas aplicações industriais, incluindo as indústrias química, farmacêutica e de alimentos. Atualmente o ácido láctico se tornou um insumo industrial de larga produção, sendo a produção

anual estimada em 100 mil toneladas (KISHOR et al ,2007). O ácido láctico é um produto químico industrial valioso e tem sido utilizado como acidulante, conservante de bebidas e alimentos, também é empregado em curtumes, na indústria têxtil e de lavanderia. O lactato de cálcio é utilizado na indústria de panificação, como suplementação em ração animal e em preparações farmacêuticas, na indústria não alimentícia poliésteres de ácido láctico podem ser transformados em plásticos com termoplasticidade, e boa capacidade de fabricação e biodegradabilidade (GOMEZ AYALA et al 2008).

De acordo com Araujo (2009) o ácido láctico pode ser obtido industrialmente através de síntese química ou processo fermentativo com bactérias lácticas sendo este ácido um produto metabólico destes microrganismos. Cerca de 90% de todo o ácido láctico obtido no mundo mundialmente é produzido à partir de via fermentativa, tendo como vantagem à produção de isômeros opticamente puros L (levogiro) ou D (dextrógiro) de acordo com a escolha do microorganismo, sendo esta pureza óptica um atributo muito desejável na indústria de polímeros (HOFVENDAHL et al., 2000). O ácido láctico mostrado na Figura 5 tem em sua estrutura um carbono assimétrico, chamado de carbono quiral. Este carbono confere à molécula a propriedade de desviar o plano da luz polarizada, tanto para a esquerda [isômero levógiro L(+)] quanto para a direita [isômero dextrógiro D(-)] (ZHOU et al., 2003).

Figura 5- Representação da estrutura química dos monômeros L-lactídeo e D-lactídeo

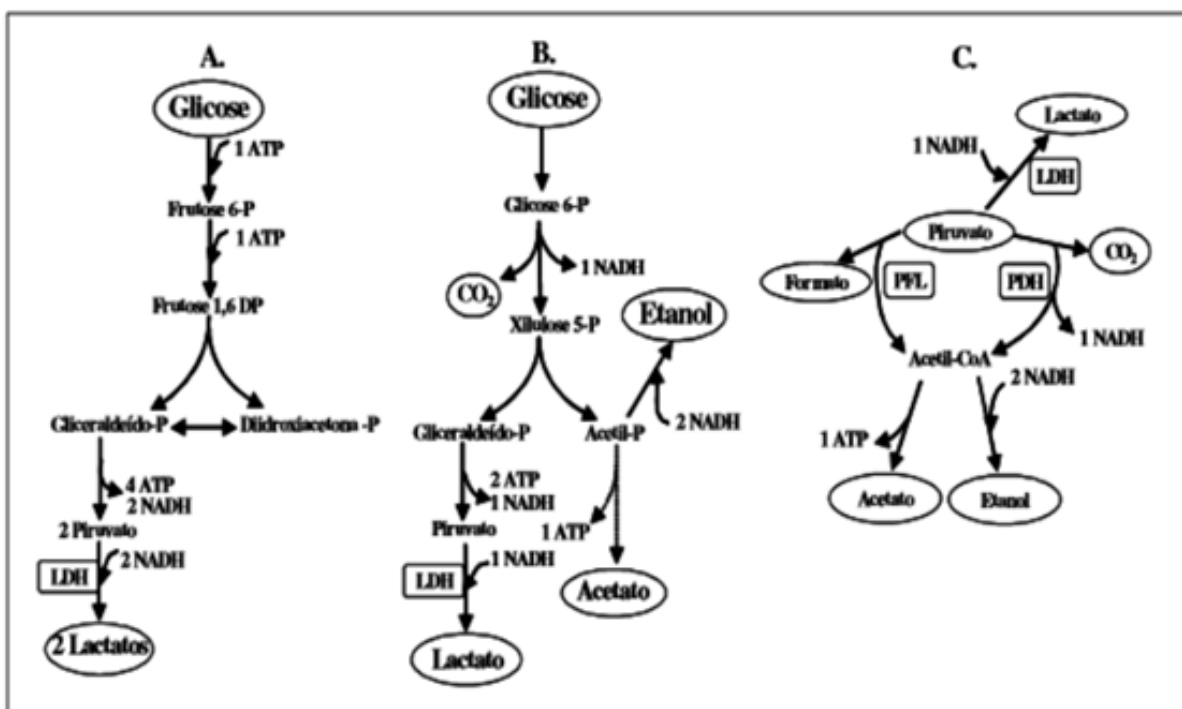


Fonte: (SILVA, et al. 2018)

Embora existam diversos gêneros de bactérias de ácido láctico, basicamente elas são agrupadas em homofermentativas e heterofermentativas de acordo com o produto de sua fermentação. Os Homofermentativos produzem o ácido láctico como principal produto, enquanto os microrganismos heterofermentativos produzem uma

série de produtos além do ácido láctico, como dióxido de carbono, o ácido acético e o etanol (CARR et, al 2002). As bactérias lácticas estão subdivididas em três grupos de acordo com a forma em que degradam as hexoses (HOFVENDAHL et al.,2000), de acordo com a Figura 6.

Figura 6- Vias de fermentação de hexoses por bactérias lácticas



Fonte: (HOFVENDAHL,2000)

De acordo com Silvestrini et al (2017) e Lopes, (2008) os lactobacilos podem ser divididos quanto a utilização de hexoses em :

- Grupo A: Homofermentativa obrigatória onde as hexoses são quase que exclusivamente fermentadas (>85%) a lactato.
- Grupo B: Heterofermentativos facultativos – As hexoses são quase exclusivamente fermentadas em ácido láctico. Em baixas concentrações de substrato e sob condições estritamente anaeróbias, algumas espécies heterofermentativas facultativas devem produzir acetato, etanol e formato no lugar do lactato (partindo-se do piruvato).

- Grupo C: Heterofermentativos obrigatórios – As hexoses são fermentadas pela via fosfogluconato produzindo lactato, etanol, ácido acético e dióxido de carbono em quantidades equimolares.

O licor de fermentação contém ácido láctico juntamente com várias impurezas tais como matérias primas não reagidas, células e sacarídeos derivados de meio do meio de cultura, aminoácidos, ácidos carboxílicos, proteínas e sais inorgânicos. Portanto, as etapas de isolamento e purificação são necessárias para a obtenção de um produto altamente puro, necessários para a síntese do polímero. Usualmente utiliza-se a neutralização *in situ* do ácido láctico com óxido de cálcio, o sal resultante é o lactato de cálcio, que se precipita e é separado por filtração e lavado com água, após é novamente acidificado com ácido sulfúrico, formando o ácido láctico livre e sulfato de cálcio.(MASUTANI et al. ,2014). Diversos subprodutos e matérias-primas da indústria de alimentos e/ou da agroindústria têm sido empregados para o crescimento de microrganismos pela alta disponibilidade e baixo custo. Exemplos: soro de leite (SL), água de maceração de milho, xarope de milho, levedura de destilaria e melaços (Oliveira, 2009) .

Honorato et al (2007) utilizaram o suco de caju para a obtenção de ácido láctico, segundo o estudo cerca de 90% da massa de caju é composta pelo peso do fruto e deste percentual somente 10% é aproveitado industrialmente, com a utilização deste substrato com o microorganismo *Leucnosp* produziram 20,75 g/L de ácido láctico. No estudo de Silvestrini et al (2017), obteve-se ácido láctico na concentração de 21 g/L utilizando arroz quebrado como substrato e as bactérias lácticas contidas no próprio cereal.

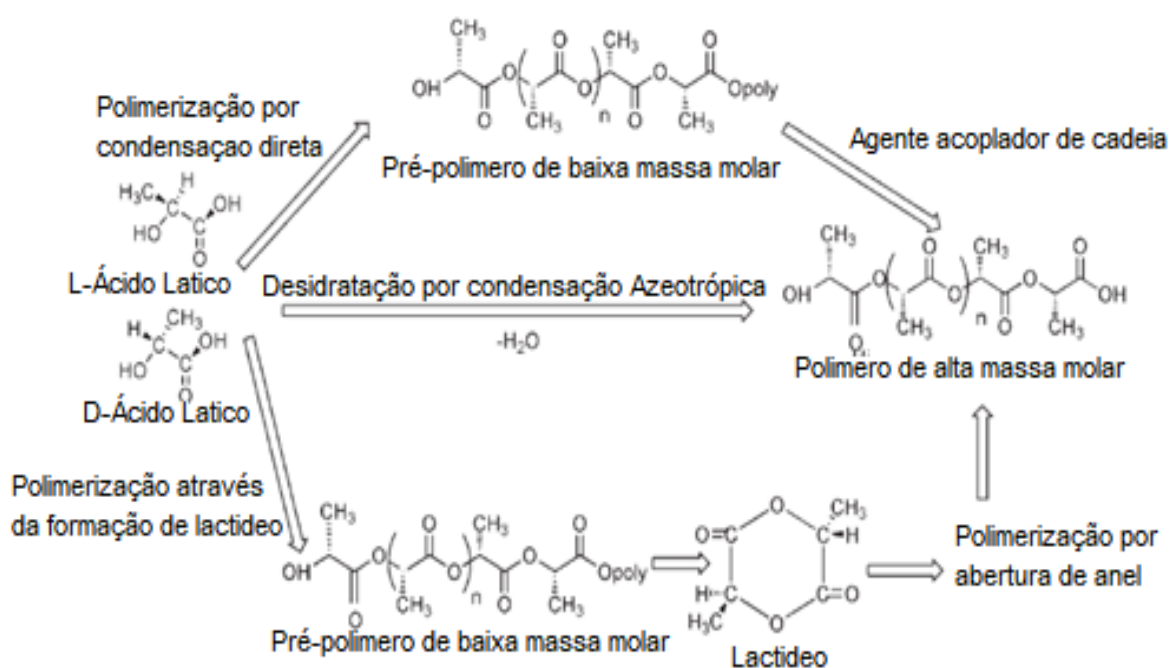
3.3 POLI(ÁCIDO LÁCTICO) PLA

O Poli(ácido láctico) (PLA), é um poliéster alifático produzido por síntese química à partir do ácido láctico sendo um polímero termoplástico, semi-cristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável.(BRITO et al.,2012). O PLA possui boas propriedades mecânicas sendo que a sua principal desvantagem é a fragilidade, porém com o uso de plastificantes a base de ésteres citratos ou poliglicóis, além de misturas com outros polímeros, sua ductibilidade pode ser melhorada. Brito et, al (2012) tenacificaram o PLA adicionando o termopolímero Etileno/Acrilato de Metlia/

Metacrilato de Glicidila (EMA-GMA), conseguindo uma blenda com a resistência ao impacto aumentado em 3 vezes.

Existem três métodos para a produção de PLA conforme Figura 7: a condensação direta, a desidratação azeotrópica e a polimerização através da formação de lactídeo. O processo de polimerização requer um monômero de alta pureza, pois as impurezas impedem a reação e reduzem a qualidade do polímero (AURAS et. al ,2004).

Figura 7- Rotas de obtenção do PLA de alta massa molar



Fonte: (Adaptado, AURAS 2004)

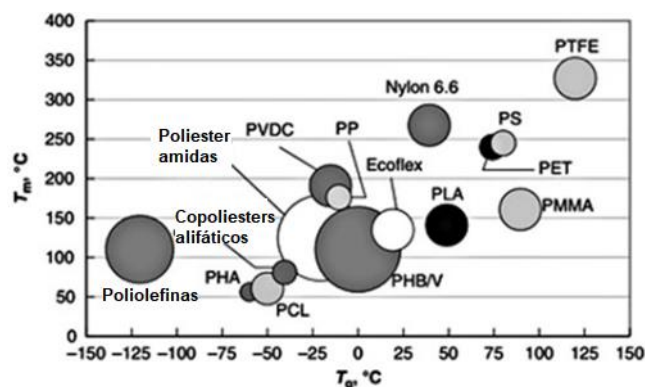
De acordo com Auras (2010) na condensação direta o ácido láctico pode ser formado por meio da reação dos grupos hidroxilas e e ácidos carboxílicos do ácido láctico, removendo-se a água a reação prossegue na direção dos produtos PLA. A preparação do PLA por condensação pode ser dividida em 3 estágios, no primeiro estágio ocorre a remoção de toda a água livre, no segundo estágio ocorre a policondensação do oligômero e na terceira etapa ocorre a policondensação em estado fundido, a remoção da água da massa viscosa na terceira etapa pode ser realçada utilizando vácuo em atmosfera inerte.

Na desidratação azeotrópica, estão presentes os mesmos estágios da condensação direta, com exceção do último estágio de alta viscosidade que é eliminado, pois a policondensação é realizada em solução, tornando mais fácil a remoção de água do meio reacional, facilitando a produção de um PLA de alta massa molar. No processo de abertura de anel (ROP) é geralmente aplicado para os polilactatos e envolve três etapas: policondensação, produção do lactideo e polimerização por abertura de anel para Lipsa et al. (2010), o ácido láctico é normalmente polimerizado por condensação, com ou sem catalisador aumentando-se o vácuo e a temperatura gradativamente para se obter um polímero vítreo de baixa massa molar e quebradiço que deve ser modificado posteriormente com agentes de extensão de cadeia para aumentar a sua massa molar.

Zhang et. al (2008), utilizou catalisadores/co-catalisadores para a síntese de PLA de alta massa molecular, utilizando principalmente sistemas de cloreto de estanho/co-catalisador e foi observado em testes de triagem que os sistemas de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ácido p-tolueno sulfônico (TSA), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /anidrido Succínico, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /Anidrido Maleico são catalisadores eficazes para a obtenção de PLA de alta massa molecular.

O PLA foi usado com sucesso em papeis revestidos, recipientes rígidos, garrafas e filmes. A introdução de plastificantes na matriz de PLA melhora a fragilidade. No geral, plastificantes visam reduzir a T_g (temperatura de transição vítrea) e aumentar a resiliência e plasticidade dos PLAs. Na Figura 8 é apresentado um comparativo entre as propriedades de T_g e T_m (temperatura de fusão) para vários polímeros (BASU et al,2016).

Figura 8- Comparação de T_g e T_m do PLA com outros termoplásticos adaptado

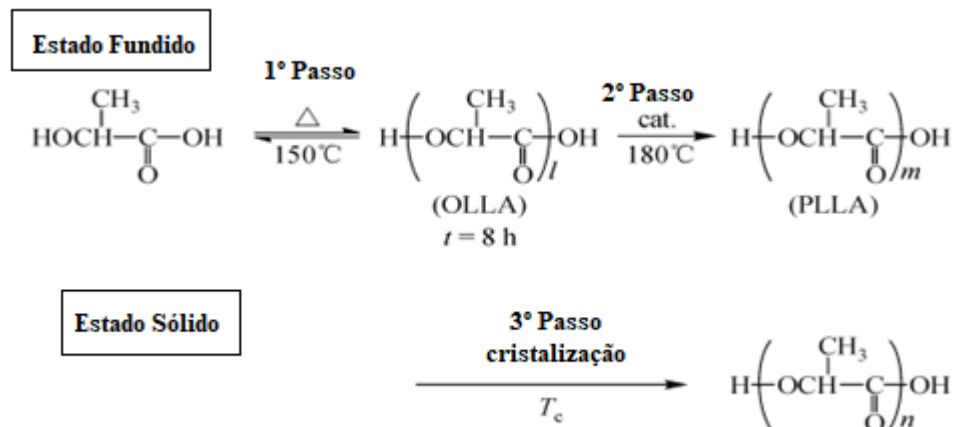


Fonte: (Adaptada, BASU et al 2016)

Na policondensação além das três etapas mencionadas, isto é, após a remoção de toda a água livre, o PLA é resfriado a temperatura abaixo de seu ponto de fusão seguido pela a formação de partículas às quais são submetidas a um processo de cristalização. O uso de extensores de cadeia é uma maneira eficaz de alcançar polímeros de alta massa molar. Neste método é feito um tratamento do polímero intermediário de baixa massa molar com o agente extensor de cadeia diisocianato de 1,6 hexametileno (Lasprila et al 2012).

Comparado a polimerização por abertura de anel, a polimerização por condensação direta possui menos etapas de fabricação e custo mais baixo, sendo mais fácil de manipular e comercializar. A principal desvantagem deste método é a baixa massa molecular que é devido ao equilíbrio entre o ácido livre, os oligômeros e a água produzida durante a reação. Todo o processo foi dividido em três etapas, incluindo desidratação, policondensação e cristalização conforme Figura 9. (CHENG et. al 2009).

Figura 9- Policondensação em estado fundido/sólido do PLA



Fonte:(adaptado CHENG et. al, 2009)

Moon et. al.(2001) conseguiram produzir um polímero de PLLA de alta massa molar por policondensação direta usando compostos de Sn II ativados por ácidos protônicos como co-catalisador. Esses catalisadores binários também foram bastante eficazes para se evitar a racemização e a coloração resultante do processo de policondensação do ácido láctico.

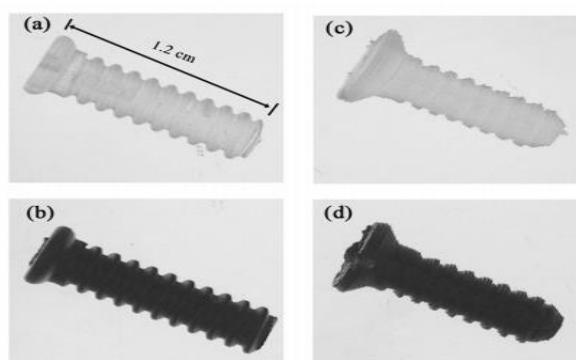
De acordo com Wang et al(2006) o próton ácido funciona como um ligante do sitio catalítico e como o ácido protônico não está envolvido diretamente na esterificação, ele tem o papel de preencher os locais de coordenação abertos pelo catalisador para impedindo reações laterais

Quando exposto a temperaturas elevadas o PLA é conhecido por sofrer degradação térmica, levando a formação de monômeros de lactideo. No entanto a propensão do monômero de lactideo sofrer racemização para formar mesolactideo pode afetar a pureza óptica, abaixo de 200°C a formação de mesolactideos e oligômeros foi mínima, acima desta temperatura os valores de mesolactideos e oligômeros são significativos (LIM et. al.,2008).

O PLA possui diversas aplicações e é usado principalmente em aplicações médicas devido as suas propriedades como bioabsorção, baixa toxicidade e biocompatibilidade com o corpo humano, como suturas, aplicações controladas de medicamentos e implantes ortopédicos além de possuir potencial para usos em larga escala em embalagens e muitos bens de consumo como produtos de higiene além de ser um material de credenciais “verde” e podendo ser processável em equipamentos industriais existentes (AVINC,2009; YU 2009).

O PLA pode ser utilizado na engenharia de tecidos, no estudo de Stratton et al(2016), o PLLA é utilizado em *scaffold* em composto com Rg3 aplicados para a redução de inflamação. O Rg3 é um conhecido composto para a redução de cicatrizes e combate a inflamação. Na Figura 10 temos em a) o *scaffold* de PLLA puro, em b) com a adição de 2% de Rg3, em c) com 6% e em d) com 10% de Rg3. A adição deste composto permite a regeneração da pele á uma taxa mais rápida.

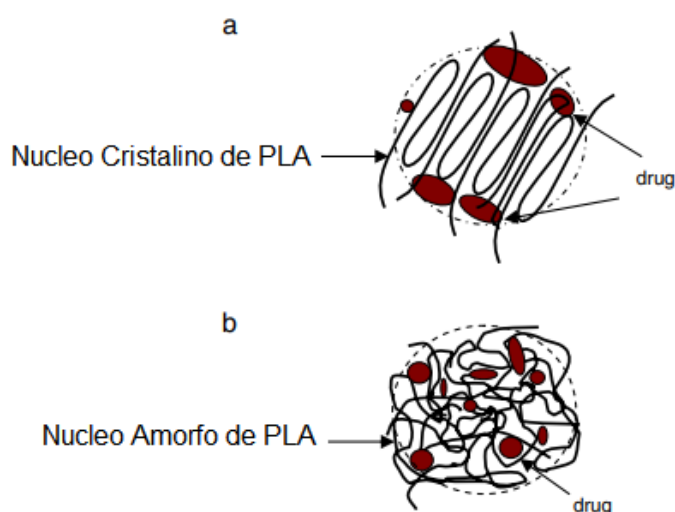
Figura 10- *Scaffolds* de PLLA com Rg3



Fonte: (STRATTON et al 2016)

Outra importante aplicação para o PLA é na liberação controlada de drogas no organismo Agrawal et al (2006) em seu estudo comparou o L-Lactideo com o D-Lactideo, quando o PLA é sintetizado a partir do ácido L-Lático o PLA formado possui maior cristalinidade do que o formado a partir do monômero ácido D-Lático, o L-Lactideo libera o fármaco com maior velocidade, pois a droga fica na periferia da matriz polimérica, enquanto que o D-lactideo por ser amorfo e devido ao seu alto grau de empacotamento, a droga pode penetrar no interior do núcleo e conseqüentemente a sua liberação é mais lenta, conforme exemplificado na Figura 11, em a temos o L-Lactideo, em b temos o D-Lactideo.

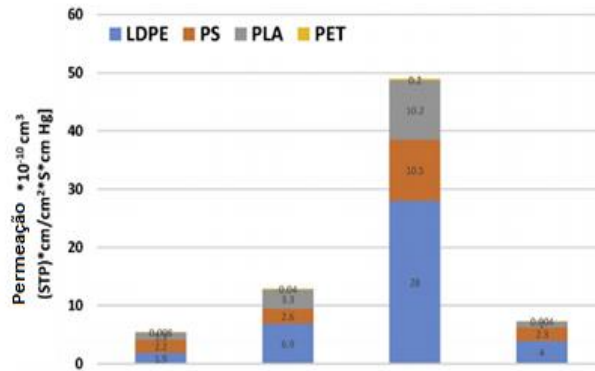
Figura 11- Representação da distribuição de drogas em L e D lactideo



Fonte:(AGRAWAL et al 2006)

O PLA também pode ser utilizado em embalagens alimentícias pois possui um dos fatores mais importantes que são as suas propriedades de barreira, ou seja, a permeabilidade contra as transferências de gases, vapor de água e moléculas de aromas, na Figura 12 estes valores estão descritos em comparação com outros polímeros (FARAH et. al,2016).

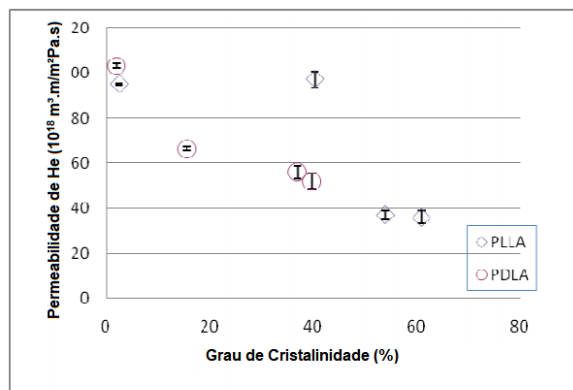
Figura 12- Propriedades de barreira do PLA em comparação com outros polímeros



Fonte: (Farah et. al, 2016)

Guinault et al 2010 estudou a influência da cristalinidade nas propriedades de barreira de filmes de PLA para embalagens alimentícias e verificou que a permeabilidade do hélio em filmes de PLLA tem um comportamento particular, sua permeabilidade permanece constante conforme o grau de cristalinidade aumenta até 40%, e à partir deste ponto tem uma diminuição drástica por um fator de 2 em sua permeabilidade enquanto para o PDLA se observa um diminuição clássica da permeabilidade com o aumento do grau de cristalinidade conforme demonstrado na Figura 13 .

Figura 13- Permeabilidade de hélio em filmes de PLLA e PDLA em função da cristalinidade



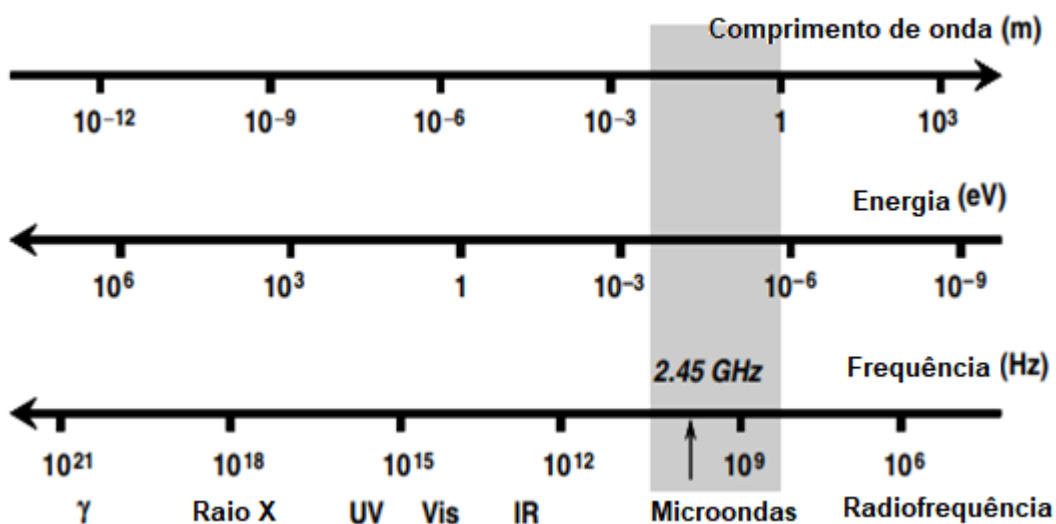
Fonte: (Guinault et al 2010)

3.4 SÍNTESE QUÍMICA UTILIZANDO MICRO-ONDAS

A tecnologia de irradiação de micro-ondas começou a ser desenvolvida na década de 40, sendo utilizada principalmente na indústria de alimentos e polímeros. A sua utilização como ferramenta pelos químicos orgânicos ocorreu em meados da década de 80. Hoje com as diferentes configurações dos equipamentos existentes no mercado, é possível realizar quase todos os tipos de reações sob a radiação de micro-ondas (SOUZA et al. 2011). A irradiação por micro-ondas é uma irradiação eletromagnética na faixa de frequências de 0,3 a 300 GHz correspondendo a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. Os fornos de micro-ondas domésticos e os dedicados a síntese química comercialmente disponíveis operam na faixa de frequência 2,45 GHz, correspondendo a um comprimento de onda de 12,25 cm com o intuito de se evitar a interferência com os sistemas de comunicação (KAPPE et al, 2009).

A Figura 14 mostra o esquema dos comprimentos de onda energia e frequência do espectro eletromagnético.

Figura 14- Espectro eletromagnético



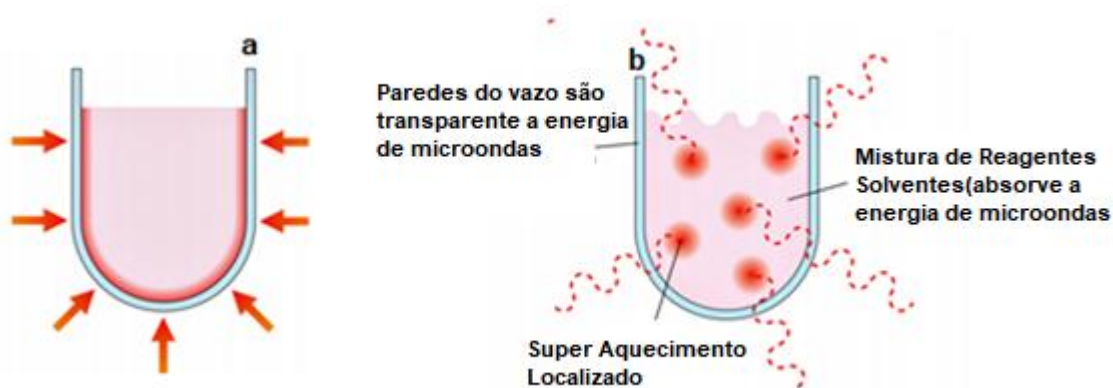
Fonte: (Adptado KAPPE et. al, 2009)

Tradicionalmente, a síntese química é alcançada através de aquecimento condutivo com uma fonte de calor externo. O calor chega na substância passando primeiro através das paredes do recipiente, logo após chegando aos solventes e reagentes. Na condutividade térmica, a temperatura do recipiente deve ser tão alta quanto a temperatura da reação devido ao equilíbrio térmico, sendo que este processo pode levar muito tempo. Por outro lado, as micro-ondas agem diretamente nas moléculas presentes na mistura de reação levando a um rápido aumento da temperatura, pois este processo não depende da condutividade térmica do material do recipiente. (HAYES, 2002).

O aquecimento por micro-ondas usa a capacidade de alguns compostos (líquidos ou sólidos) para transformar a energia eletromagnética em calor. A transmissão de energia é produzida pelas perdas dielétricas, o que contrasta com a condução por convecção. No aquecimento por micro-ondas a magnitude do aquecimento depende das propriedades dielétricas das moléculas, essa característica significa que a absorção da radiação e do aquecimento pode ser realizada seletivamente. (HOZ et. al,2005)

A irradiação por micro-ondas é rápida com todo o material sendo aquecido simultaneamente enquanto o aquecimento convencional é lento e induzido na amostra a partir da superfície na Figura 15 temos a comparação dos mecanismos de aquecimentos no sistema convencional por condução em A e via micro-ondas em B

Figura 15- Aquecimento convencional (a), aquecimento via micro-ondas (b).

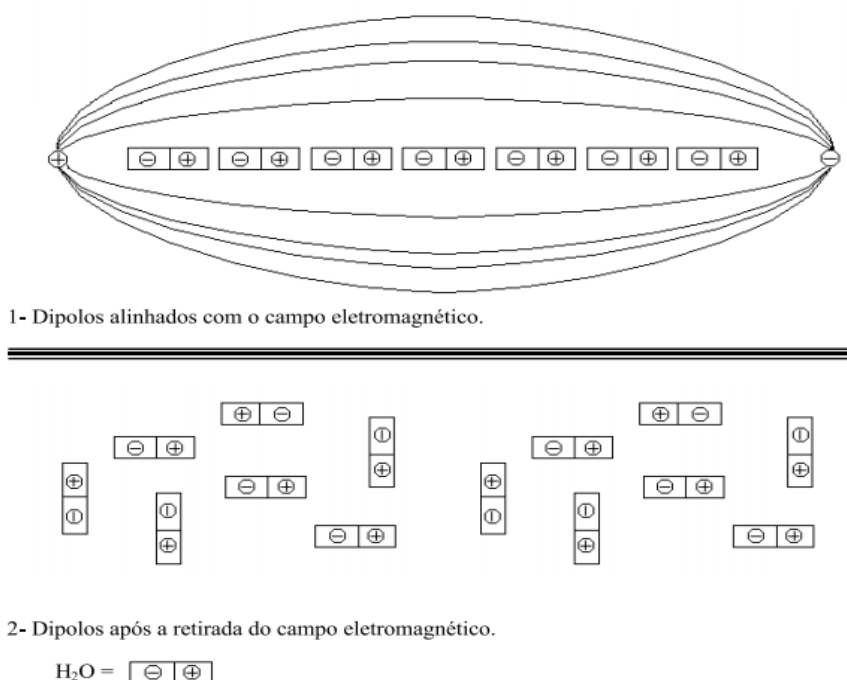


Fonte: (HAYES, 2002)

O aquecimento por micro-ondas, ou aquecimento dielétrico, ocorre através de dois mecanismos principais, onde a energia eletromagnética é transformada em calor. A orientação por dipolo-dipolo (mecanismo mais importante), onde a energia necessária para a polarização eletrônica e atômica é muito maior do que aquela que pode ser produzida pelas frequências de micro-ondas e que envolve, em nível molecular, a distorção da distribuição eletrônica da molécula e a rotação física dos dipolos. No segundo mecanismo, chamado de condução iônica, o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem pela migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Essas perdas de energia dependem do tamanho, da carga, condutividade dos íons dissolvidos em base à interação destes com o solvente.(ALVARES et al,2008)

Na Figura 16 está descrito o mecanismo de ação da micro-ondas em 1 os dipolos da molécula de água são alinhados com o campo magnético, em 2 após a retirada do campo, as moléculas voltam ao estado desordenado, como a frequência de um forno micro-ondas normalmente é de 2,45 GHz, quer dizer que o sinal do campo se modifica $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, ocorrendo um pronto aquecimento destas moléculas (SANSEVERINO,2002).

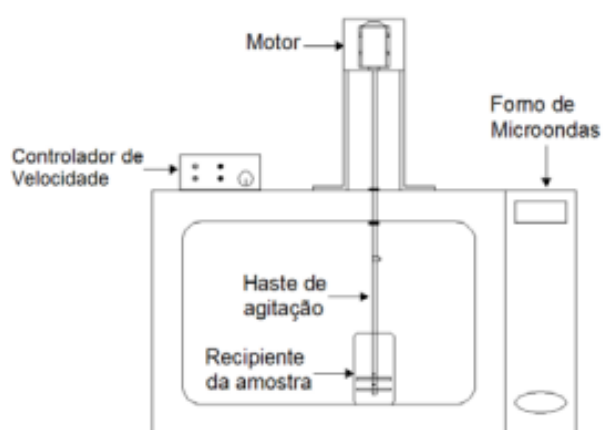
Figura 16- Representação das moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico



Fonte (SANSEVERINO 2002)

Muitos estudos utilizam a radiação micro-ondas. Na área de polímeros, Hirayana e Saron (2012) adaptaram um forno de micro-ondas doméstico conforme Figura 17, para realizar a desvulcanização da borracha estireno butadieno(SBR), usando a radiação de micro-ondas para o aquecimento rápido da borracha e a quebra das ligações S-S e C-S.

Figura 17- Desenho esquemático do sistema de desvulcanização em batelada em micro-ondas



Fonte:(HIRAYANA E SARON 2012)

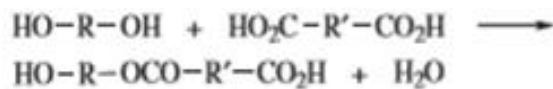
Dworakowska et. al (2012) usaram irradiação de micro-ondas para a obtenção de polióis a partir de óleo vegetal de Colza, como um substituto para polióis a base de petroquímicos para a formulação de poliuretanas flexíveis, observando que as espumas de PU sintetizadas a partir deste poliól possuem boas propriedades mecânicas e um maior número de células com dimensões menores

Segundo Singla et. al, 2012 o uso da irradiação de micro-ondas é um método bem conhecido para o aquecimento e secagem de materiais, porém encontra-se poucos relatos na síntese de PLA utilizando a irradiação de micro-ondas. Em seu estudo utilizou um forno de micro-ondas de 2,45 GHz sintetizando o polímero em frascos selados em vácuo, observando um a formação do lactideo por ROP, reduzindo o tempo de reação que normalmente leva cerca de 6 horas, para 20 minutos, obtendo um polímero de massa molar da ordem de 11.000 g/mol.

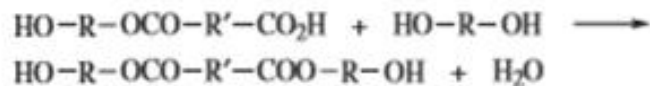
3.5 CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DO PLA

De acordo com Odian(2004),a cinética de polimerização é de interesse sob dois pontos de vista, a síntese de polímeros de alta massa molar requer um conhecimento da cinética da reação de polimerização. Existem diferenças significativas entre polimerização por etapas e em cadeia. A polimerização por etapas procede de um aumento relativamente lento na massa molar. Considerando por exemplo a síntese de um poliéster à partir de um diol e um diácido como no caso do PLA. O primeiro passo é a reação dos monômeros diol e diácido para formar um dímero, após o dímero pode reagir com o diol e o diácido formando um trímero, os dímeros podem reagir entre si formando o tetrâmero. Os trímeros seguem reagindo entre si e com os monômeros e dímeros, conforme exemplo da Figura 18.

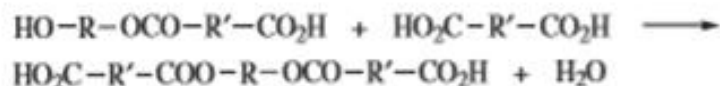
Figura 18- Síntese de um poliéster



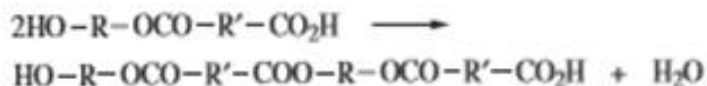
O dímero forma então um trímero por reação com o monômero diol



e também com monomero diácido



Dimeros reagem entre si formando tetrameros



Fonte:(adaptado ODIAN,2004)

Os tetrâmeros, trímeros seguem reagindo entre si e com os monômeros e dímeros, A taxa de uma etapa de polimerização é, portanto, a soma das taxas de reação entre moléculas de vários tamanhos .Nas reações de poliesterificação, a água

é retirada continuamente do meio reacional, a equação cinética é de terceira ordem de acordo com a equação 1 (ODIAN, 2004;FLORY 1953).As equações apresentadas a seguir seguem a teoria de FLORY.

$$\frac{dC_{COOH}}{dt} = kC_{COOH}^2 C_{OH} \quad (1)$$

Onde C_{COOH} representa a concentração de grupos ácidos e C_{OH} representa a concentração do grupo álcool, no caso da reação de formação do PLA o ácido láctico sendo uma molécula bifuncional, no processo de policondensação a equação 1 pode ser descrita conforme a equação 2.

$$\frac{dC}{dt} = kC^3 \quad (2)$$

Integrando-se a equação 2 considerando a extensão da reação como

$p = (C_0 - C)/C_0$ temos a equação (3) para sistemas auto catalisados e equação (4) para sistemas com catálise ácida.

Onde:

p : avanço da reação

C :Concentração do Polímero

C_0 : Concentração inicial

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2C_0kt + \frac{1}{(1-p_0)^2} \quad (3)$$

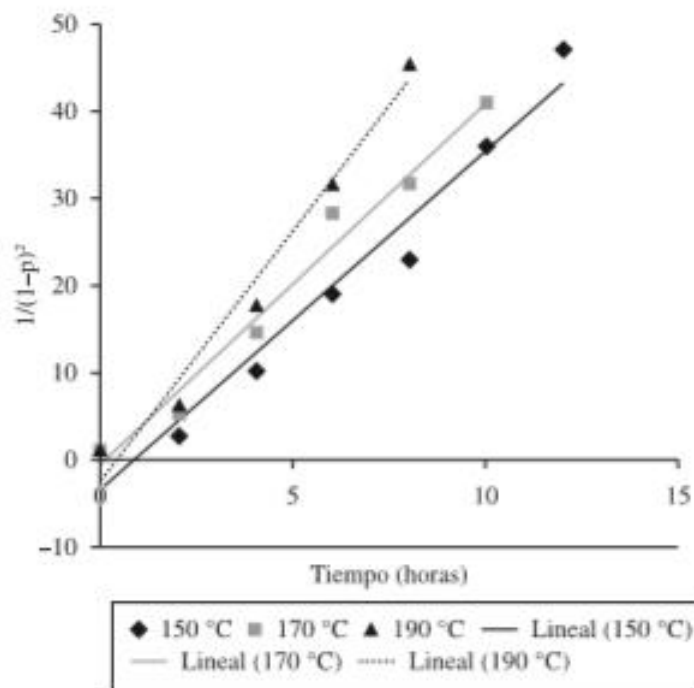
$$\frac{1}{(1-p)} = C_0k't + \frac{1}{(1-p_0)} \quad (4)$$

Onde:

k : Constante cinética

Representando a dependência de x por y observa-se uma reta, indicando que ambas as grandezas são diretamente proporcionais entre si, ajustando-se a curva a uma reta, é possível estimar a constante de velocidade k, através da equação da reta. Na Figura 19 tem-se a curva cinética de terceira ordem na policondensação do ácido (DL Lático) em diversas condições de aquecimento(MAZO et al, 2011,).

Figura 19- Cinética de reação de terceira ordem de policondensação de ácido(D-L Lático)



Fonte: (MAZO et al,2011)

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

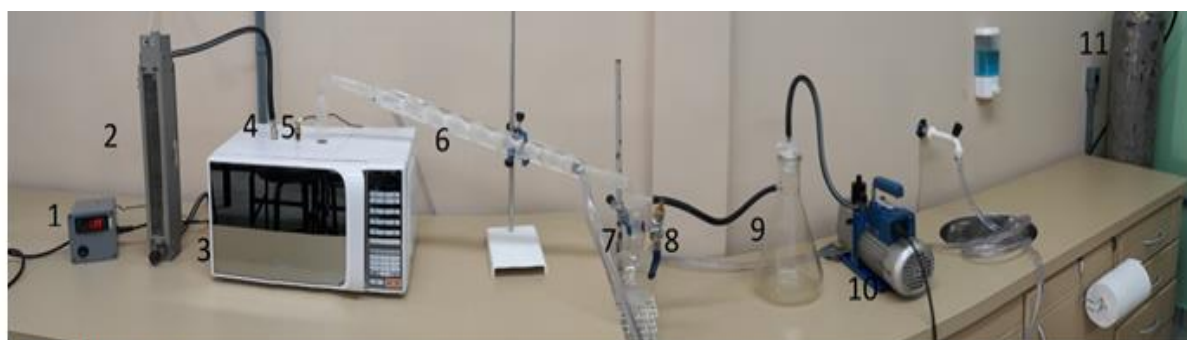
Na Tabela 1 são apresentados os reagentes utilizados para a síntese e purificação do PLA, nas diversas condições testadas.

Tabela 1- Lista de reagentes

Reagente	Fabricante	Pureza
Ácido L-lático	Synth	85%-90%
Estereato de Magnésio	Quimisul	-
Glicerina	Dinamica	-
Cloreto de Magnésio	Synth	-
Cloreto de Estanho	Dinamica	-
Álcool Etilico	Dinamica	-
Ácido Fosfórico	Dinamica	-
Clorofórmio	Synth	-
Nitrogênio	Air Liquide	-

O PLA foi sintetizado adaptando-se um forno de micro-ondas doméstico, que foi montado conforme as Figuras 20 e 21.

Figura 20- Sistema para a síntese de PLA (Externo)



1-Controlador de Temperatura
2-Medidor e Controlador de Vazão de Gás Inerte
3-Forno de Micro-ondas
4-Entrada de Gás Inerte

5-Entrada Termopar
6-Condensador
7-Balão 2 Bocas
8-Válvula Reguladora de Pressão

9-Trape
10-Bomba de Vácuo
11-Cilindro de Gás Inerte

Figura 21- Sistema para síntese de PLA (Interior do sistema de microondas)



1- Entrada Gás Inerte

2- Termopar

3- Saída Vapor

4.2 PURIFICAÇÃO

O processo de purificação consiste em dissolver o PLA obtido em clorofórmio, seguido de precipitação em etanol no volume de 5:1 de etanol: clorofórmio, filtração e evaporação dos solventes utilizando-se o próprio reator em micro-ondas sob pressão reduzida Figura 22.

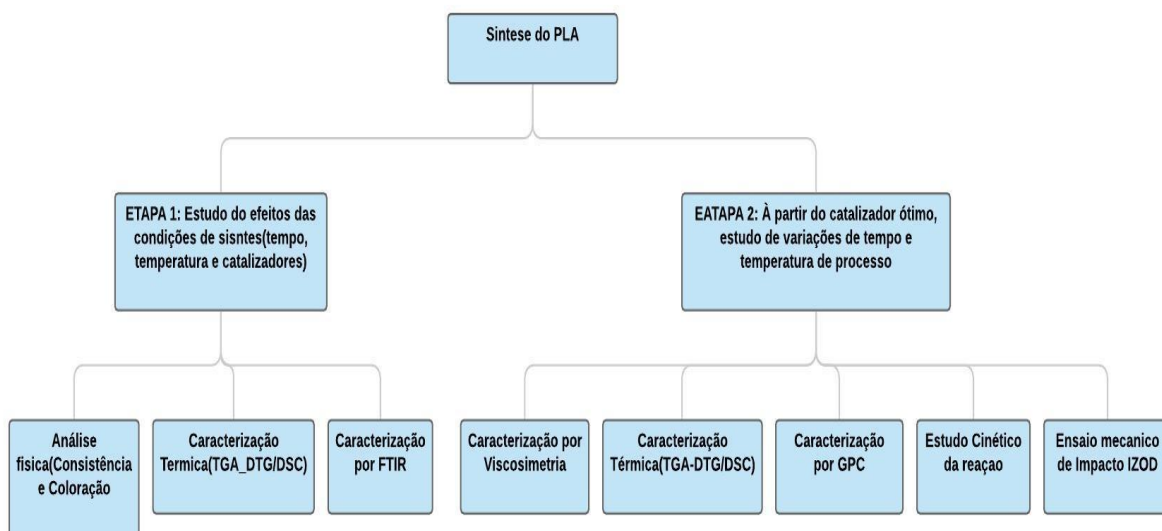
Figura 22-Sistema de remoção do solvente



4.3 METODOLOGIA

A pesquisa foi dividida em duas etapas, na primeira etapa a proposta era encontrar os melhores parâmetros para a síntese do material e na segunda etapa a proposta era estudar novos parâmetros a partir da melhor condição obtida na primeira etapa e caracterizar o material. Na Figura 23 é apresentado o fluxo da pesquisa.

Figura 23- Fluxograma da metodologia utilizada



4.4 ETAPA 1: OTIMIZAÇÃO DO TEMPO, FAIXA DE TEMPERATURA E CATALISADOR ÓTIMO

Na primeira etapa do estudo, foram testadas diversas condições de temperatura, tempo de reação e catalisadores, as reações foram conduzidas em atmosfera inerte e baixa pressão. Devido a natureza do aquecimento por micro-ondas o controle de temperatura em um único ponto é muito difícil, por isto para este estudo foi utilizado faixas de temperatura, foi utilizado 200 mL de ácido láctico e 1% m/v de catalisadores. Na Tabela 2 está descrito as condições testadas.

Tabela 2- Condições de síntese do PLA da primeira etapa.

Condição	Catalisador / Co-catalisador	Tempo de Reação (h)	Faixa de Temperatura (°C)
1	Estereato de Magnésio	2	130-140
2	Estereato de Magnésio	4	130-140
3	MgCl ₂ /H ₃ PO ₄	4	130-140
4	SnCl ₂ /H ₃ PO ₄	4	170-180
5	SnCl ₂ /H ₃ PO ₄	2	130-140
6	SnCl ₂ /H ₃ PO ₄	4	150-160
7	SnCl ₂ /H ₃ PO ₄	4	150-160

*Observação: Na condição 7 não houve injeção de gás inerte N₂

4.5 ETAPA 2: INFLUENCIA DE TEMPO DE REAÇÃO ,TEMPERATURA E LIMPEZA DO SISTEMA

Nesta etapa do estudo partiu-se da condição que apresentou o catalisador/co-catalisador e faixa de temperatura ótimas obtidos na etapa 1, mudando alguns parâmetros do processo conforme Tabela 3.

Tabela 3- Condições de sínteses avaliadas da segunda etapa

Condição	Tempo de Reação (h)	Temperatura (°C)
2.1	4	150-160
2.2*	4	150-160
2.3	2	230-240
2.4	4	160-170

*Observação: Na condição 2 não foi realizado a limpeza do condensador

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO PLA

Neste capítulo está descrito as técnicas de caracterização utilizadas na pesquisa. As técnicas foram realizadas visando a comprovação da obtenção do produto desejado, bem como suas características, como estrutura, propriedades térmicas, massa molar e propriedades mecânicas.

4.6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA(TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é definida como um processo contínuo no qual é medido a variação da perda de massa da amostra, em função o aumento da temperatura, o resultado da análise, é mostrado sob a forma de um gráfico, (LUCAS et al, 2001).

As análises foram conduzidas no analisador termogravimétrico da TA instruments, modelo Q50. Foram utilizados como parâmetros uma rampa de aquecimento a partir de 30°C até a temperatura de 940°C, conduzidos sob atmosfera inerte de N₂, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, com amostras iniciais de 5,5mg +/- 1mg.

4.6.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL POR VARREDURA(DSC).

Através da análise DSC, foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de Cristalização (T_c), e a temperatura de fusão (T_m). Ainda pode-se calcular o percentual de cristalização através da Equação 4,(LUCAS et al, 2001). O valor da entalpia de fusão do PLA 100% cristalino é de 93,7 J/g (AURAS,2010).

$$\% \text{ de Cristalinidade} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f \text{ 100\% Cristalino}} \times 100 \quad (4)$$

onde: ΔH_f – entalpia de fusão da amostra

$\Delta H_f \text{ 100\% Cristalino}$ - entalpia de fusão da amostra 100% cristalina

As análises foram feitas em um calorímetro diferencial de varredura da TA instruments modelo Q20, à partir da temperatura de 25°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.6.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRA VERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR-ATR)

Para a determinação da estrutura química, as amostras foram submetidas a análise de espectrometria por infravermelho por transformadas de Fourier. O equipamento utilizado para as análises foi o Esctrofotometro da Perkin Elmer versão 10.03.06 disponibilizados pelo IFRS (Instituto Federal do Rio Grande do Sul) de Farroupilha, para a análise foram realizadas 32 varreduras.

4.6.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

A cromatografia de permeação em gel(GPC) é uma técnica relativamente rápida e segura para a determinação da distribuição de massa molar, a massa molar média(Mn), e a molar ponderal(Mw).(MOREIRA et al, 2004, JANHO, 2005). O equipamento utilizado foi o Cromatógrafo de exclusão de tamanho Viscotek, constituído de um módulo de GPCmax VE-2001 (bomba, desgaseificador e auto-sampler) e sistema de multi-detectores TDA-302 (UV, RI, viscosímetro e a dispersão de luz). O sistema operou com o solvente em tetraidrofurano (THF).

4.6.5 VISCOSIMETRIA

O ensaio consiste em encontrar a massa molar viscosimétrica a partir da viscosidade intrínseca do material, Neste ensaio utilizou um viscosímetro capilar do tipo Cannon-Fenske número 100 conforme Figura 24 e equipamento de Banho para viscosímetro SOLAB-SL 159 conforme Figura 25.

Figura 24- Viscosímetro capilar do tipo Cannon-Fenske



Figura 25- Banho para viscosímetro SOLAB-SL 159



A viscosidade intrínseca está relacionado com a massa molecular viscosimétrica através da Equação (5) conhecida como equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada, (LUCAS, 2011), o valor das constantes **K** é de $2,21 \times 10^{-4}$ dL/g e **a** de 0,77 para 25°C (GARLOTTA ,2001)

$$[\eta] = KMv^a \quad (5)$$

Onde:

$[\eta]$ – viscosidade intrínseca

K e a- Constantes

Mv- Massa molar viscosimétrica

Para o ensaio se baseou na norma **ASTM D 2857-93** . onde se é plotado a viscosidade inerente vs a concentração do polímero e por meio de extrapolação gráfica é determinado a viscosidade intrínseca. Para a determinação da viscosidade inerente mergulhou-se o viscosímetro em banho de óleo até atingir a temperatura determinada pela literatura e medido os tempos de escoamento entre os meniscos para cada concentração iniciando pelo solvente puro, cada medição de tempo foi realizada 5 vezes e determinado a média.

Após a determinação dos tempos foram determinados a viscosidade relativa equação (5) e em seguida a viscosidade inerente equação (6), as viscosidade inerentes foram encontradas por extrapolação gráfica conforme equação (7). (LUCAS, 2011; Da SILVA, 2009; NASCIMENTO FILHO, MELO FILHO, 2016 ; SILVESTRINI, SANTANA, 2020).

$$\eta_{rel} = \frac{t_0}{t} \quad (6)$$

$$\eta_{Iner} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C} \quad (7)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln(\eta_{rel})}{C} \quad (8)$$

Onde:

η_{rel} -Viscosidade Relativa

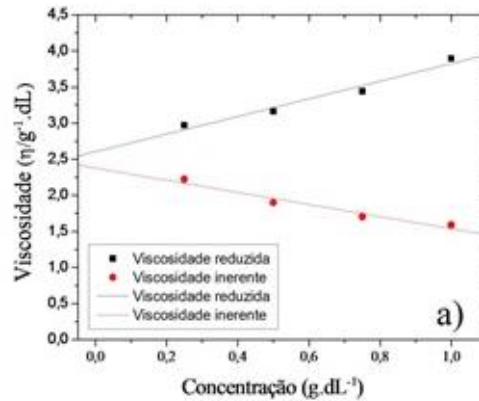
t_0 – tempo de escoamento do solvente

t- tempo de escoamento da solução

C- Concentração

Na Figura 26 temos as curvas típicas das viscosidades inerentes e reduzidas vs a concentração, a viscosidade inerente é onde as curvas cortam o eixo x, para o estudo plotou-se a a viscosidade inerente vs o tempo.

Figura 26- Viscosidades reduzidas e inerentes vs tempo



Fonte: Oliveira et. al 2014

4.7.6 IMPACTO IZOD

O ensaio de Impacto IZOD foi realizado em um equipamento Zwick 5102 com martelo de 1 J Figura 27.

Figura 27- Equipamento de Impacto IZOD Zwick 5102



O ensaio foi realizado sem entalhe devido a fragilidade do material e foi baseado na norma ASTM D256. Este ensaio foi elaborado para verificar a

capacidade do material de absorver e dissipar a energia resultante de um martelo sobre o corpo de prova. Para este ensaio, foram elaborados 5 corpos de provas com as dimensões de 60mm de comprimento, 13mm de largura e 4,5mm de espessura conforme Figura 28.

Figura 28- Corpos de prova para ensaio de impacto



Este ensaio forneceu informações sobre o comportamento do material para absorver e dissipar energia de impacto, sendo que comportamento se refere a sua tenacidade. No resultado analisando a energia absorvida pelo material até a fratura pode-se caracterizar o seu comportamento dúctil-frágil.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na pesquisa da síntese do poliácido láctico (PLA) via micro-ondas, desde a escolha do catalisador, diferentes condições de síntese, e a caracterização do PLA obtido. O trabalho foi dividido em duas etapas, na primeira etapa foi estudado a influência de diversas condições de síntese como tempo de reação, temperatura e tipo de catalisador, na segunda etapa à partir da melhor condição obtida na primeira etapa foram analisados outras condições de processo e feito as caracterizações térmicas, determinação das massas molares viscosimétricas e por cromatografia, estudo cinético do material na condição que apresentou maior massa molar, caracterização por infravermelho(FTIR) , ensaios mecânicos de impacto Izod.

5.1 ETAPA 1 : DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CATALISADOR, TEMPOS DE REAÇÃO E TEMPERATURA

Neste capítulo foram analisados os materiais obtidos nas condições testadas. Foi realizada uma análise física dos produtos obtidos para se determinar a melhor condição de síntese. Foi realizado as análises térmicas de TGA/DTG e DSC dos materiais que apresentaram melhores propriedades aparentes.

5.1.1 Condição 1

Na condição 1 foi utilizado o catalisador estereato de magnésio 1% na faixa de temperatura entre 130°C e 140°C, por 2 horas. Nestas condições observou-se a formação de um líquido viscoso amarelado, durante este período, é provável que tenha ocorrido apenas à retirada da água residual do ácido láctico e a formação de oligômeros de baixa massa molar. Na Figura 29 é mostrada imagem do material formado.

O catalisador a base de magnésio utilizados nas condições 1 e 2 foi escolhido com base no trabalho de Rodrigues et al(2012), que estudou a cinética da síntese de PLA com o uso de estereato de magnésio em substituição aos catalisadores a base de estanho, segundo Almeida(2016), iniciadores catiônicos e aniônicos possuem reatividade e são suscetíveis à racemização, transterificação e formação

de impurezas, com a finalidade de solucionar estes problemas, a produção comercial adota catalisadores atóxicos menos reativos como carboxilatos metálicos, óxidos, e alcóxidos, podendo-se citar o estearato de magnésio, que por ser totalmente solúvel em ácido láctico promove uma catálise homogênea.

Figura 29- Material formado na condição 1



5.1.2 Condição 2

Na condição 2 foi similar a condição 1 porém com um maior tempo (4 horas), nesta condição, observou-se a formação de uma massa viscosa amarelada, fato que pode indicar a provável formação de oligômeros de massa molar um pouco maior do que a condição 1. Porém a condição física do material formado ainda não foi o desejável. Como pode ser observado na Figura 30 o material formado apresenta um aspecto grumoso, Rodrigues et. al(2012) conseguiram um material de massa molar numérica da ordem de 15300 g/mol durante 4 horas de reação, o que não foi possível reproduzir no reator de micro-ondas, pois o material apresentado sequer está no estado sólido, indicando um produto com baixa massa molar.

Figura 30- Material formado na condição 2

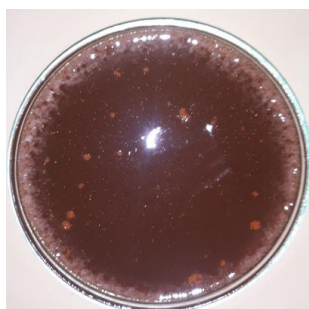


5.1.3 Condição 3

Na condição 3 foi similar a condição 2 porém foi utilizado o catalisador cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e co-catalisador ácido fosfórico (H_3PO_4), pois segundo Moon et al (2001), uma maneira de se promover a poli condensação é ativando a reação desidratante e desativar a formação do lactideo. Os catalisadores Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$) e Cloreto de estanho ($SnCl_2$) quando em solução aquosa formam ácidos de Lewis que contribuem para a formação da rota de condensação direta evitando a formação do lactideo. O co-catalisado ácido fosfórico foi selecionado pois o próton ácido do pode funcionar como um ligante do sitio catalítico e como o ácido protônico não está envolvido diretamente na esterificação, ele tem o papel de preencher os locais de coordenação abertos pelo catalisador para impedindo reações laterais (WANG et al,2006).

Nesta condição de síntese foi verificado a formação de uma massa viscosa de coloração marrom escuro, indicando a formação de oligômeros de baixa massa molar. como mostrada na Figura 31 é mostrada a imagem do material obtido.

Figura 31- Material formado na Condição 3



5.1.4 Condição 4

A partir de esta condição de síntese do PLA, a escolha dos catalisadores foi baseada no estudo de Oliveira et al (2017). Na condição 4 foi baseado na condição 3, porém foi mudado o tipo de catalisador (1% de catalisador Cloreto de estanho, $SnCl_2$) e elevou-se a faixa de temperatura entre $170^{\circ}C$ e $180^{\circ}C$. Nesta condição

também foi observado a formação de uma massa escura viscosa, indicando que houve degradação térmica intensa do material formado provavelmente pela alta temperatura e maior tempo de reação. Na Figura 32 está mostrada a imagem do material formado.

Figura 32- Material formado na condição 4



5.1.5 Condição 5

Na condição 5 foi baseado a condição 4, porém foi reduzido o tempo para 2 horas e a temperatura entre 130°C e 140°C. Nesta condição se formou uma massa viscosa de coloração branca, o que indica a formação de oligômeros de baixa massa molecular. Na Figura 33 está mostrada a imagem do material obtido.

Figura 33- Material formado na condição 5



5.1.6 Condição 6

Na condição 6 foi utilizado como base a condição anterior (5) porém foi aumentado o tempo de síntese (4 horas) e temperaturas de 150°-160°C. Nesta condição se formou um material sólido e rígido de coloração marrom claro, o que pode indicar a formação material polimérico, pois o PLA é um material duro e frágil. Na Figura 34 é mostrada fotografia do material formado.

Figura 34- Material formado na condição 6



De acordo a análise física (consistência e coloração) de todas as seis sínteses realizadas, a condição 6, foi a que apresentou com consistência mais viscosa, característica diretamente relacionada de um aumento da massa molar. A cor marrom clara pode indicar um princípio de degradação do material ou oxidação que pode ser causado pela vedação irregular do sistema. Devido ao aumento elevado da consistência viscosa até resultar em um sólido rígido, considerou-se a condição 6 como a ótima.

5.1.7 Condição 7

A condição 7 foi utilizado os mesmos parâmetros da condição 6, porém não se utilizou a injeção de gás inerte durante o processo, o material formado foi uma massa sólida pegajosa, o que pode indicar a formação de material polimérico de baixa molar. Este resultado pode ser explicado pelo fato do gás inerte ter um duplo papel no processo, servir como atmosfera inerte e também como gás de arraste da água formada durante a reação, como a reação de síntese do PLA é uma reação

reversível, quando a água não é retirada eficazmente do meio, ela acaba retornando aos reagentes e desfazendo as ligações poliméricas.

Na Figura 35 é apresentado uma imagem do produto obtido nesta condição. A reação de polimerização do PLA é uma reação reversível, o gás inerte de acordo com Almeida (2016) favorece a reação no sentido dos produtos, o estudo desta condição foi no sentido de comprovar a importância do uso do gás durante a síntese.

Figura 35- Material Formado na condição 7



5.1.8 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS DOS MATERIAIS OBTIDOS NA PRIMEIRA ETAPA

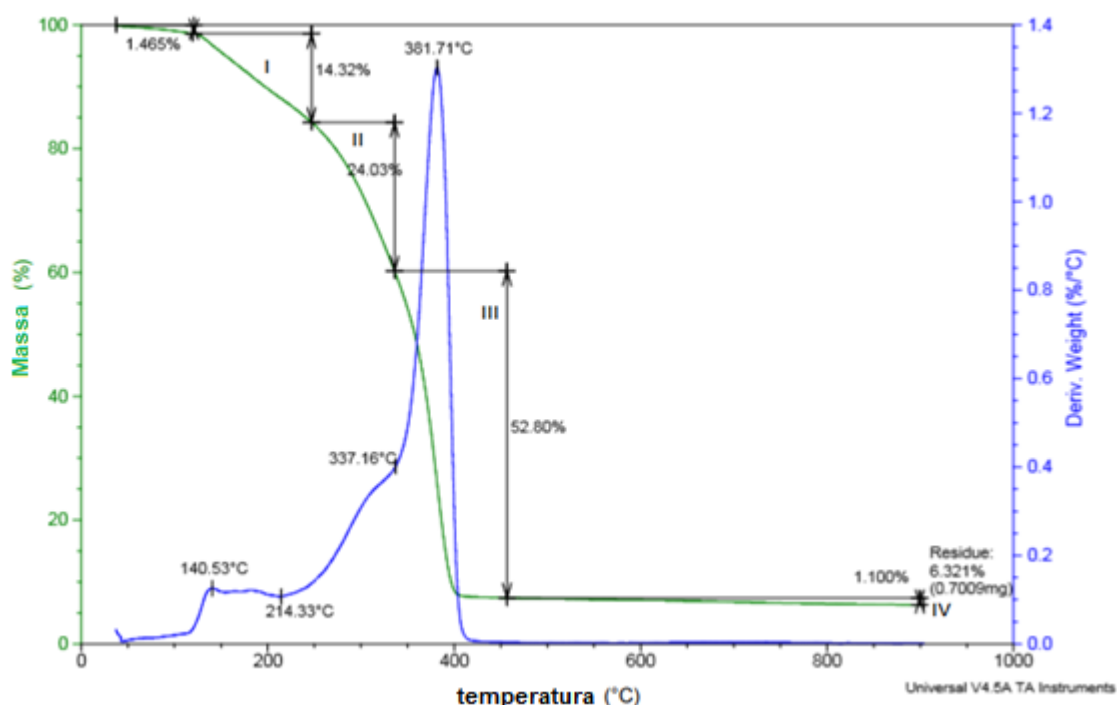
De acordo a análise física (consistência e coloração) de todas as sete sínteses realizadas, a condição 6, foi a condição a que apresentou maior consistência viscosa, o que é característico de um aumento da massa molar, devido ao aumento elevado da viscosidade até resultar em um sólido rígido. Portanto, considerou-se a condição 6 como a ótima.

Para a avaliação da estabilidade térmica e composição do material sintetizado da condição 6, a amostra foi caracterizada pelas análises térmicas de termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varrido (DSC), respectivamente.

Na Figura 36 mostra-se as curvas térmicas de TGA e DTG da amostra da condição 6, onde verifica-se na curva TGA três eventos de decomposição. Os dois primeiros eventos de menor intensidade, mais bem visualizado nas curvas de DTG, na forma de ombros de curva, que poderiam ser relacionados as moléculas de menor

massa molar, tais como monómero residual não reagido (ácido láctico) e a oligômeros, assim como solventes residual (clorofórmio e álcool etílico) usado na purificação do polímero sintetizado. O terceiro evento de decomposição corresponde ao polímero, cuja temperatura do pico da curva DTG onde a cinética de decomposição máxima é 382 °C, característica do PLA , Chen et al (2003) encontrou a temperatura de pico de degradação de 329,8°C e Janho (2005), este valor pode variar de acordo com a massa molar do polímero.

Figura 36- Curvas de TGA e DTG da amostra de PLA da amostra da condição 6.



Na Tabela 4 está descrito um resumo das perdas de massa e temperaturas dos ombros e picos dos estágios de decomposição obtidos pelas curvas de TGA e DTG. O teor de cinzas é relacionado ao catalisador usado.

Tabela 4- Resultados obtidos da curva de TGA e DTG dos estágios de decomposição para a amostra da condição 6 da etapa 1

Estágios	Perda de massa (%)	Temperatura do pico (°C)
I	15,8	140
II	24,0	300
III	52,8	381
Cinzas	6,4	-

Na Figura 37 mostra-se a curva térmica da análise de DSC da amostra da condição 6. Na curva do primeiro aquecimento na Figura 37 observa-se eventos de primeira ordem correspondentes a cristalização e fusão do polímero, cujas temperaturas dos picos correspondentes de 128 °C e 168 °C. Porém como as curvas do primeiro aquecimento estão influenciados pelo histórico térmico da purificação, na Figura 38 é mostrado a curva de DSC do segundo aquecimento da amostra, onde é possível verificar deslocamentos de linha de base em 46,6 °C que corresponderia a Tg do polímero e um pico endotérmico correspondente a temperatura de fusão do polímero em 162 °C de acordo com Auras et al., (2004) os valores típicos de Tg é na faixa entre 50 e 80°C e a temperatura de fusão entre 130 e 180°C .

Figura 37- Curva térmica de DSC da amostra da condição 6 do primeiro aquecimento

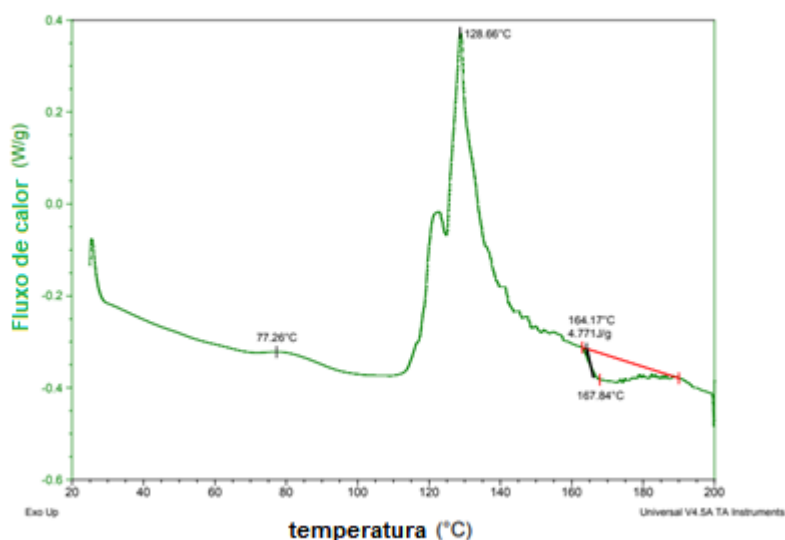
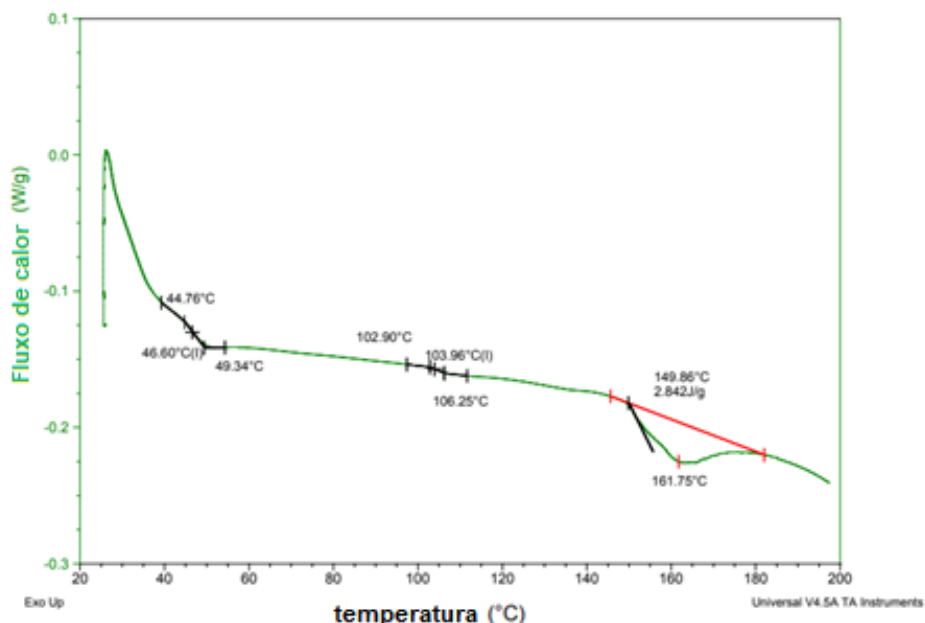


Figura 38- Curva térmica de DSC da amostra da condição 6 do segundo aquecimento



Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos (Temperatura de Fusão Tf; Temperatura de transição vítrea, Tg; Temperatura de cristalização a frio, Tc; Entalpia de Fusão, ΔH_f ; e grau de cristalinidade, Xc) das curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento da amostra da condição 6.

Tabela 5- Resultados das curvas de DSC para o 1º e 2º Aquecimento para a amostra da condição 6

Aquecimento	Tg (°C)	Tc (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
1º	-	129	168	4,77	5,09
2º	46,6	-	162	2,84	3,13

Podemos observar na Tabela 5, que o PLA obtido possui uma temperatura de transição vítrea Tg de 46,6 ° C, Pereira et al(2014), encontrou os valores de Tg de 60 e 65°C e Temperatura de fusão na faixa entre 150°C e 160°C, para o PLA comercial Ingeo 2002D da Cargill Dow.

Também foi realizado termogramas para a condição 7 , onde pode-se observar na curva de DSC da Figura 39 a ausência dos picos referentes aos pontos de fusão

do PLA, e pode-se observar na figura no ponto numerado 1 como sendo o ponto de Tg e o ponto 2 que representa a evaporação dos monômeros e oligômeros. Na Figura 40 são apresentadas as curvas de TGA-DTG da condição 7. Nota-se no estágio uma perda de massa que pode ser de água residual e do próprio monômero que não reagiu, o estágio II pode ser referente a perda de massa dos oligômeros e no estágio III referente ao PLA .

Figura 39- Curvas térmicas de DSC da amostra da condição 7 obtido sem a utilização de gás Inerte

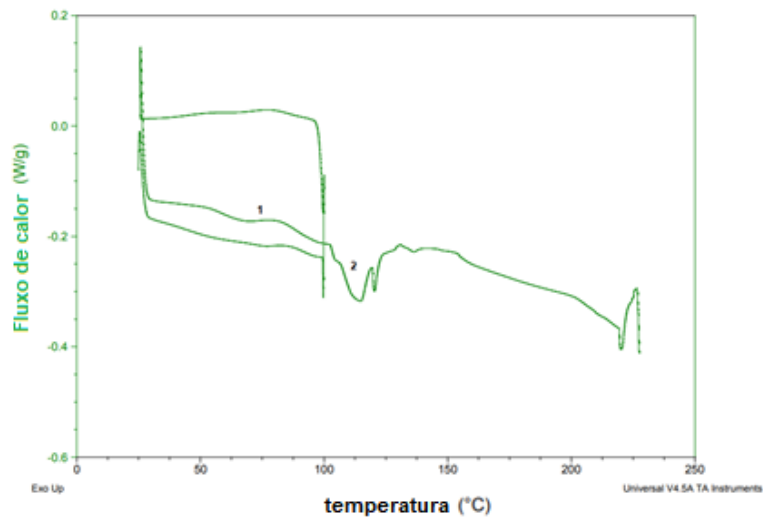
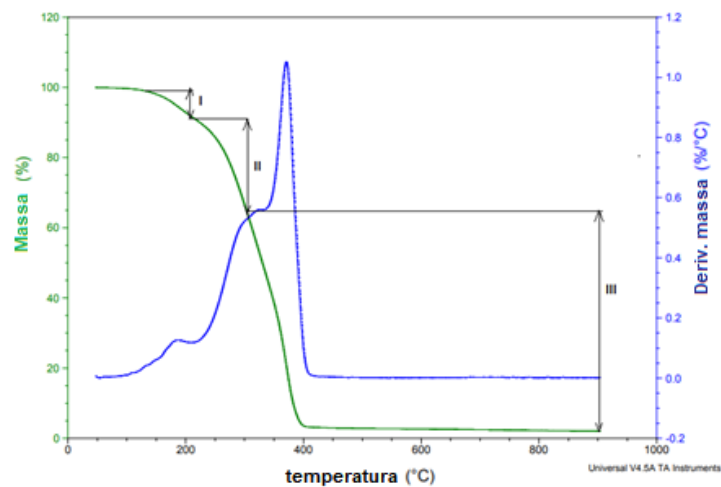


Figura 40- Curvas de TGA e DTG da amostra da condição 7 obtido sem a utilização de gás Inerte



Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos da análise de TGA especificando de cada estágio de decomposição da amostra da condição 7 da etapa 1.

Tabela 6- Resultados obtidos das curvas de TGA e DTG dos estágios de decomposição para a condição 7 da etapa 1

Estágios	Perda de Massa (%)	Temperatura pico (°C)
I	12,5	150
II	24,5	205
III	60	300
Cinzas	3	-

No estudo de Lopes et al (2014), os autores concluíram de que a atmosfera inerte é favorável para a ocorrência da reação de polimerização, segundo AURAS (2010) a reação de polimerização é reversível ou seja a água formada nos produtos reage novamente voltando para os reagentes, quando está água não é retirada do processo, o gás inerte tem dois propósitos evitar que o oxigênio contido na atmosfera oxide o produto formado, e também tem a finalidade de servir como gás de arraste, que em conjunto com a baixa pressão retiram a água assim que formada, favorecendo a reação na direção dos produtos.

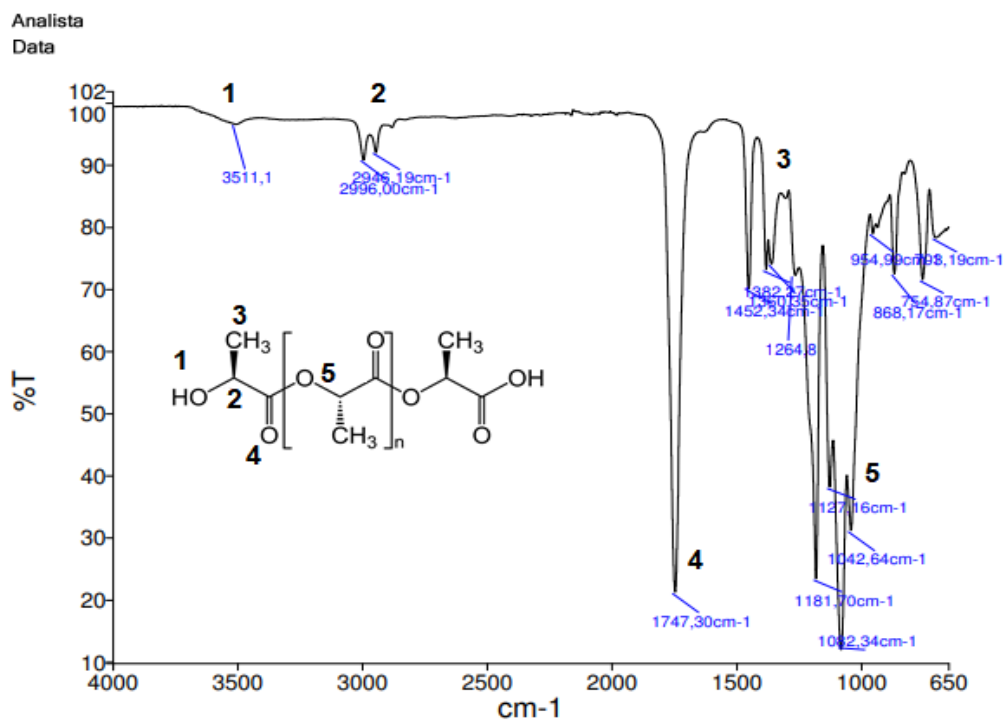
5.1.9 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR

Na Figura 41 é apresentado o espectro de infravermelho realizado em amostra sintetizado sob os parâmetros da condição 6. Conforme Singh et al(2018) no pico representado pelo número 1 na banda de $3511,1\text{cm}^{-1}$ corresponde ao grupo funcional hidroxila, os pico representados pelo número 2 na banda 2945cm^{-1} correspondem ao grupo funcional C-H alifáticos, as bandas na ordem de 1400cm^{-1} representados pelo número 3 correspondem ao estiramento causado pelo grupo metila (CH_3).

A banda representada pelo número 4 de 1748cm^{-1} corresponde ao grupo funcional carbonila do éster, por fim as bandas representadas pelo número 5, na banda de 1082cm^{-1} pode ser atribuídos a ligação C-O de alongamento em ésteres e

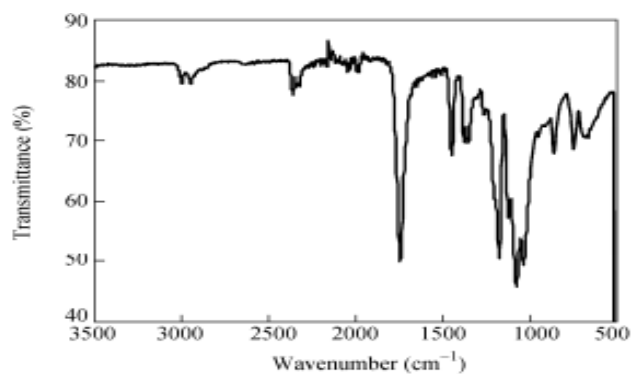
os demais picos na banda de 868 cm^{-1} pode ser atribuído ao PLA amorpho e a banda de absorção de 755 cm^{-1} a fase cristalina do PLA.

Figura 41- Espectro FTIR da amostra da condição 6.



Na Figura 42 temos o espectro típico de um PLA sintetizado com catalisador SnCl_2 e anidrido maleico de acordo com Zhang et al (2008) , pode-se observar a similaridade dos dois espectros, comprovando a formação de PLA

Figura 42- Espectro típico de FITIR de PLA obtido com catalisador SnCl_2 e anidrido maleico
Fonte:(Zhang et al 2008)



5.2- ETAPA 2: INFLUÊNCIA DE TEMPO DE REAÇÃO, TEMPERATURA E LIMPEZA DO SISTEMA

Nesta etapa do estudo partiu-se da condição 6, que apresentou melhores propriedades vistas na etapa anterior, mantendo-se a relação ótima catalisador/co-catalisador, mudando-se tempos e temperaturas. Foram analisadas 4 novas condições para aprimorar os parâmetros de tempo e temperatura de reação, onde foram analisadas as propriedades térmicas, a medição de massa molar viscosimétrica, análise de GPC, estudo cinético da reação e ensaio de impacto IZOD.

5.2.1 Determinação da massa molar viscosimétrica

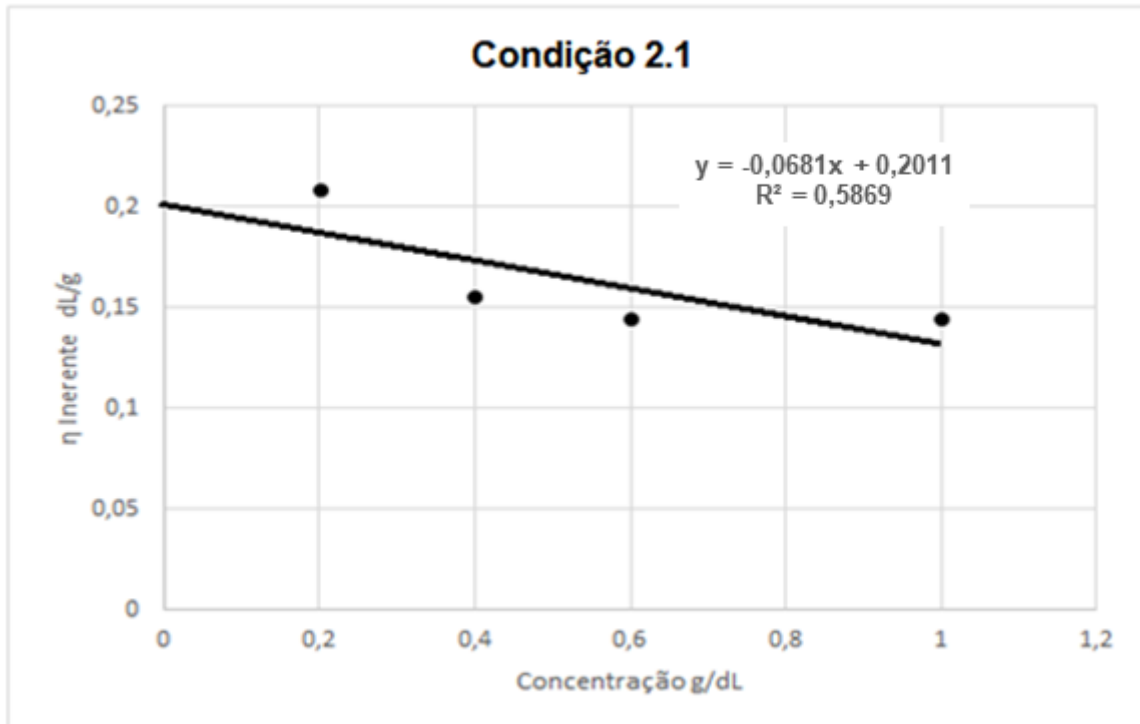
Para cada condição foi determinado as viscosidades relativas e inerentes para cada dissolução, cada medida de tempo foi repetida 5 vezes e feito a média na Tabela 7 temos os tempos médios de escoamento e as viscosidades relativas e inerentes referentes a condição 2.1.

Tabela 7- Resultados da análise viscosimétrica da amostra da condição 1

C(g/dL)	t(s)	η relativo	η Inerente dL/g
0	23,09	-	-
0,2	24,08	1,042	0,2086
0,4	24,58	1,064	0,1556
0,6	25,20	1,091	0,1453
1	26,70	1,156	0,1450

Plotando-se a viscosidade inerente vs a concentração foi determinada a viscosidade intrínseca, na Figura 43 é mostrado o gráfico da amostra da condição 2.1.

Figura 43- Curva de Viscosidade inerente x Concentração – da amostra da Condição 1



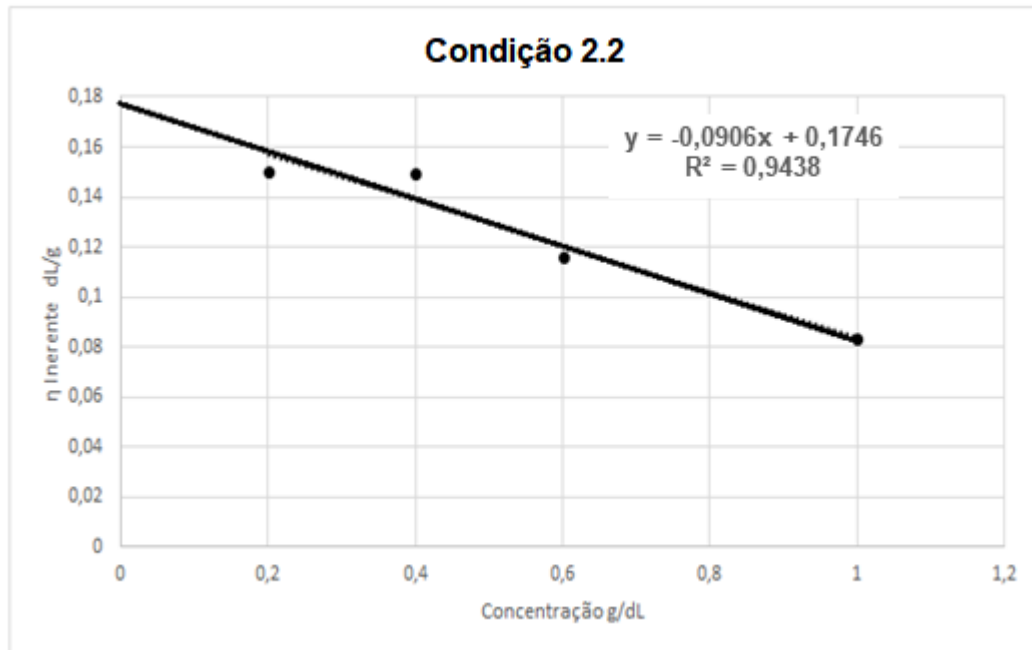
Na Tabela 8 são apresentados os valores de tempos médios de escoamento e as viscosidades relativas e inerentes obtidos para a condição 2.2.

Tabela 8- Resultados da análise viscosimétrica da amostra da condição 2

C(g/dL)	t(s)	η relativo	η Inerente dL/g
0	23,26	-	-
0,2	23,97	1,030	0,1503
0,4	24,69	1,061	0,1491
0,6	24,94	1,072	0,1162
1	25,28	1,086	0,0832

Na Figura 44 está apresentado o gráfico de viscosidade inerente vs concentração para a amostra da condição 2.2

Figura 44- Curva de Viscosidade inerente x Concentração da amostra da condição 2.2.



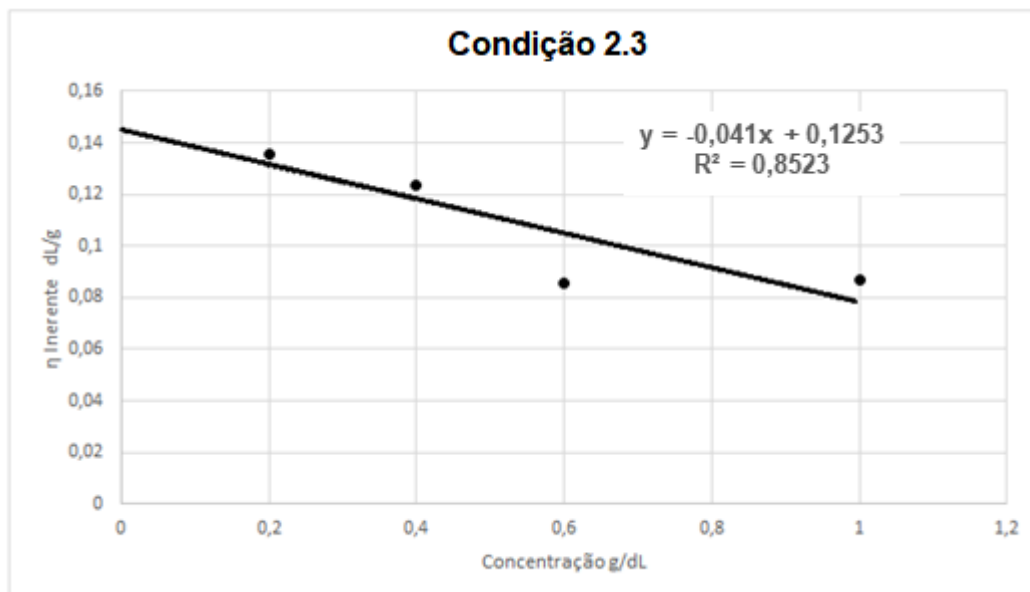
Na Tabela 9 são apresentados os valores de tempos médios de escoamento e as viscosidades relativas e inerentes obtidos para a amostra da condição 2.3.

Tabela 9- Resultados da análise viscosimétrica da amostra da condição 3

C(g/dL)	t(s)	η relativo	η Inerente dL/g
0	23,26	-	-
0,2	24,9	1,027	0,1357
0,4	24,44	1,05	0,1237
0,6	24,49	1,05	0,0858
1	25,37	1,09	0,0868

Na Figura 45 está apresentado o gráfico de viscosidade inerente vs concentração para da amostra da condição 2.3

Figura 45- Curva de Viscosidade inerente x Concentração da amostra da condição 2.3



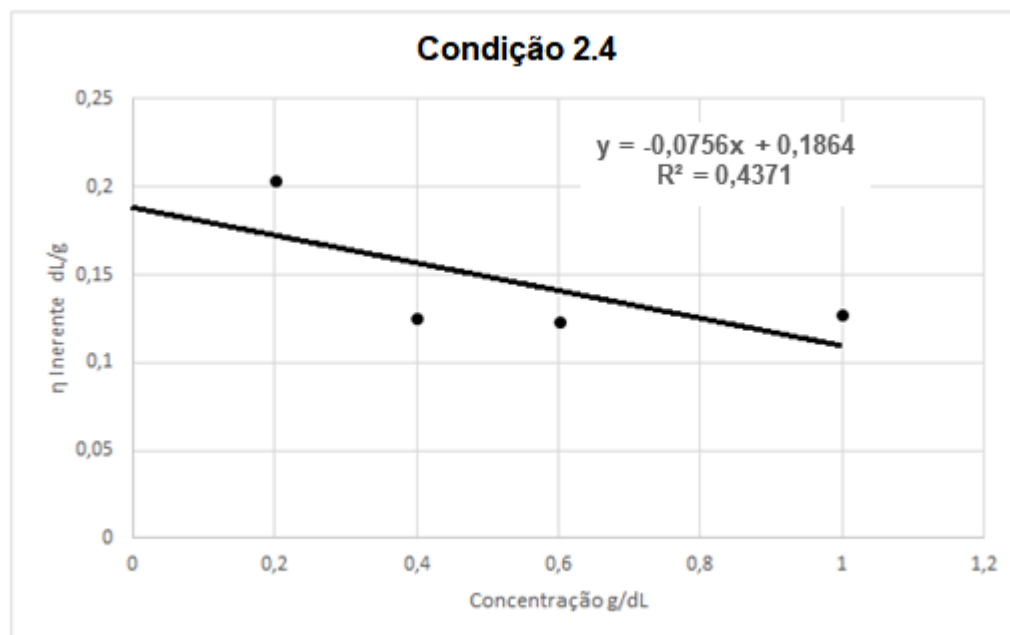
Na Tabela 10 são apresentados os valores de tempos médios de escoamento e as viscosidades relativas e inerentes obtidos para a amostra da condição 2.4.

Tabela 10- Resultados da análise viscosimétrica da amostra da condição 2.4

C(g/dL)	t(s)	η relativo	η Inerente dL/g
0	23,85	-	-
0,2	24,84	1,042	0,2033
0,4	25,075	1,051	0,1252
0,6	25,68	1,076	0,1232
1	27,09	1,135	0,1273

Na Figura 46 está apresentado o gráfico de viscosidade inerente vs concentração para a amostra da condição 2.4.

Figura 46- Curva de Viscosidade inerente x Concentração da amostra da condição 2.4



Na Tabela 11 está apresentado os valores encontrados para a viscosidade inerente e as massas molares viscosimétricas para as quatro amostras das condições testadas.

Tabela 11- Viscosidade intrínseca e Massa molar viscosimétrica das amostras 2.1 à 2.4

Amostra	$[\eta]$ dl/g	Mv, g/mol
2.1	0,201	6964
2.2	0,174	5771
2.3	0,1437	4501
2.4	0,1864	6311

A amostra da condição 2.1 foi a que apresentou a maior massa molar viscosimétrica média. Já na amostra da condição 2.2, embora tenha sido utilizado a mesma condição de temperatura e tempo de reação apresentou uma menor massa molar pois verificou-se um acúmulo de material no condensador devido ao arraste de

material durante o processo conforme Figura 47, o que pode ter influenciado na eficiência do reator na retirada de água do processo.

Figura 47- Condensador com acúmulo de material na condição 2.2



Assim como ocorreu na amostra da condição 7 do capítulo anterior onde se retirou o gás de arreste, na amostra da condição 2.2 do presente capítulo verificou-se que quando a água não é retirada eficazmente do sistema a mesma acaba desfavorecendo a reação na direção dos produtos.

Na amostra da condição 2.3 aumentou-se drasticamente a temperatura e diminuiu-se o tempo de reação, verificando-se a menor massa molar verificada das condições testadas. Já na amostra da condição 4 aumentando-se em 10°C a faixa de temperatura verificou-se a menor massa molar comparada com as demais, o que pode indicar é que nas condições com temperaturas mais elevadas o material começa a sofrer degradação térmica.

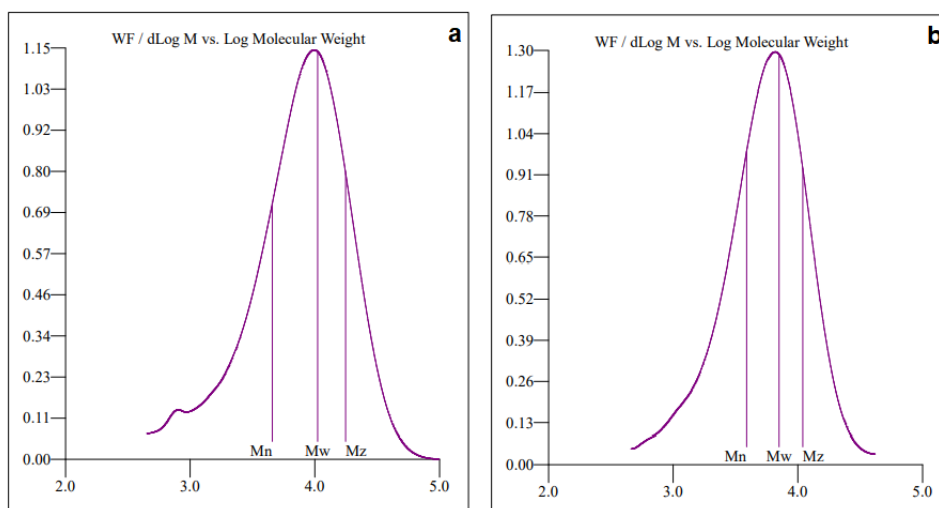
O estudo de Oliveira et al (2017), conduziu a reação em um reator de microondas marca CEM Corporation, modelo Discorver Reflux, utilizando cloreto de estanho com ácido fosfórico como iniciadores utilizando-se a faixa de temperatura de 150°C durante 4 horas obtendo uma massa molar viscosimétrica de 8372 g/mol medido através de viscosimetria e um material rígido de coloração branca.

5.2.2 Caracterização por cromatografia de permeação em gel (gpc)

Neste capítulo será apresentado a caracterização por cromatografia de permeação em gel do material, dos materiais obtidos nas condições que tiveram a maior e a menor massa molar viscosimétrica, respectivamente as amostras das condições 2.1 e 2.3 visando-se validar a metodologia de viscosimetria e analisar as distribuições de massa molar e as massas molares numérica (M_n) e ponderada (M_w) e massas molares maiores (M_z).

Polímeros se diferenciam dos demais materiais por apresentar cadeias longas e considerando a maneira aleatória de polimerização a reação acaba produzindo moléculas de diferentes tamanhos (FARIAS et al 2008), através da cromatografia por permeação em gel (GPC) é possível verificar essa distribuição, foi realizado o ensaio de GPC e determinado a distribuição de massa molar para as duas condições da segunda etapa. Na Figura 48 temos a distribuição de massa molar para as condições selecionadas, em (a) temos a amostra da condição 2.1, em (b) a amostra da condição 2.3.

Figura 48- Massas e distribuição de massas molares para as amostras das condições 2.1 (a) e 2.3 (b) obtidas pela análise de GPC



Pode-se observar na Figura 48, que a amostra da condição 2.1 apresenta menor amplitude, porém maior largura das curvas quando comparando com a

amostra da condição 3, indicando uma maior polidispersão com macromoléculas de maiores massas molares (M_z e M_w).

Na Tabela 12 são apresentadas as massas molares média numérica (M_n), viscosimétrica (M_v), ponderada (M_w), massa molar média (M_z) e a polidispersão (M_w/M_n), para as amostras das condições 2.1 e 2.3. Pode-se observar que a amostra da condição 2.1 teve as maiores massas molares e polidispersão quando comparando com a amostra da condição 2.3.

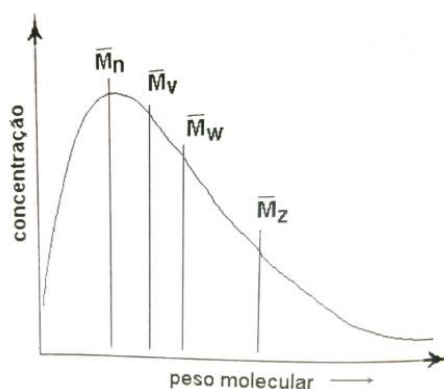
Tabela 12- Resultados das massas molares (M_n), (M_v), (M_w), (M_z) e polidispersão (M_w/M_n), para as amostras das condições 2.1 e 2.3 obtidas por GPC.

Condição	M_n	M_v^*	M_w	M_z	M_w/M_n
2.1	4567	6964	10539	17635	2,307
2.3	3884	4501	7076	10553	1,822

*Determinado por viscosimetria

Na Figura 49 temos a distribuição típica das massas molares em polímeros, os resultados apresentados seguem este padrão e apesar de grandes chances de erros analíticos a medição das massas molares viscosimétricas em comparação com os valores medidos por GPC estão dentro do esperado o que valida o método, que será utilizado no próximo capítulo para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação.

Figura 49- Curva típica de distribuição de massa molares



- Fonte: (LUCAS, 2001)

Na Figura 50 está representado a curva do índice de refração vs o volume de retenção na amostra da condição 2.1 e na Figura 51 para a amostra da condição 2.3.

Figura 50- Curva do Índice de refração vs Tempo de retenção condição 2.1

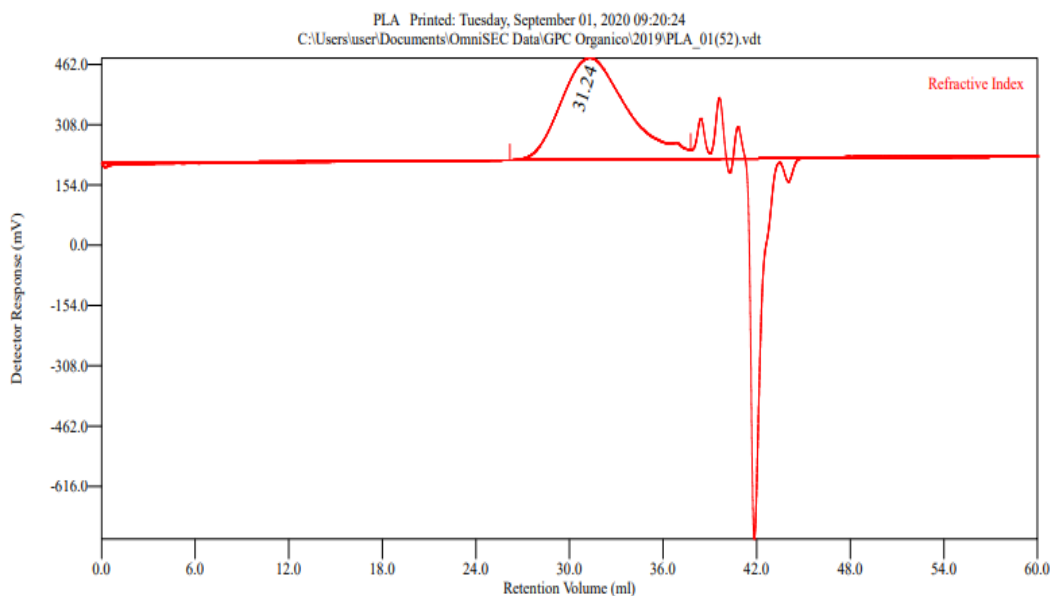
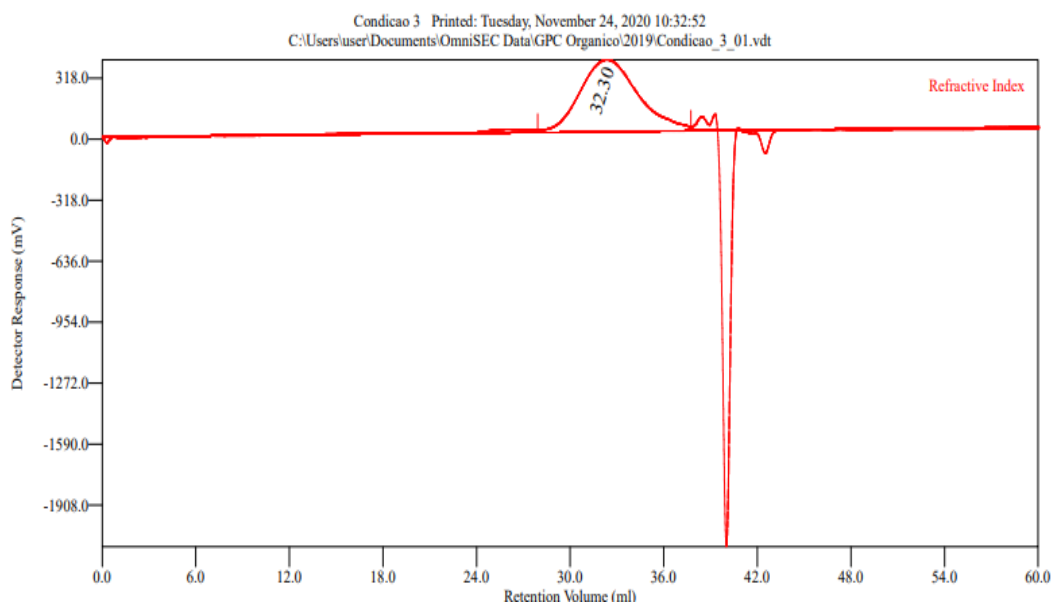


Figura 51- Curva do Índice de refração vs Tempo de retenção condição 2.3



Pode-se observar a formação de picos menores na faixa de 38 mL nos dois casos, que podem ser causados por diferentes tamanhos de massa molar contida na amostra, os picos menores representam massas molares menores, que podem ser de material que não reagiu. Peleias Junior (2013), atribuiu o surgimento destes picos de menor massa molar, devido a falta de eficiência do sistema de agitação, no sistema via micro-ondas proposto; não foi colocado sistema de agitação devido a impossibilidade técnica de se utilizar metais dentro do reator. Outra explicação pode ser atribuída ao perfil de aquecimento de micro-ondas que favorece o surgimento de pontos localizados de superaquecimento tornando o aquecimento desuniforme dentro do sistema. Uma outra causa provável é um início de hidrólise térmica do PLA.

Jhano (2005) utilizando aquecimento convencional com 4 horas de reação à 160° obteve um pré-polímero com Mn de 882 g/mol e Mw de 1798 g/mol; e conduzindo em CO₂ supercrítico durante 4 horas obteve Mn de 453 g/mol e Mw de 1281 g/mol; ou seja, comparando com mesmo tempo de reação o processo conduzido via micro-ondas obteve cerca de 10 vezes mais massa molar do que o processo conduzido em aquecimento convencional e por meio de CO₂ supercrítico.

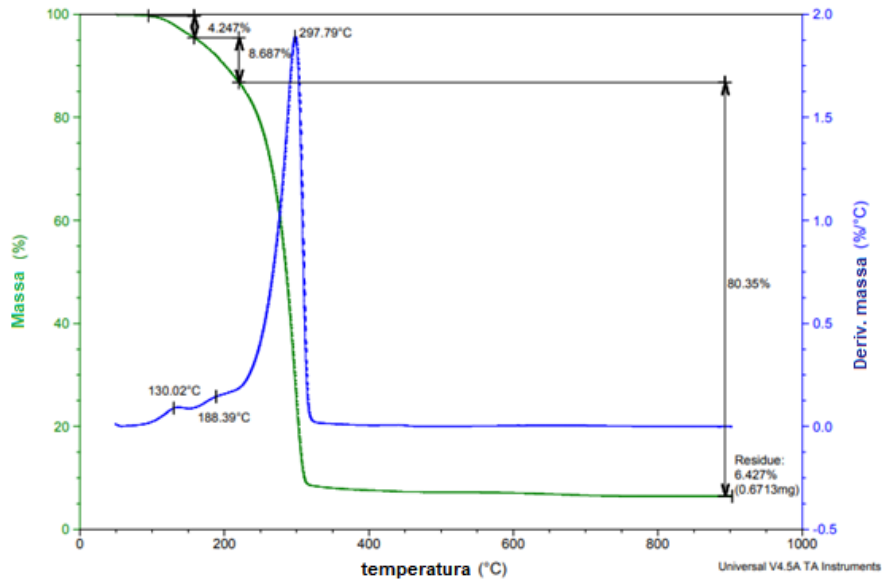
De acordo com Almeida (2016) o polímero resultante da policondensação direta usualmente apresenta baixa massa molar entre 2000g/mol e 10000g/mol devido a presença de água em formação de impurezas em sua estrutura.

Um dos principais usos para o PLA de baixa massa molecular é a aplicação controlada de fármacos, Mamouzelos et. al (2002) utilizou-se PLA de massa molecular de 2500 g/mol para aplicação controlada de Propanolol e Diclofenaco.

5.2.3 Propriedades térmica dos materiais

Neste tópico será apresentado e discutido os termogramas obtidos das 4 condições avaliadas na segunda etapa do estudo. Na Figura 52 é apresentado o diagrama de TGA e DTG da amostra da condição 2.1 da segunda etapa.

Figura 52- Curvas de TGA e DTG da amostra da condição 2.1 da segunda etapa



Nas Figuras 53 e 54 são apresentadas as curvas de DSC para a amostra da condição 2.1 no primeiro e segundo aquecimento respectivamente.

Figura 53- Curva térmica de DSC primeiro aquecimento da amostra da condição 2.1 da segunda etapa

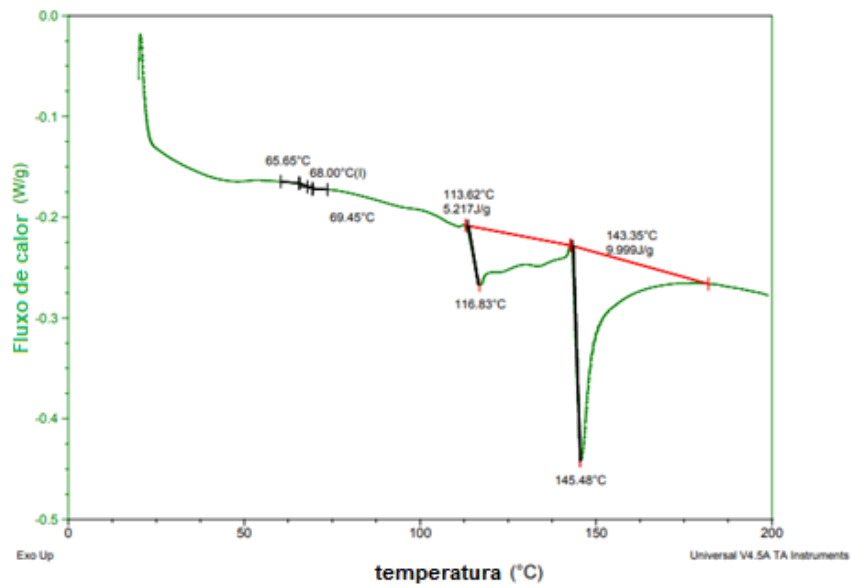
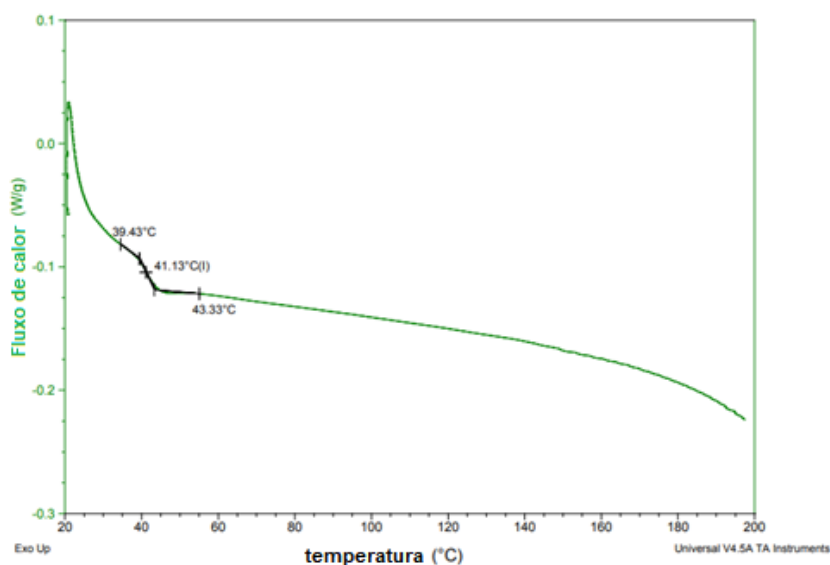
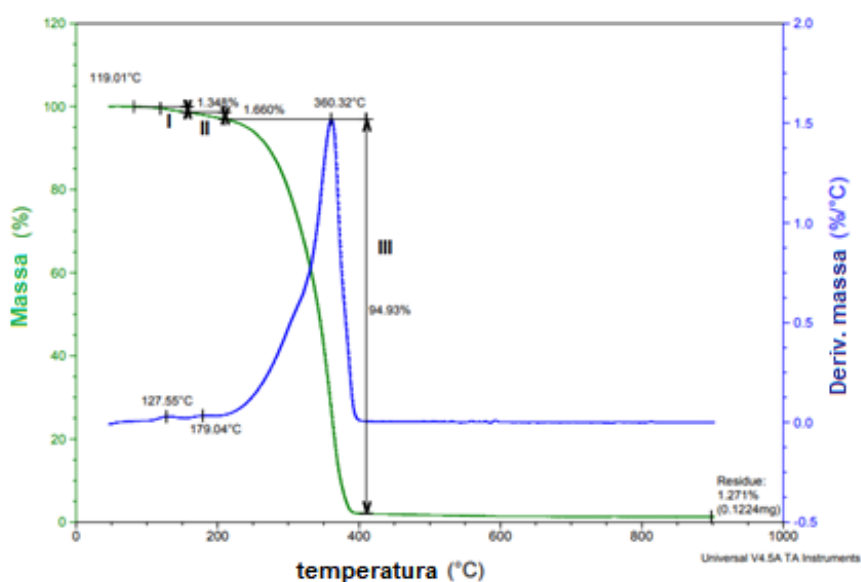


Figura 54- Curva térmica DSC segundo aquecimento da amostra da condição 2.1 da segunda etapa



Na Figura 55 é apresentado o diagrama de TGA e DTG para a amostra da condição 2.2 da segunda etapa.

Figura 55- Curvas de TGA e DTG da amostra da condição 2.2. da segunda etapa



Nas Figuras 56 e 57 são apresentadas as curvas de DSC para a amostra da condição 2.2 no primeiro e segundo aquecimento respectivamente.

Figura 56- Curva térmica de DSC primeiro aquecimento da amostra da condição 2.2 da segunda etapa

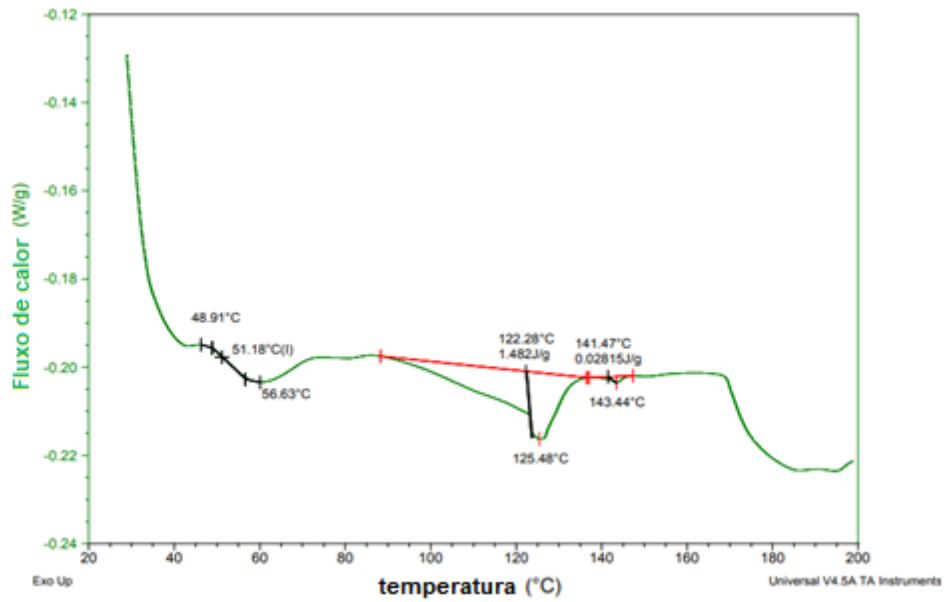
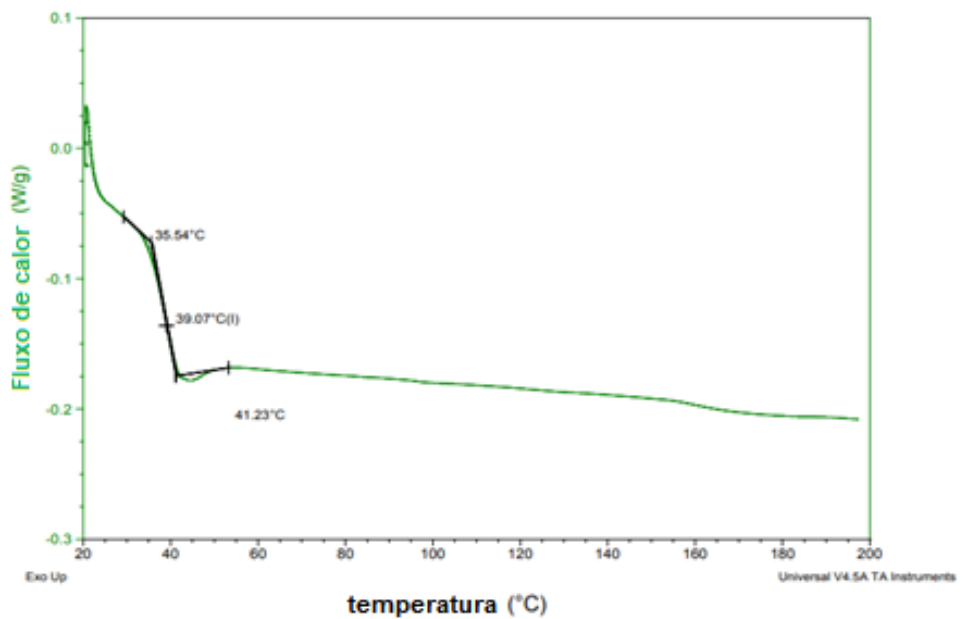
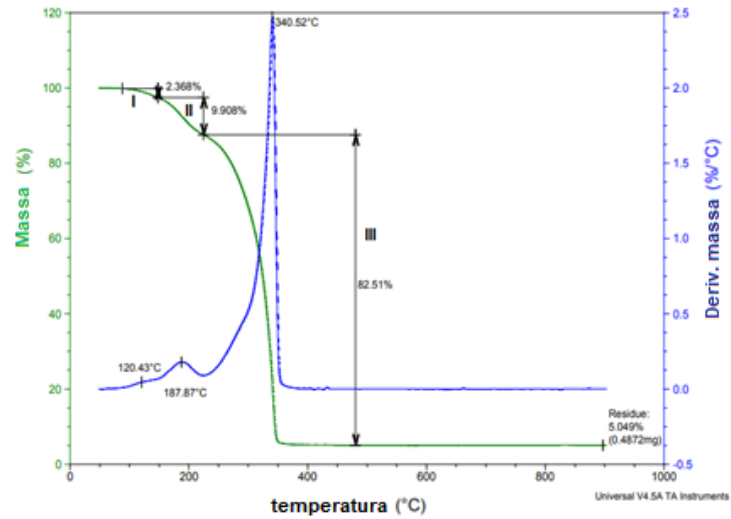


Figura 57- Curva térmica de DSC segundo aquecimento da amostra da condição 2.1 da segunda etapa



Na Figura 58 é apresentado o diagrama de TGA e DTG da amostra da condição 2.3 da segunda etapa.

Figura 58- Curvas de TGA e DTG da condição 2.3 da segunda etapa.



Nas Figuras 59 e 60 são apresentadas as curvas de DSC para a amostra da condição 2.3 da segunda etapa no primeiro e segundo aquecimento respectivamente.

Figura 59- Curva térmica de DSC primeiro aquecimento da amostra da condição 2.3 da segunda etapa

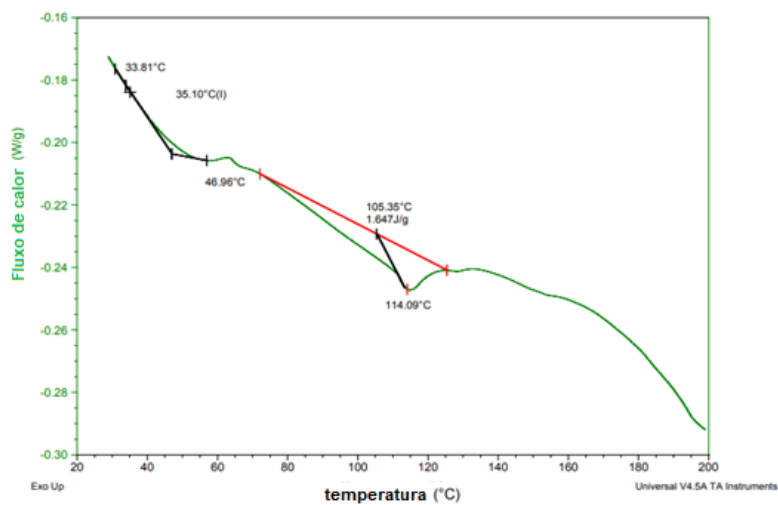
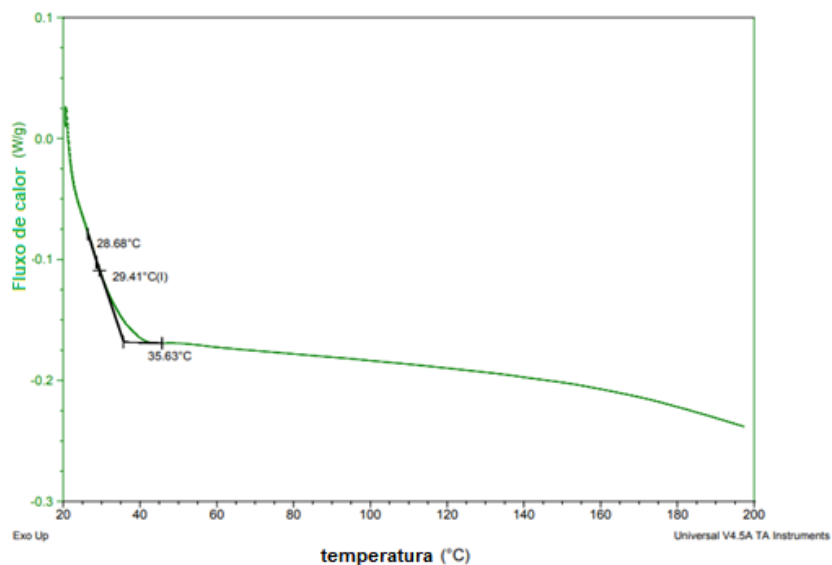
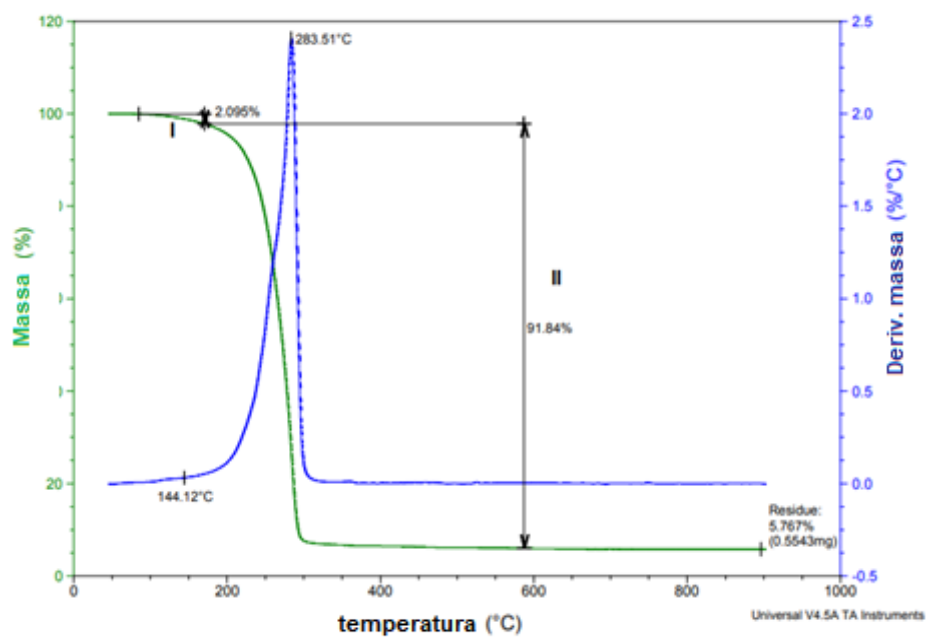


Figura 60- Curva térmica de DSC segundo aquecimento da amostra da condição 2.3 da segunda etapa



Na Figura 61 é apresentado o diagrama de TGA e DTG da amostra da condição 2.4 da segunda etapa.

Figura 61-Curvas de TGA e DTG da amostra da condição 2.4 da segunda etapa



Nas Figuras 62 e 63 são apresentadas as curvas de DSC para a amostra da condição 2.4 da segunda etapa no primeiro e segundo aquecimento respectivamente.

Figura 62- Curva térmica de DSC primeiro aquecimento da amostra da condição 2.4 da segunda etapa

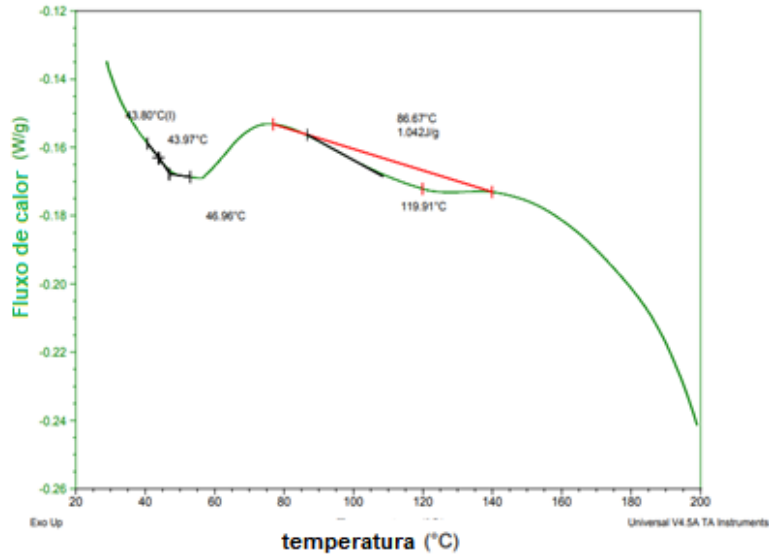
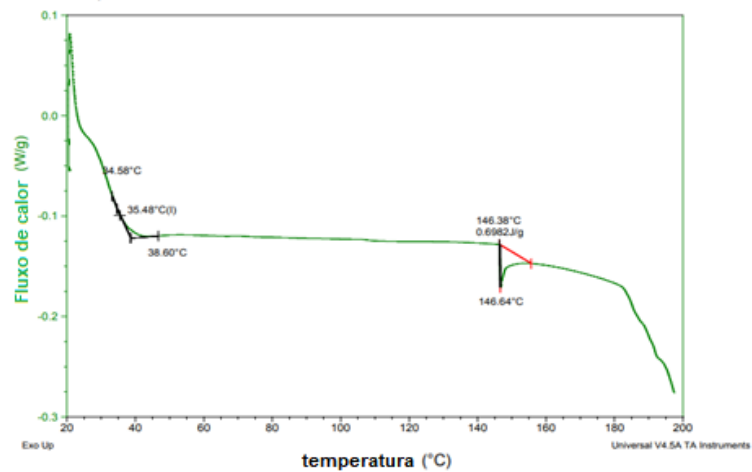


Figura 63- Curva térmica de DSC segundo aquecimento da amostra da condição 2.4 da segunda etapa



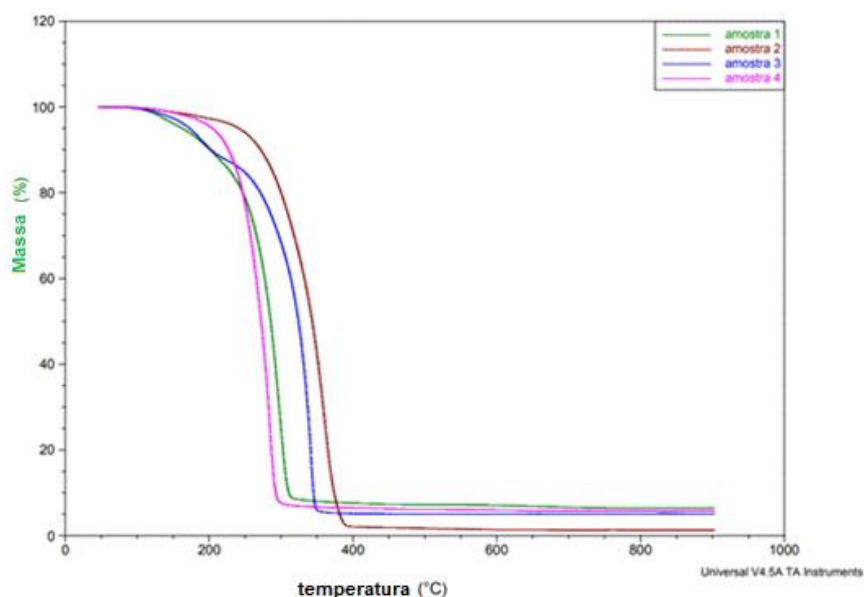
Na Tabela 13 está apresentado os resultados obtidos de TGA-DTG dos estágios de decomposição das 4 condições estudadas.

Tabela 13- Resultados de TGA e DTG para as amostras das condições avaliadas

Condição	TGA				DTG		
	Perda de massa por estágios (%)				Temperaturas de Picos por estágios(°C)		
	I	II	III	Cinzas	I	II	III
2.1	4,25	8,69	80,35	6,43	130	180	298
2.2	1,35	1,66	94,93	1,27	128	179	360
2.3	2,37	9,91	82,51	5,05	120	188	341
2.4	2,1	91,84	-	6,06	144	284	

Na Figura 64 são apresentadas as curvas sobrepostas de TGA para as amostras das 4 condições avaliadas. Verifica-se que a amostra da condição 2.2 apresentou a maior estabilidade térmica do que as demais e por outro lado, a amostra da condição 2.1 foi a que apresentou menor estabilidade térmica, provavelmente esteja relacionado por possuir maior Mz. Segundo Caceres&Canevarolo,(2009) as macromoléculas de maior massa molar são mais sensíveis a cisão de cadeia.

Figura 64- Curvas de TGA das amostras das 4 condições de síntese da segunda etapa



Observa-se que as curvas das amostras das condições 2.1 e 2.4 apresentam uma queda mais brusca da variação de massa, o que pode ser explicado pelo fato

destas duas serem as que apresentam maior massa molar viscosimétrica, nas amostras das condições 2.2 e 2.3, antes de começar a degradar o polímero inicialmente se degrada os monômeros e oligômeros que estão presentes no material, comparando-se o material. Na Tabela 14 está apresentado os resultados de DSC referentes ao primeiro e segundo aquecimento das 4 condições apresentadas.

Tabela 14- Resultados da análise de DSC das amostras das 4 condições avaliadas do primeiro e segundo aquecimento

Condição	1ºAquecimento			2ºAquecimento			ΔH_f	%Xc
	Tg(°C)	Tp1(°C)	Tp2(°C)	Tg(°C)	Tp1(°C)	Tp2(°C)		
1	42	117	145	41,1	-	-	-	-
2	51	125	143	39,1	-	-	-	-
3	35	114	-	29,4	-	-	-	-
4	44	120	-	35,5	147	-	0,69	0,73

Nas Figuras 65 e 66 estão apresentadas as curvas sobrepostas de DSC das amostras das 4 condições avaliadas do primeiro e segundo aquecimento respectivamente.

Figura 65- Curvas de DSC das amostras das 4 condições de síntese do 1º aquecimento da segunda etapa

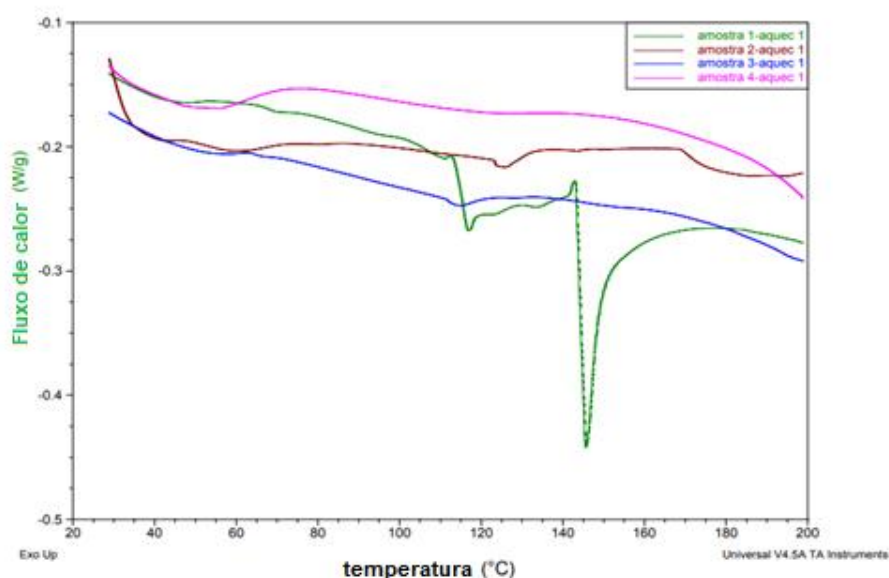
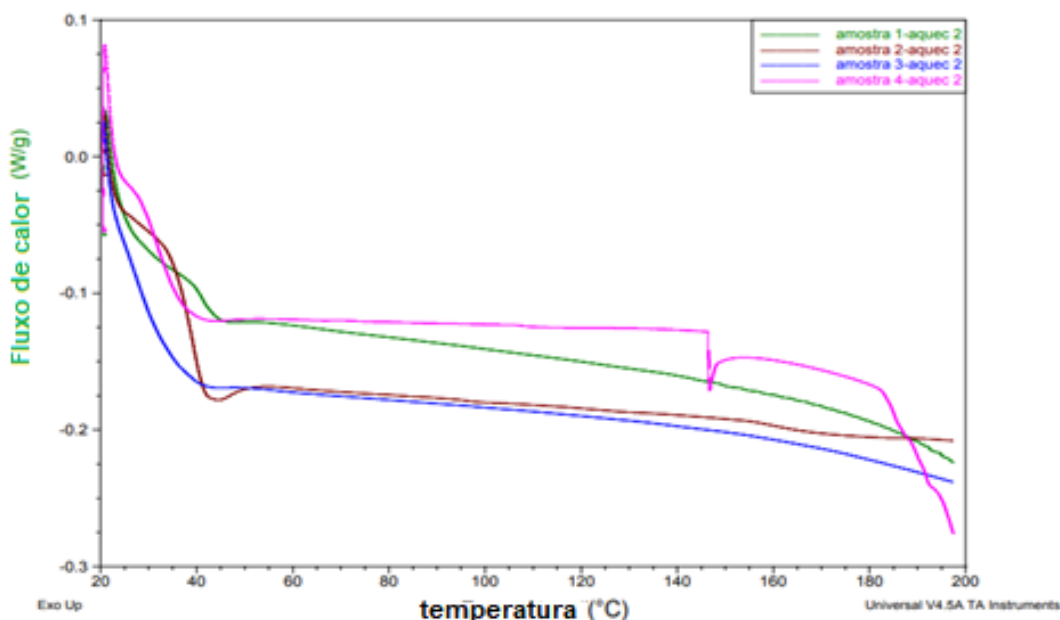


Figura 66- Curvas de DSC das amostras das 4 condições de síntese do 2º aquecimento da segunda etapa



Com base nas curvas de DSC pode-se observar que o material sintetizado nas amostras das condições 2.1, 2.2 e 2.3 são amorfos, por não existir um pico referente a temperatura de fusão ou T_m no segundo aquecimento. Pereira et al(2014), valores da Temperatura de fusão na faixa entre 150°C e 160°C, para o PLA comercial Ingeo 2002D da Cargill Dow, somente na condição 4 é possível observar um pequeno pico na faixa de 146,6 °C.

Os materiais estudados nas 4 condições são praticamente amorfos, de acordo pesquisas da literatura (Dong,2001 e Siqueira 2011) a rota catiônica de síntese do PLA pode causar a racemização, e o PLA racêmico é amorfo. De acordo com Erbeta et. al (2011),e o PLA racêmico é bastante utilizado em sistemas de liberação controlada de fármacos, pois permite uma dispersão mais homogênea do fármaco no polímero.

5.4 CINÉTICA DA REAÇÃO DO PLA

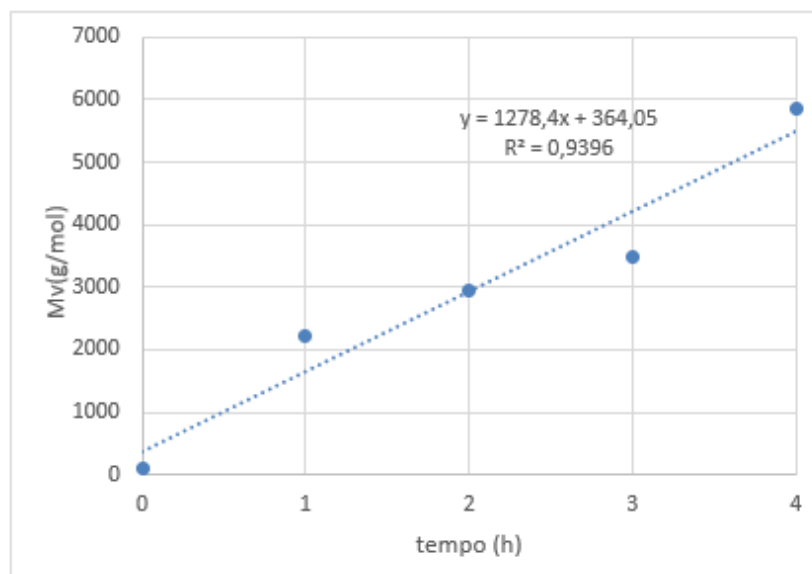
Neste capítulo foi estudado a cinética da reação, utilizou-se os parâmetros obtidos na amostra da condição 2.1 conforme a segunda etapa do estudo. A cada hora o material foi pesado, medido e volume e retirado amostras para a medição da massa molar viscosimétrica. Na Figura 67 podemos observar a evolução da reação. Inicialmente foi feito a desidratação do ácido láctico em temperaturas mais brandas na faixa de 80°C a baixa pressão pois ele contém entre 10% e 15% de água, após a etapa de desidratação foi adicionado os catalisadores, e ajustado a temperaturas e injeção de gás inerte.

Figura 67- Evolução da reação em função do tempo da amostra da condição 2.1



Na Figura 68 é mostrado o gráfico do aumento da massa molar viscosimétrica em função do tempo de reação da condição 2.1

Figura 68- Curva de Massa molar viscosimétrica x tempo de reação da condição 2.1



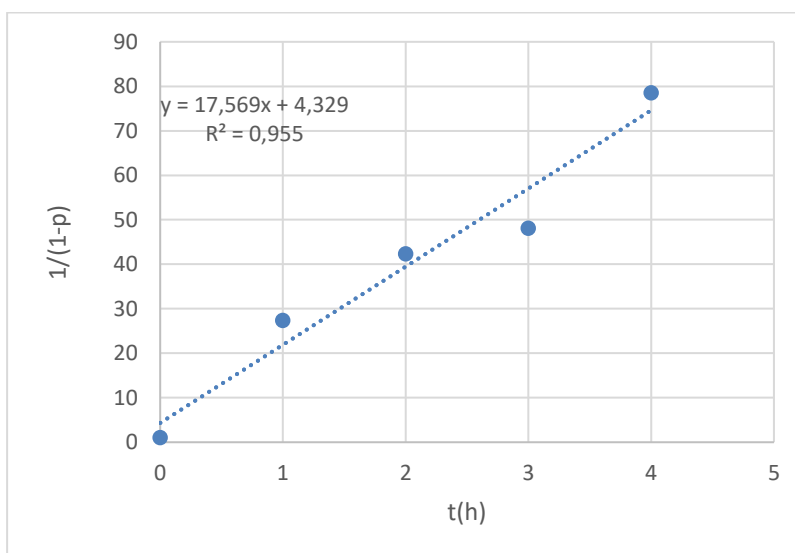
Na Tabela 15 são apresentados os valores da massa, massa molar viscosimétrica, volume, concentração molar e p monitorados em função do tempo

Tabela 15- Parâmetros cinéticos

t (h)	m(g)	MV(g/mol)	V(L)	C (gmol/L)	p
0	201	90,08	0,185	12,06	0,000
1	140	2224	0,143	0,44	0,963
2	105	2950	0,125	0,28	0,976
3	92	3492	0,105	0,25	0,979
4	84	5848	0,0935	0,15	0,982

Plotou-se $\frac{1}{1-p}$ versus o tempo, se ajustou a uma reta conforme Figura 69, e a partir da equação da reta determinou-se a constante cinética.

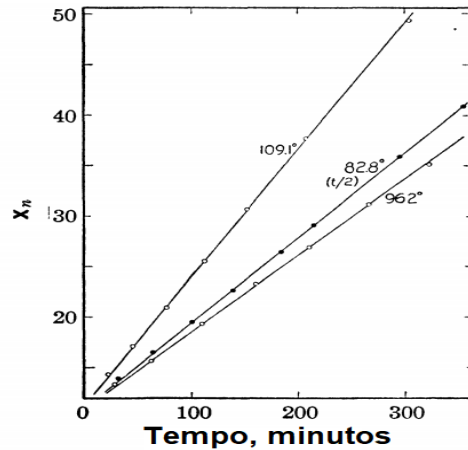
Figura 69- Curva cinética



Na Figura 70 é apresentado o resultado de uma reação de condensação de decametileno glicol com ácido adípico na presença de p-toluenossulfônico em três temperaturas, com base em resultados relatados de poliesterificações catalisados por ácido, mostram uma reação continua em um curso de segunda ordem até pelo

menos um grau de polimerização de 90 o que corresponde para pesos moleculares médios de cerca de 10000 (FLORY,1953;ODIAN,2004).

Figura 70- Reação de decametileno glicol, catalisado por ácido adipico.



Fonte: (adaptado de Flory,1953)

O valor obtido para constante cinética K' foi de $1,46 \text{ L}^2/\text{mol}^2\text{h}$, Mazo et al(2011), determinou a constante cinética utilizando aquecimento por micro-ondas para a poli condensação de DL ácido láctico sem a utilização de catalisador e obteve a o valor da constante de $0,0357 \text{ L}^2/\text{mol}^2\text{h}$ para a reação na faixa de 150°C . Pinzon et al 2006 utilizando aquecimento convencional sem o uso de catalisador a 150° determinou a constante o valor de $0,028 \text{ L}^2/\text{mol}^2\text{h}$, com o uso de catalisador e aquecimento via micro-ondas o presente estudo apresenta uma velocidade de reação muito maior em comparação aos estudos apresentados.

5.4-CARACTERIZAÇÃO MECANICA DE IMPACTO IZOD

Foi avaliado o desempenho mecânico de amostras da condição de síntese 1 da segunda etapa, através do ensaio de impacto. Na Tabela 16 é mostrado o resultado e comparado com algumas informações do PLA sintetizado incluindo o ensaio de impacto Izod com o PLA comercial Ingeo Biopolymer da Nature Works.

Tabela 16- Comparativo entre o PLA sintetizado na condição 1 da segunda etapa e o PLA comercial (NATURE WORKS, 2020)

Propriedade	PLA (Ingeo Byopolimer)	PLA (Condição 1)
T _c (°C)	155-170	-
T _g (°C)	55-66	41
Cor	Transparente	Opaco
Impacto Izod(J/m)	16	4,4

De acordo com Bendix (1998) e Jhano (2005), devido a distribuição aleatória das unidade L e D na cadeia polimérica, o polímero racêmico não possui domínios cristalinos, sendo um material amorfo e com propriedades mecânicas significativamente menores quando comparado ao semicristalino PLLA. Segundo Silveira(2015) o PLA é um polímero rígido e frágil, apresentando baixa mobilidade molecular o que dificulta o mecanismo de deformação.

Para Zhao et al(2020) o PLA é inerentemente frágil, com menos de 10% de alongamento de ruptura e resistência ao impacto pobre e embora seu modulo de elasticidade seja comparável ao PET, a sua baixa resistência limita o seu uso.

Embora o valor da resistência a impacto tenha dado baixo, o que se é esperado devido a natureza do material, o PLA pode ser utilizado em algumas composições de blendas que melhoram significativamente a propriedade do material.

Bernardes et. al (2020) utilizou o PLA em blendas e conseguiu melhorar a propriedade de resistência a impacto, em seu estudo produziu blendas de PLA/TPU/EGB na composição percentual de 61/30/9 respectivamente e conseguiu aumentar a resistência a impacto de 1,9 kJ/m² para o PLA puro utilizado em seu estudo para cerca 7kJ/m² na blenda.

Silveira (2015) ,adicionou 30% de elastômero termoplástico EMA-GMA conseguiu um material super tenaz com valores de resistência ao impacto superiores a 500J/m .

6. CONCLUSÃO

Conforme apresentado no estudo foi possível, adaptar com sucesso um forno de micro-ondas doméstico para síntese de PLA e de acordo com a caracterização por FTIR foi possível confirmar que o material sintetizado é PLA. As amostras sintetizadas foram caracterizadas fisicamente quanto a cor e a consistência e avaliado as massas molares por viscosimetria, GPC, caracterização térmica do material e estudo da cinética da reação.

Foi constatado que entre as condições de síntese estudada a que apresentou maior massa molar foi a condição com o uso de catalisador e co-catalisador SnCl_2 e H_3PO_4 na faixa de temperatura de 150°C - 160°C e tempo de 4 h. Nas avaliações térmicas do material verificou-se que o material formado é amorfo o que pode ser explicado pelo processo de racemização que ocorre em catalise catiônica, e isso reflete diretamente na propriedade mecânica do material demonstrado na baixa resistência ao impacto. A massa molar obtida na condição ótima foi da ordem de 10500 g/mol, o que de acordo com a literatura é compatível com a reação de condensação direta.

O material sintetizado em comparação com o PLA comercial apresenta massas molares muito menores e propriedades mecânicas muito inferiores, porém estas propriedades são desejáveis em algumas aplicações como o uso na área médica para a liberação controlada de fármacos, onde o medicamento é mais homogeneamente difundido no polímero quando se apresenta no estado amorfo

Na avaliação da cinética de reação os resultados são muito promissores, principalmente com o ganho de tempo para a formação de materiais de mesma massa molar em comparação com outros estudos que utilizaram o método convencional, ao se avaliar a curva cinética de acordo com a teoria de Flory, a curva apresentada corresponde com a da síntese de poliésteres, confirmando a rota de poli condensação direta.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1- AGRAWAL B.P.; ARAÚJO E.M.; MÉLO T. J. A Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes . Revista Eletrônica de Materiais e Processos, V.6.2 ,2011)
- 2- AGRAWAL S.K.; De LONG N.S.; COBURN J.M.; TEW G.N. BHATIA S.R. Novel drug release profiles from micellar solutions of PLA–PEO–PLA triblock copolymers. Journal of Controlled Release. V.112 p.64-71, 2006
- 3- ALDANA A.S.;SANDOVAL E.R.; QUINTERO A.F. Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (dsc) para la caracterización de las modificaciones del almidón. Dyna V.72 N.146 p-45-53, 2005
- 4- ALMEIDA L.S, Policondensação catalítica do d,l-ácido láctico por meio do ácido 12- tungstofosfórico suportado em carbono, sílica e alumina;Tese de Doutorado UnB, Brasília,2016
- 5- ALSAHEB R.A.A.; , ALADDIN A. ;OTHMAN N.Z.;; MALEK R.A., LENG O. M.; AZIZ R.; EI ENSHASY H. A. Recent applications of polylactic acid in pharmaceutical and medical industries. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, V.7 N.12 p-51-63,2015
- 6- ALVAREZ H. M.;VALDES R.H.; ACOSTA B.G.;MARTINS D.L.;ANTUNES O.A.C. As micro-ondas como alternativa na síntese química. Diálogos & Ciência – Revista da Rede de Ensino FTC. Ano II, n.7, dez. 2008.
- 7- AURAS R. et al. An Overview of Polylactides as Packing Materials. Macromolecular Bioscience. V. 4 p.835-864, 2004
- 8- AURAS R. et al.Poly(Lactc Acid) Syntheses, structures, properties, processing, and application. Ed. Wiley,2010
- 9- AURAS R. HARTE B. SELKE S.An Overview of Polylactides as Packaging Materials, Macromol. Biosci. V.4, p.835–864,2004

- 10-AVINC O.; KHODDAMI A. Overview of Poly(lactic acid) (PLA) Fibre: Part I: Production, Properties, Performance, Environmental Impact, and End-use Applications of Poly(lactic acid) Fibres, *Fibre Chemistry*, V. 41, No. 6, 2009
- 11-BERNARDES P. G. LUIZ N. R. SANTANA R.M.C.;FORTE M.M.C; Influence of the morphology and viscoelasticity on the thermomechanical properties of poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends compatibilized with ethylene-ester copolymer. *Journal of applied polymer science*. p.137,2020
- 12-BACKES E. H.;PIRES L. de N.; COSTA L.C.;PASSADOR F.R.; PESSAN L.A.;Caracterização bioativa(in vidro) de scaffolds de PLA e PLA/H.A. *Anais 15º Congresso de Polimeros* p.20-23. Bento Gonsalves, 2019.
- 13-BASU A.;NAZARKVOSKY M.; GHAD R.;KHAN W.; DOMB A.J.; Poly(lactic acid)-based nanocomposites *Polym. Adv. Technol.* (2016)
- 14-BENDIX, D., "Chemical Synthesis of Polylactide and its Copolymers for Medical Applications", *Polym.Degrad.Stab*, V.59,p. 129-135, 1998.
- 15-BRITO G. F. ; AGRAWAL P.; ARAÚJO E. M.; . MÉLO T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, V.6 N.2 p. 127-139, 2011
- 16-BRITO G. F., AGRAWAL P., ARAÚJO E. M.; MELO T.J.A. Tenacificação do Poli(Ácido Lático) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). *Polímeros*, V. 22, N. 2, p. 164-169, 2012
- 17-CANEVAROLLO Jr. S.V. *Ciência dos polímeros Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Ed. Artliber, São Paulo,2002
- 18-CARR,F.J.;CHILL,D.;MAID,N. The acid lácitc bactéria: A literature survey. *Critical Reviews in Microbiology*. v.8, n.4 ,2004
- 19-CACERES A.C.; CANEVAROLLO S.V. Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 19, N. 1, p. 79-84, 2009
- 20- CHEN C.C.; CHUEH J.Y; HUANG H.M.; LEE S.Y.Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. *Biomaterials* V.24 N.7 p.1167-1173,2003

- 21-CHENG Y.; DENG S.; CHEN P.; RUAN R.; Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. *Frontiers of Chemistry in China* V. 4, N.3, 2009
- 22-Da SILVA L.; GOMES T.; MADEIRA A.C.; MELLER F.G.; BENAVIDES R.; FIORI M.A.; PAULA M.M. Determinação de peso molecular e efeito polieletrólítico por viscosimetria. *Anais 10º Congresso brasileiro de Polímeros*. Foz do Iguaçu, 2009
- 23-DONG, C.M.; QIU, K.Y.; GU, Z.W.; FENG, X.D. Synthesis of star-shaped poly(D,L-lactide acid-alt-glycolic acid) with aminofunctional initiator and SnOct₂ catalyst. *Polymer*, V.42, p.6891-6896. 2001
- 24- DWORAKOWSKA S.; BOGDAL D.; PROCIAK A. ; Microwave-Assisted Synthesis of Polyols from Rapeseed Oil and Properties of Flexible Polyurethane Foams. *Polymers* V. 4, p.1462-1477, 2012
- 25-ERBETHA C.D.C.; VIEGAS C.C.B.; FREITAS R.G de S.; Síntese e caracterização térmica e química do copolímero poli(D,L-lactideo-co glicolídeo); *Polímeros* V.21, N.5 p.376-382(2011)
- 26-FALCONE D.M.B.; AGNELLI J.A. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 17, N. 1, p. 5-9, 2007
- 27-FARAH S.; ANDERSON D. G.; LANGER R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2016,
- 28-FARIA A.U.; FRANCHETTI S.M.M.; Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do Rio Atibaia. *Polímeros*, 2010
- 29-FARIAS T.M.; CARDOZO N.S.M; SECCHI A.R.; Determinação da distribuição de massa molar de polímeros por reometria- Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre- RS, 2008
- 30-FLORY P.J.; Principles of polymer chemistry; Cornell University Press; Ithaca- NY, 1953

- 31-FRINÉ V.C; HECTOR A.P.; SERGIO MANUEL N.D. ; ESTRELLA N.D.; GABALDÓN J. A. Development and characterization of a biodegradable PLA food packaging hold monoterpene–cyclodextrin complexes against *Alternaria alternata*. *Polymers* V.11 p.1720,2019
- 32-GARLOTTA D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, V.9 N.2, 2001
- 33-GOMES-AYALA R. De LEON J.A.R.; VAZQUEZ M. Producción de ácido láctico en medios nutritivos adicionados con jarabes de fructosa a partir de la hidrólisis de la inulina del Agave americana . Aprovechamiento biotecnológico de Ptos. Agropecuarios II (pp.67-76) Ed. Plaza y Valdez, 2008
- 34-GUINALT A.; SOLOGOUB C.; DOMENEK S.; GRANDMONTAFNE A. V. DUCRUET Influence of crystallinity on gas barrier and mechanical properties of PLA food packaging films. *International Journal of Material Forming*, V.3 p.603-606, 2010
- 35-GREMARE A.;GUDURIC V.; BAREILLE R.; HEROGUEZ V.; LATOUR S. L'HEUREUX N., FRICAIN J.C.; CATROS S.; NIHOANNEN D. Characterization of printed PLA scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research*. V.00A, 2017
- 36-HAYES B.L. Microwave synthesis, chemistry at the speed of light; CEM Publishing: Mathews, NC, 2002.
- 37-HIRAYAMA D. ; SARON C.; Moagem e desvulcanização por micro-ondas da borracha estireno-butadieno (SBR). *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, V.7.1 p.34 – 38, 2012
- 38-HOFVENDAHL K., HAHN-HAGERDAL B., Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources. *Enzyme and Microbial Technology*,2000, V.26, p. 87-107
- 39-HONORATO T.L.; RABELO M.C.; PINTO G. A. S.; RODRIGUES S. Produção de ácido láctico e dextrana utilizando suco de caju como substrato. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* V.27 N.2 p- 254-258,2007

- 40-HOZ A.; DIAZ-ORTIZ A.; MORENO A.; Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews* V.34, p.164-178,2005
- 41-JAMSHIDIAN M.; TEHRANY E.A.; IMRAN M.; JACQUOT M. DESOBRI S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* V.9,2010
- 42-JANHO V.D.; Síntese e caracterização do poli(l-ácido láctico) para uso como biomaterial; *Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, 2005*
- 43- KAPPE C.O.; DALLINGER D.; MURPHREE Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists , Ed.Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim,2009
- 44-LASPRILLA A.J.R.;MARTINEZ G.A.R.;LUNELLI B.H.; JARDINI A.L.;FILHO R.H. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnology advances* ,; V.30, N.1, p.321-328, 2012
- 45-LIM L.T.;AURAS R;; RUBINO M.; Processing technologies for poly(lactic acid) *Progress in Polymer Science* V.33 p. 820–852, 2000
- 46-LIMA R.M.F.;SOUZA V.V.; Polímeros Biodegradáveis: Aplicação na Agricultura e sua Utilização como Alternativa para a Proteção Ambiental *Revista Agrogeoambiental* , Vol.3, p.75-86, 2011
- 47-LIPSA R.; TUDORACHI N. ; VASILE C. Poly(α -hydroxyacids) in biomedical applications: synthesis and properties of lactic acid polymers. *e-Polymers* , N.87, 2010
- 48-LOPES A.R. Produção de ácido láctico por lactobacilos em diferentes meios de cultivo.2008. 64 p. dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, 2008
- 49-LOPES M.S.; JARDINI A. L. MACIEL FILHO R.; Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications; *Chemical engineering transactions*. V.38, 2014

- 50-LUCAS, E.F.;SOARES B.G.;MONTEIRO E. Caracterização de Polímeros Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. e- papers. Rio de Janeiro, 2001
- 51-MANO E.B.; MENDES L.C. ; Introdução a polímeros. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 2004
- 52- MANRICH, S. Processamento de termoplásticos 1 ed. Artiliber Editora, São Paulo, 2005.
- 53-MASUTANI K.; KIMURA Y., PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer , *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, , p. 1-36 ,2014
- 54-MBONYIRIVUZE A.; MWAKIKUNGA B.; DHLAMINI S.M; MAAZA M. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Sepia Melanin. *Physics and Materials Chemistry*, V. 3, N. 2, 25-29,2015
- 55-MAMOUZELOS N.J; PROIKAKIS P.A.T; ANDREPOULOS A.G. Release os propranolol and diclofenac form low Mw DL- Poly (lactic acid). *Journal of Biomaterials Applications* V.16, p.177-190, 2002
- 56-MAZO P.;RIOS L.A.;RESTREPO G.; Síntesis de poli ácido láctico y poli ricinoleato empleando calentamiento por micro-ondas y su utilização em lá producion de termoplásticos de poliuretano. *Polímeros* V.21, N.2 p.83-89 2011
- 57-MOON S.;TANIGUCHI I.;MIYAMOTO M.; KIMURA Y.; LEEC. Synthesis and properties of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions. *High Perform. Polym.* V.13 p.189-196,2001
- 58-MOREIRA J.C; Da SILVA I.F; WANG S.H; Determinação das Constantes K e α da Equação de Mark-Houwink de Poli(p-acetóxiestireno); *Polimeros*;, *Ciência e Tecnologia* V.14; N2; p. 80-82, 2004
- 59-NASCIMENTO FILHO W.B; MELO FILHO A.A; Estudo Reológico da Pectina Extraída da Casca de Maracujás *Revista Virtual Química* V. 8 p.838-855,2016
- 60-NATURE WORKS LLC. MINNETONKA. Product & Applications. Disponível em: <https://www.natureworksllc.com/> Acessado :05/12/2020

- 61-Norma ABNT NBR 15448-1. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 1: Terminologia.
- 62-Norma ASTM D6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics.
- 63-ODIAN G. Principles of Polymerization ,Ed. Wiley. New York, 2011
- 64-OLIVEIRA A.R.C et al; Síntese de Caracterização da quitosana a partir da casca do camarão; Anais Congresso brasileiro de química, Natal RN, 2014
- 65-OLIVEIRA A.C.S. et al; anais 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia,2017, 1428
- 66-OLIVEIRA R.F.. Produção fermentativa de ácido láctico a partir do melão da cana-de-açúcar por *Lactobacillus casei*. Braz. J. Food Technol., VII BMCFB, junho 2009
- 67-ÖZ A.T.; SÜFER Ö.; ÇELEBI SEZER Y. Poly (Lactic Acid) Films in Food Packaging Systems. Food Science and Nutrition Technology
- 68-PELEIAS JR.F.S. Desenvolvimento da metodologia para síntese de poli(ácido láctico-co-glicólico) para utilização na produção de fontes radiotativas. Dissertação de mestrado, IPEN,2013
- 69-PEREIRA B. R.; MORALES A.R.; Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto; Polímeros, V. 24, N. 2, P. 198-202, 2014
- 70-PINZÓN, J. E.; MARTÍNEZ, J. H.; ESPINOSA, A.; PÉREZ, A.; NARVÁEZ, P. C. Polimerización de ácido (dl) láctico mediante policondensación por fusión directa. estudio cinético de la etapa de oligomerización Revista Colombiana de Química, V. 35, N. 2, p. 125-134,2006
- 71-PRADELLA, J. G.C. Biopolímeros e Intermediários Químicos. São Paulo: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – MDIC. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. 2006. p 1 – 119. (Relatório Técnico nº 84 396-205). 2006. Disponível em: < www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf >. Acessado 10/08/2020

- 72-PUAUX, J. P., BANU, I., NAGY, I. BOZGA, G. A Study of L-Lactide Ring-Opening Polymerization Kinetics, *Macromolecular Symposia*, V.259, N.1, p.318–326, 2007
- 73-RODRIGUES A.C; SILVINO A.C; DIAS M.L. Cinética de polimerização de L-lactídeo iniciada por esterato de mágnesio , 35a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,2012
- 74-RODRIGUES G. A. Produção de ácido láctico a partir do bagaço da cana de açúcar Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- 75- ROGERS M.E.; TIMOTHY E. L. *Synthetic methods in step-growth polymers* ed. Wiley, 2003
- 76-ROUXINOL, R.S. Preparação de nanopartículas para sistemas de libertação controlada de substâncias activas usadas no tratamento de doenças oftalmológicas. Dissertação (mestrado integrado em engenharia biomédica), Universidade de Coimbra, Coimbra,2009
- 77-SANSEVERINO A.M; Micro-ondas em síntese orgânica. *Quim. Nova*, V. 25, N. p.4, 660-667, 2002
- 78-SILVEIRA B.E.Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMA-GMA. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo,2015
- 79-SILVESTRINI R. ; SANTANA R.M.C; BARBOSA NETO E.S.; Influência de diferentes espécies de microrganismos na produção de ácido láctico a partir do soro de leite, *Anais 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia* ,2017
- 80-SILVESTRINI R.; SANTANA R.M.C; Influência da enzima alfa amilase na produção de ácido láctico à partir de arroz quebrado (quirera), *Anais VIII Seminário sobre Tecnologias Limpas, Porto alegre*,2019
- 81- SILVESTRINI R.; SANTANA R.M.C; Elaboração de um reator em micro-ondas para a síntese de Poliacido Láctico (PLA), *Anais VIII Seminário sobre Tecnologias Limpas, Porto alegre*,2019

- 82-SILVESTRINI R.; SANTANA R.M.C; Influência do catalisador ,tempo de reação e temperatura na síntese de poli(ácido lático) (pla) via micro-ondas anais 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, Bento Gonsalves-RS,2019
- 83- SILVESTRINI R.; SANTANA R.M.C - Influência das condições de síntese do pla via microondas na massa molar viscosimétrica . anais 9º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFsul, Sapucaia do Sul-RS,2020
- 84- SIMAN FILHO A.J.; SANFELLE R.C. Estudo bibliográfico sobre polímeros ambientalmente sustentáveis. Revista brasileira de ciência, tecnologia e inovação. V.3 N.2 p.131-148,2018
- 85-SINGH S.J.;ANTONHY P.; CHOWDHURY A. High Molecular Weight Poly(lactic acid) Synthesized with Apposite Catalytic Combination and Longer time. Oriental journal of chemistry; V.34 N.4 p.1984-1990,2018
- 86-SINGLA P.; METHA R.; BEREK D.; UPADHYAY S.N. Ring-opening polymerization of lactide using microwave and conventional heating
- 87- SIQUEIRA J.F. Prospecção e síntese de poli(ácido lático) para desenvolvimento de suportes na engenharia tecidual, Dissertação de mestrado, Unicamp, São Paulo, 2011
- 88-SOUSA A.S.;Cromatografia de permeação em gel em escala semi-preparativa aplicada à caracterização, purificação e fracionamento do ácido hialurônico produzido por cultivo de microorganismos; Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- 89- SOUZA R.O.M.A.;MIRANDA L.S.M.; Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no brasil Quim. Nova, V. 34, N. 3, p.497-506, 2011
- 90-STRATTON S.;SHELK N.B.;HOSHIRO K.; RUDRAIH S.; KUMBAR S.G. Bioactive polymeric scaffolds for tissue engineering. Bioactive Materials V.1 Ed.2 p.93-108; 2016
- 91-WANG Z.Y.; ZHAO, Y.M., WANG F.; WANG J. Syntheses of poly(lactic acid-co-glycolic acid) serial biodegradable polymer materials via direct melt polycondensation and their characterization. Journal of Applied Polymer Science V. 99 N.1 p. 244–252; 2006.

- 92-XIAO L., WANG B.; YANG G.; GAUTHIER M.; POLY(LACTIC ACID)-BASED BIOMATERIALS: Synthesis, modification and applications, biomedical science, engineering and technology. Biomedical Science, Engineering and Technology p.247-282, 2012
- 93-YU L. Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources. John Wiley & Sons, Inc,2009
- 94-ZHANG W.;WANG Y. Synthesis and properties of high molecular weight poly(lactic acid) and its resultant fibers. Chinese Journal of Polymer Science V. 26, N. 4, p.425–432,2008)
- 95-ZHAO X; HU H.; WANG X. YU X.,ZHOU W. PENG S.; Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review; RSC Adv. V.10 p. 13316–13368, 2020