

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

INFLUÊNCIA DO CATALISADOR, TEMPO DE REAÇÃO E TEMPERATURA NA SÍNTESE DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA) VIA MICROONDAS

Rafael Silvestrini^{1,2}, Ruth M. C. Santana².

1- Laboratório de Engenharia de Produção Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), São Jerônimo, RS

rafael.silvestrini@ulbra.br

2 - Laboratório de Polímeros, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), RS

Resumo: O Poli(Ácido Láctico) (PLA) é um material de grande importância por sua biodegradabilidade e na área médica por possuir propriedade como a bioabsorção. O PLA pode ser obtido através da polimerização do ácido láctico, sua principal rota de síntese é por abertura de anel (*Ring Opening Polymerization*), porém esta via é muito onerosa. Vários estudos buscam alternativas, podendo-se citar a síntese pela rota direta e a utilização de micro-ondas como fonte de aquecimento, sendo necessário um agente catalisador que favoreça o sentido reacional de desidratação. O estudo apresenta resultados referentes a utilização de diferentes catalisadores e tempos de reação em forno de micro-ondas. A melhor amostra foi obtida utilizando cloreto de estanho com o co-catalisador H_3PO_4 no intervalo de temperatura de 130°-140°C por 4 horas, nesta amostra foi realizado ensaios de caracterização térmica TGA e DSC, obtendo-se um como parâmetros a temperatura de fusão de 168°C e percentual de cristalinidade de 5,09 %

Palavras-chave: Poliacidolático, Micro-ondas, Catalisador, DSC, TGA

Influence of the catalyst, reaction time and temperature in the synthesis of poly (lactic acid) (PLA) via microwave

Abstract: Poly (Lactic Acid) (PLA) is a material of great importance due to its biodegradability and in the medical field because it has properties such as bioabsorption. The PLA can be obtained by the polymerization of lactic acid, its main route of synthesis is by Ring Opening Polymerization, however this route is very expensive. Several studies have looked for alternatives, such as the direct route synthesis and the use of microwaves as a heating source, requiring a catalytic agent that favors the reactive sense of dehydration. The study presents results regarding the use of different catalysts and reaction times in a microwave oven. The best sample was obtained using tin chloride with the co-catalyst H_3PO_4 in the temperature range of 130 °-140 ° C for 4 hours, in this sample were performed TGA and DSC thermal characterization tests, obtaining as a parameter the melting temperature of 168 °C and crystallinity percentage of 5.09%.

Keywords: Poly lactic acid, Microwave, Catalyst, DSC, TGA

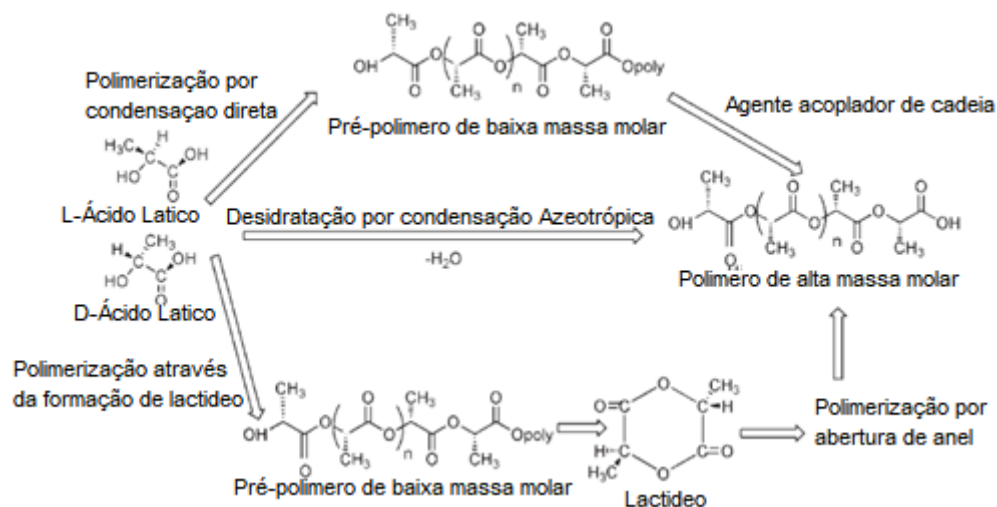
Introdução

O Poli(ácido láctico) (PLA), é um poliéster alifático que pode ser derivado de recursos 100% renováveis, pois seu monômero o ácido láctico é obtido através de processos fermentativos de insumos agrícolas como o milho. O polímero PLA é compostável, uma vez que se degrada facilmente por simples hidrólise nas condições apropriadas.

O PLA tem sido amplamente estudado para uso e aplicações médicas devido as suas propriedades como bioabsorção, baixa toxicidade e biocompatibilidade com o corpo humano, podendo ter aplicações como implantes e suturas reabsorvíveis e para aplicação controlada de drogas.

O PLA também possui um crescente interesse comercial em embalagens e aplicações têxteis, resultado de suas propriedades interessantes e de ser um material de credenciais “verde”, além de ser processável como um termoplástico padrão em equipamentos industriais já existentes.[1]

Existem três métodos para a produção de PLA de alto peso molecular: a condensação direta, a desidratação azeotrópica e a polimerização através da formação de lactideo.[2] conforme ilustrado na figura 1



Figural : Rotas de obtenção do PLA de alta massa molar. Fonte: Adaptado de (Auras 2004) [2]

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[3]. Uma alternativa é a utilização da rota de condensação direta onde o ácido láctico pode ser formado por meio da reação dos grupos hidroxilas 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 três 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[4]. A síntese química utilizando-se micro-ondas como fonte de energia, vem sendo amplamente estudado, tradicionalmente a síntese química é alcançada através do aquecimento condutivo, o aquecimento por micro-ondas, por outro lado, é um processo muito diferente. No aquecimento por micro-ondas ocorre a rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas com o campo elétrico aplicado figura 2.

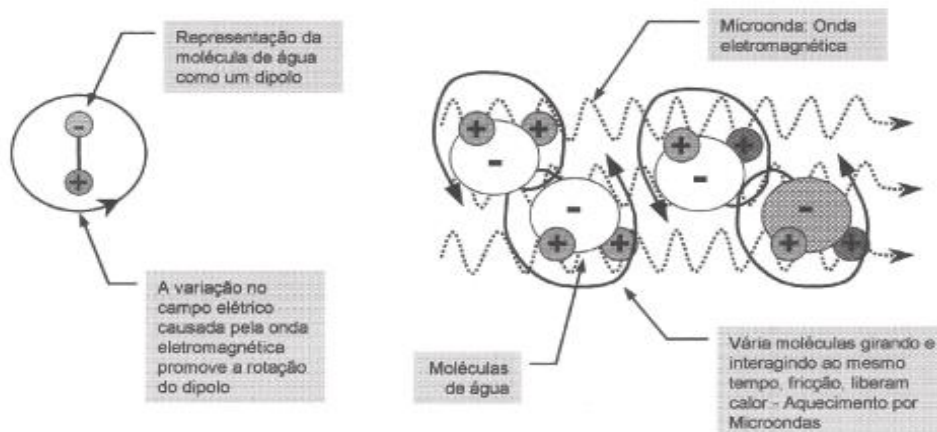


Figura 2: Esquema do princípio de ação do micro-ondas [6]

Quando o campo é removido as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. Como o campo elétrico na frequência de 2,45GHz oscila (muda de sinal) $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, ocorre um pronto

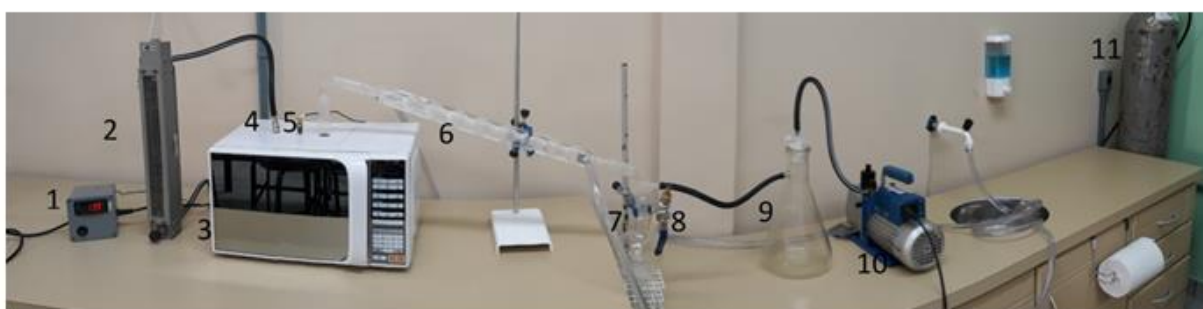
aquecimento destas moléculas, diferente do aquecimento convencional o aquecimento por micro-ondas depende das características dielétricas da substância. [3,5]

Muitos catalisadores têm sido estudados para a polimerização de lactideo. Iniciadores típicos desta reação são alcolidos metálicos tais como alumínio, estanho, zircônio, titânio e zinco. Muitos estudos buscam catalisadores contendo metais que não causem danos ao organismo humano tais como cálcio, ferro e magnésio, além de co-catalisadores a base de ácidos protônicos que ajudam a prevenir a coloração do produto [3,7].

Para a aplicação médica somente dois sais de estanho têm sido empregados. O cloreto de estanho II e o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, ambos aprovados para serem utilizados como aditivos alimentares pela FDA (*Food and Drug Administration*), por sua baixa toxicidade.[8] No presente estudo será abordado a influência de diferentes catalisadores e tempos de reação em sistema reacional utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento.

Experimental

Na figura 3 é mostrado o sistema usado para a síntese do PLA via micro-ondas



- | | | |
|--|---------------------------------|---------------------------|
| 1-Controlador de Temperatura | 5-Entrada Termopar | 9-Trape |
| 2-Medidor e Controlador de Vazão de Gás Inerte | 6-Condensador | 10-Bomba de Vácuo |
| 3-Forno de Micro-ondas | 7-Balão 2 Bocas | 11-Cilindro de Gás Inerte |
| 4-Entrada de Gás Inerte | 8-Válvula Reguladora de Pressão | |

Figura 3 – Sistema de síntese do PLA via Micro-ondas.

A reação foi conduzida em atmosfera inerte com injeção de gás N_2 e pressão reduzida, com ácido láctico 85% P.A. foram testados diversos catalisadores a 1% m/v, variando-se o tempo de reação e temperatura conforme Foi feito um estudo comparativo visual entre as amostras, e para a amostra que apresentou as melhores propriedades foi feito caracterização através de termogramas Análise Termogravimétrica(TGA) e Calorimetria diferencial por varredura (DSC) e determinado o grau de cristalinidade conforme equação 1. [9]

$$\% \text{ de Cristalinidade} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f \text{ 100\% Cristalino}} \times 100 \quad (1)$$


onde : ΔH_f – entalpia de fusão da amostra

ΔH_f 100% Cristalino - entalpia de fusão da amostra 100% cristalina

Resultados e Discussão

Na tabela 1 é apresentado os resultados da aparência física e cor e dos parâmetros utilizados para a síntese de PLA. A amostra da condição 2 foi a que obteve melhores propriedades aparentes, no estudo de Oliveira et al [3] foi obtido como melhor resultado uma massa branca rígida à temperatura de 150° com tempo de reação de 4 horas em reator de micro-ondas da marca CEM- Corporation, a aparência amarronzada pode ser devido a presença de impurezas ou pelo contato com a atmosfera uma vez que o sistema pode não estar bem vedado.

Tabela 1- Relação catalisador/Co-catalisador temperatura e tempo de reação

Condição	Catalisador/Co-Catalisador	Temperatura(°C)	Tempo de reação(h)	Aparência	Imagem do PLA
1	SnCl ₂ /H ₃ PO ₄	130-140	2	Massa Viscosa Branca	
2	SnCl ₂ /H ₃ PO ₄	130-140	4	Massa Rígida Marrom Claro	
3	SnCl ₂ /H ₃ PO ₄	150-160	4	Massa Viscosa Escura	
4	MgCl ₂ /H ₃ PO ₄	130-140	4	Massa Viscosa Marrom escuro	
5	Estereato de Magnésio	130-140	2	Líquido Viscoso Amarelado	
6	Estereato de Magnésio	130-140	4	Massa Viscosa Amarelada	

Na figura 4 está apresentado a curva de TGA e DTG e na tabela 2 temos os dados compilados da amostra da condição 2.

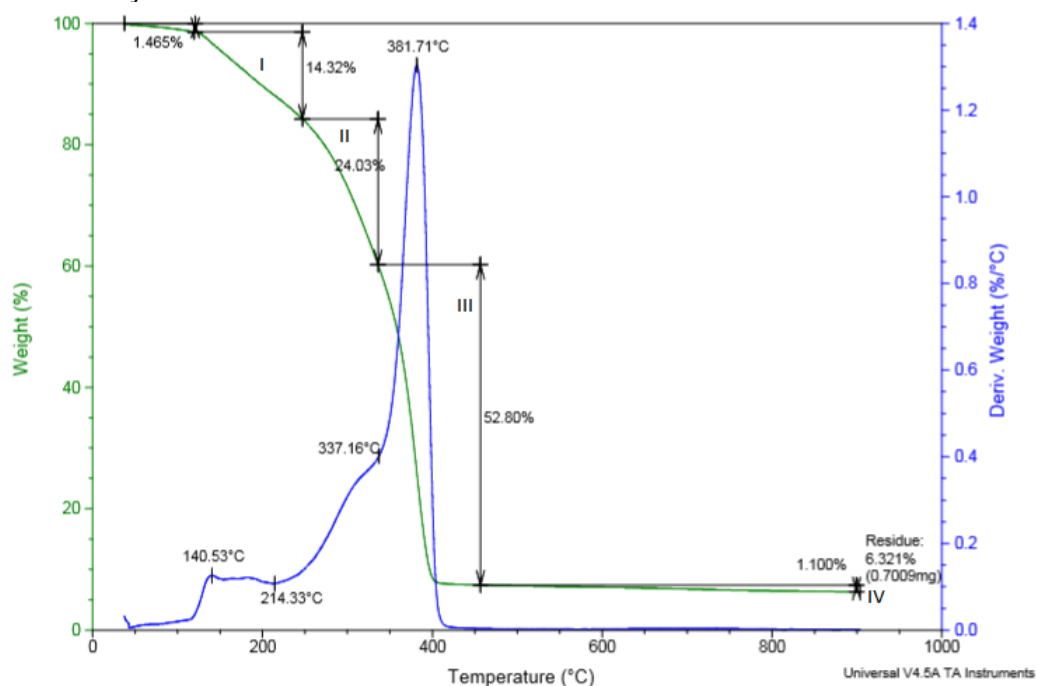


Figura 4- Curvas de TGA e DTG da amostra de PLA na condição 2

Tabela 2- Resultados obtidos por TGA dos estágios de decomposição

Estágios	Variação % Massa	Temperatura pico(°C)
I	15,8	140
II	24,03	300
III	52,8	381
IV	1,1	650
Cinzas	6,32	-

Na figura 5 são apresentadas as curvas térmicas DSC e na tabela 3 estão compilados os dados da condição 2.

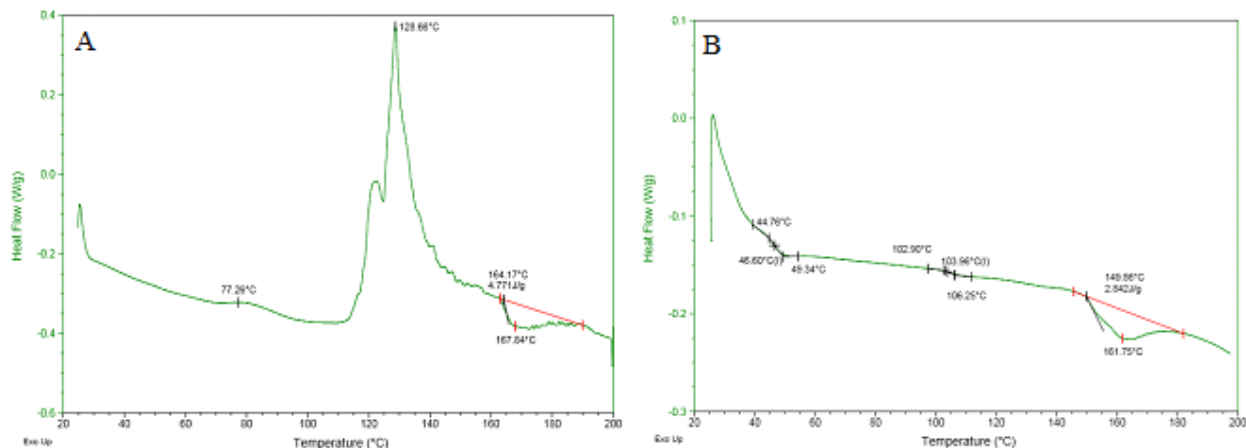


Figura 5- DSC condição 2 (A- 1º Aquecimento / B- 2º Aquecimento)

Tabela 3- Dados DSC

	Tg(°C)	TC(°C)	TF(°C)	ΔH_f (J/g)	Xc(%)
1º Aquecimento	-	128,6	167,8	4,77	5,09
2º Aquecimento	46,6 104	-	161,7	2,84	3,13

Conclusões

Através do estudo, pode-se afirmar que a síntese de PLA via micro-ondas é uma ótima alternativa ao método convencional e o catalisador que apresentou melhores resultados foi o cloreto de estanho com o Co-catalisador ácido fosfórico com tempo de reação de 4 horas no intervalo de 130°C-140°C, obtendo-se um produto com boa aparência e propriedades. Os resultados preliminares apresentados são promissores, o estudo será continuado para se buscar o aumento de rendimento da produção e a utilização de agentes acopladores de cadeia atóxico como os enzimáticos por exemplo.

Agradecimentos

À Universidade Luterana do Brasil (ULBRA) Campus São Jerônimo; Laboratório de Polímeros da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e a empresa EMS (Eletromecânica Silvestrini Ltda)

Referências

1. O. Avinc, A. Koddami, *Fibre Chemistry*, 2009,41, 391-401
2. R. Auras et al. *Bioscience macromolécula*, 2004, 4, 864-2004
3. A.C.S.Oliveira et al; *anais 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia,2017, 1428*
4. R. Auras et al. *Poly(Lactc Acid) Syntheses, structures, properties, processing, and application.* Ed. Wiley,2010
5. B.L Hayes. *Microwave synthesis, chemistry at the speed of light*; CEM Publishing: Mathews, NC, 2002.
6. R.S. Magalhães et al *Esc. Minas,2003,56, 255-259*
7. S.R. Ferreira. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003*
8. V.D.Jahno. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,2005*
9. E.F.Lucas et al ; *Caracterização de Polímeros Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, Ed.; e-papers, Rio de Janeiro,2001