



UnB - Universidade de Brasília

Instituto de Química - Laboratório de Catálise



Liana Soares Almeida

**POLICONDENSAÇÃO CATALÍTICA DO *D,L*-ÁCIDO
LÁTICO POR MEIO DO ÁCIDO 12-
TUNGSTOFOSFÓRICO SUPORTADO EM CARBONO,
SÍLICA E ALUMINA**

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

BRASÍLIA – DF

2016

**POLICONDENSAÇÃO CATALÍTICA DO *D,L*-ÁCIDO
LÁTICO POR MEIO DO ÁCIDO 12-
TUNGSTOFOSFÓRICO SUPORTADO EM CARBONO,
SÍLICA E ALUMINA**

Liana Soares Almeida

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Química pelo
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade de Brasília

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

Brasília - DF

2016

À minha filha, Maria Luiza,

Ao meu marido, Antonio Chafran,

À minha mãe e melhor amiga, Maria de Jesus Soares,

Aos meus irmãos, Sérgio Luis e Marcelo Soares,

A todos os membros do Laboratório de Catálise UnB.

“Uma mágoa não é motivo para outra mágoa. Uma lágrima não é motivo para outra lágrima. Uma dor não é motivo para outra dor. Só o riso, o amor e o prazer merecem revanche. O resto, mais que perda de tempo... é perda de vida.”

Chico Xavier

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me guiado e abençoado por todos esses anos, me dando forças para superar minhas dificuldades e persistência para nunca desistir dos meus sonhos. Agradeço à minha mãe, *Maria de Jesus*, a minha maior inspiração e exemplo de coragem e de determinação. Obrigada mãe por ter me ensinado o que é lutar pelos meus ideais e por acreditar que um dia todos alcançarão um lugar ao sol. Agradeço aos meus irmãos, *Sérgio Luis e Marcelo Soares*, por serem mais do que irmãos, e sim pais e amigos. Obrigada por me apoiarem, por acreditarem em mim e por estarem sempre presentes em todos os momentos da minha vida.

Obrigada ao meu afilhado *Gabriel Rodrigues*, por ser esse anjo tão especial que Deus colocou na minha vida, e que faz a alegria dos meus dias. Obrigada à minha grande amiga *Iraci* pelos conselhos, pelo apoio e, principalmente, pela sua amizade.

Obrigada ao meu marido *Antonio Chafran* por ser mais do que um companheiro, por ser meu amigo, meu porto seguro e por ser o grande responsável por minha vida ter se tornado tão perfeita. Obrigada pelo carinho, respeito e compreensão em todos os momentos que me vi em situações difíceis.

Agradeço aos meus professores, Dr. *José Alves Dias* e professora Dra. *Silvia Dias* pela orientação. Obrigada a todos os membros do LabCat, principalmente a Profa. Dra. *Joicy Santamalvina* e ao *Jonas Manzan. Jonas*, sem sua ajuda a conclusão desse trabalho teria sido muito mais difícil.

Obrigada a todos os professores do IQ que tanto contribuíram para a minha formação acadêmica, principalmente à professora *Inês*, à professora *Mazé*, ao professor *Marcello Moreira* e ao professor *Júlio Lemos*, pelo carinho, auxílio e atenção que sempre tiveram comigo. Obrigada a todos os funcionários do Instituto, em especial ao *Faustino*, ao *Reginaldo*, à *Rosângela* e à *Inocência* pela ajuda em tantos momentos nesses últimos anos.

Obrigada, principalmente, à minha princesa Maria Luiza, razão da minha luta e da minha vida. Você me dá forças para vencer meus medos e minhas dificuldades. É por você que quero ser melhor a cada dia. Obrigada, meu amorzinho!

Finalmente, agradeço à *CAPES* pelo incentivo financeiro e ao *DPP/UnB*.

Liana S. Chafran,

Fevereiro, 2016.

Resumo

O poli(ácido láctico) (*PLA*) é um polímero importante devido suas significativas propriedades como a biocompatibilidade e a biodegradabilidade. O $H_3PW_{12}O_{40}$ (H_3PW) suportado no carbono ativado (*C*) em diferentes concentrações foi utilizado na polimerização catalítica do *D,L*-ácido láctico para formar o *PLA*. Os catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas a fim de confirmar a integridade do ânion de Keggin. A evidência da estrutura foi claramente comprovada através de dados espectroscópicos como FT-IR e de MAS RMN de ^{31}P , os quais exibiram características intrínsecas ao ânion. A presença de microporos e mesoporos foi confirmada por análises de adsorção de nitrogênio a baixa temperatura. A estabilidade da cadeia polimérica foi observada por curvas termogravimétricas (TG) usando a temperatura da velocidade máxima de degradação (T_D) a fim de determinar ótimas condições do produto (isto é, temperatura de reação a 180 °C por 15 h; 0,1% m/m de catalisador em relação à massa do *D,L*-ácido láctico; 20% m/m de H_3PW no carbono, calcinado a 400 °C). O melhor catalisador foi reutilizado em mais três ciclos reacionais. O polímero obtido foi caracterizado por cromatografia de permeação em gel (GPC), difração de raios X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (*DSC*), espectroscopia de FT-IR, RMN de 1H e ^{13}C , e rotação óptica específica ($[\alpha]_D^{25}$). A massa molar média do polímero foi de 17400 g mol $^{-1}$. Um isômero esteroespecífico, o poli(*L*-ácido láctico) (*PLLA*), foi obtido com aproximadamente 70% de seletividade provavelmente por um mecanismo de polimerização catiônica. A superfície do catalisador contendo 20% H_3PW/C foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise comparativa do catalisador antes e depois das três reutilizações exibiu boa dispersão das partículas esféricas do H_3PW e a presença de resíduos do polímero após o uso do catalisador, o qual pode agir como uma semente cristalina para o crescimento de novas cadeias poliméricas em cada um dos novos ciclos reacionais. Além disso, testes catalíticos utilizando sílica e alumina como suportes para o $H_3PW_{12}O_{40}$ foram realizados. Com o auxílio das técnicas de RMN de 1H e ^{13}C foi possível observar a formação da estrutura polimérica do *PLA*, a qual foi comprovada por padrões de DRX dos mesmos materiais. Os resultados de rotação óptica específica ($[\alpha]_D^{25}$) sugerem que os polímeros obtidos por catálise utilizando alumina pura ou como suporte para o H_3PW apresentaram maior teor de caráter *L* do que aqueles obtidos a partir dos catalisadores análogos com carbono e sílica nas mesmas condições.

Abstract

Poly(lactic acid) (*PLA*) is an important polymer because of its significant biocompatibility and biodegradability properties. Supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (H_3PW) on activated carbon (*C*) at different loadings was utilized in the catalytic polymerization of *D,L*-lactic acid to form *PLA*. The catalysts were characterized by multiple techniques to confirm the integrity of the Keggin anion. The evidence of the structure was clearly proven by FT-IR and ^{31}P MAS NMR spectroscopic data, which showed intrinsic features of the anion. The presence of micropores and mesopores was also confirmed by nitrogen adsorption analysis at low temperature. The stability of the polymer chain was monitored by thermogravimetric analysis (TG) using the temperature of the maximum velocity degradation (T_D) to determine the optimal production conditions (*i.e.*, reaction temperature at 180 °C for 15 h; 0.1 wt.% of catalyst in relation to *D,L*-lactic acid mass; 20 wt.% loading of H_3PW on carbon, calcined at 400 °C). The obtained polymer was characterized by gel permeation chromatography (GPC), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), FT-IR, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy, and specific optical rotation ($[\alpha]_D^{25}$). The average molar mass of the polymer was 17400 g mol⁻¹. A stereo specific isomer, poly(*L*-lactic acid) (*PLLA*), was obtained with approximately 70% selectivity, probably by a mechanism of cationic polymerization. The surface of the catalyst with 20wt. % loading of $\text{H}_3\text{PW}/\text{C}$ was examined by scanning electron microscopy (SEM). The comparative analysis of the catalyst before and after three reutilizations showed good dispersion of the spherical particles of H_3PW and the presence of the polymer after the use of the catalyst, which might act as a crystalline seed for the growth of new chains in each new reaction cycle. Beside this, catalytic tests using silica and alumina as supports for $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ were performed. Using ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, it was possible to observe the formation of *PLA* polymeric structure, which was proven by XRD patterns of the same materials. The results of specific optical rotation ($[\alpha]_D^{25}$) suggested that catalyzed polymerization using pure alumina or supported H_3PW showed *L* content higher than those obtained from analogous carbon and silica catalysts under the same conditions.

CAPA

Folha de Rosto.....	I
Folha de Aprovação.....	ii
Dedicatória.....	iii
Folha de Citação.....	iv
Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Índice.....	viii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	xii
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Figuras.....	xvii
Lista de Esquemas.....	xxii

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1. Introdução.....	2
1.1 Sílica e Alumina na catálise de polímeros.....	5
1.2 Heteropoliácidos de Keggin e o ácido 12-tungstofosfórico	18

1.3 Poli(ácido láctico) (<i>PLA</i>)	25
1.4 Aplicações do Poli(ácido láctico)	33
1.4.1 Aplicações médicas	33
1.4.2 Aplicações comerciais	39
1.5 Objetivos	42

CAPÍTULO 2

2 EXPERIMENTAL.....	44
2.1 Materiais	44
2.2 Preparação do catalisador $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ suportado em carbono ativado.....	45
2.3 Reação de polimerização	46
2.4 Técnicas de caracterização	48
2.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	49
2.4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	49
2.4.3 Difração de raios X (DRX).....	50
2.4.4 Análises térmicas (TG/DTG/DSC)	50
2.4.5 Análise textural	50

2.4.6	Análise quantitativa da lixiviação dos catalisadores suportados.....	51
2.4.7	Rotação óptica específica	51
2.4.8	Cromatografia de permeação em gel (CPG)	52
2.4.9	Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	52

CAPÍTULO 3

3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.1	Caracterização estrutural e textural dos catalisadores	54
3.1.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	54
3.1.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	59
3.1.3	Difração de raios X	61
3.1.4	Análise textural dos catalisadores via isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ , área superficial (BET) e volume de poro (BJH)	67
3.1.5	Análise quantitativa da lixiviação dos catalisadores suportados.....	71
3.1.6	Análises térmicas (TG/DTG)	73
3.2	Policondensação Catalítica	75
3.2.1	Parâmetros Reacionais	75

3.2.2	Função do Catalisador e os Esquemas Reacionais Envolvidos nas Reações de Polimerização	82
3.2.3	Caracterização do polímero e sua correlação com o processo catalítico	87
3.2.4	Sílica e Alumina na catálise de polímeros.....	95
3.2.5	Policondensação catalítica utilizando sílica e alumina como suportes para o ácido 12-tungstofosfórico.....	108
4.	Conclusões e Perspectivas.....	124
5.	Referências	127
Anexo I	141
Anexo II	145
Anexo III	153

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

ASAP – *Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzer* (Analisador Acelerado de Porosimetria e Área Superficial)

ATP – Trifosfato de Adenosina (*Adenosine Triphosphate*)

ATR – Reflectância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance, ATR*)

BET – Brunauer - Emmet - Teller

BJH – Barrett - Joiner - Halenda

CCC – Cúbico de corpo centrado

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

DTA – Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis*)

DTG – Termogravimetria Derivada (*Derivative Thermogravimetry*)

FDA - U.S. Food and Drug Administration

FT-IR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

GEM - Cloridato de gencitabina

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel (*Gel Permeation Chromatography*)

HEAPS - N-hidroxietil-3-aminopropil trimetóxisilano (N-(hydroxyethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane)

HIV/AIDS - Vírus da Imunodeficiência Humana

HPA - Heteropoliácido

H₃PW – H₃PW₁₂O₄₀ (ácido 12-tungstofosfórico)

H₃PW/C – H₃PW₁₂O₄₀ suportado em carbono

LCA - Avaliação do Ciclo de Vida (*Life Cycle Assessment*)

MAS RMN – Ressonância Magnética Nuclear com rotação no ângulo mágico

MCM 41 - *Mobil Composition of Matter N° 41*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MeOTf - Triflato de metila

M_n – Massa molar numérica média

M_w – Massa molar ponderal média

NAD⁺ - Dinucleótido de nicotinamida e adenina (*Nicotinamide Adenine Dinucleotide*)

P_c – Pressão crítica

PLA – Poli(ácido láctico)

PDLA – Poli(D-ácido láctico)

PLLA – Poli(L-ácido láctico)

PDLLA – Poli(D,L-ácido láctico)

PEG – Polietilenoglicol

PEGS - N-trietóxisililpropil-O-polietileno óxido uretano (N-(triethoxysilylpropyl)-O-polyethylene oxide urethane)

PGA – Ácido poli(glicólico)

pSi-Ox – Sílica oxidada

ROG – Regeneração Óssea Guiada

ROP – Polimerização por abertura de anel (*Ring-Opening Polymerization*)

T_c – Temperatura crítica

T_D – Temperatura de velocidade máxima de degradação

T_f – Temperatura de fusão

TfOH – Ácido tríflico

T_g – Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

TMS – Tetrametilsilano

USGS – Centro de pesquisas geológicas dos Estados Unidos (*United States Geological Survey*)

USY – *Ultrastable Y*

ΔH_c - Entalpia de cristalização

ΔH_m - Entalpia de fusão

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Produção aproximada mundial de alumínio fundido nos anos de 2013 e 2014.....	11
Tabela 2 - Fases cristalográficas da alumina anidra.....	13
Tabela 3. Descrição dos principais tipos de heteropoliânions.....	20
Tabela 4. Segmento comercial da NatureWorks LLC.....	41
Tabela 5. Bandas de impressão digital da estrutura de Keggin no FT-IR, sendo que O_c está relacionado ao oxigênio posicionado no vértice e O_e ao oxigênio posicionado na aresta.....	54
Tabela 6 – Dados referentes à área superficial específica de BET e à porosidade ..	68
Tabela 7 – Dados referentes à cobertura, dispersão e ao volume da monocamada dos materiais catalíticos	70
Tabela 8. Dados de lixiviação das amostras impregnadas.....	72
Tabela 9: Temperatura de máxima velocidade de degradação (T_D) do polímero isolado, obtido das curvas DTG, com variação de diferentes parâmetros reacionais (teor de H_3PW , temperatura de calcinação e quantidade de catalisador).....	79
Tabela 10. Dados térmicos relacionados às sequências de reações realizadas.....	80
Tabela 11. Caracterização de GPC dos polímeros obtidos por sucessivas reutilizações do catalisador (20% H_3PW/C calcinado a 400 °C).....	84
Tabela 12. Atribuição das bandas exibidas no espectro de FT-IR do polímero obtido e os respectivos grupos funcionais.....	89
Tabela 13. Dados de polarimetria dos polímeros obtidos por meio da reação catalisada por H_3PW/C	101
Tabela 14. Resultados das análises de DSC.....	105
Tabela 15. Dados de polarimetria dos polímeros obtidos por meio da reação catalisada por H_3PW/SiO_2	116
Tabela 16. Dados de polarimetria dos polímeros obtidos por meio da reação catalisada por H_3PW/Al_2O_3	118

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação da estrutura tridimensional de um silicato.....	6
Figura 2 – Estrutura cristalina da (a) α -Al ₂ O ₃ e da (b) γ -Al ₂ O ₃	12
Figura 3 – Modelo reacional para a formação dos complexos de alumínio.....	14
Figura 4. Estrutura química do ligante de Jacobsen.....	16
Figura 5. Preparação de complexos utilizando o ligante de Jacobsen.....	17
Figura 6. Elementos da Tabela Periódica que podem formar polioxometalatos.....	18
Figura 7. Estrutura primária e os diferentes isômeros do ânion de Keggin.....	21
Figura 8. Estrutura primária, secundária e terciária do ânion de Keggin.....	21
Figura 9. Possíveis tipos de interação catalítica entre os reagentes e o heteropoliácido de Keggin: (a) tipo de superfície; (b) tipo <i>bulk</i> I e (c) tipo <i>bulk</i> II.....	24
Figura 10. Isômeros (a) <i>L</i> -ácido láctico e (b) <i>D</i> -ácido Láctico.....	26
Figura 11. Rotas poliméricas para formação do <i>PLLA</i> , adaptado de Garlotta e colaboradores.....	29
Figura 12. Relação anual de artigos publicados com o tema <i>PLA</i> na plataforma Web of Science.....	31
Figura 13. Representação esquemática dos diferentes estereocentros que podem ser assumidos pelo <i>PLA</i>	32
Figura 14. Implante mandibular de copolímero contendo 82% de poli(<i>L</i> -ácido láctico) (<i>PLLA</i>) e 18% de poli(ácido glicólico) (<i>PGA</i>) ¹⁷	33
Figura 15. Representação esquemática do Ciclo de Cori.....	35
Figura 16. Imagens eletrônicas de varredura (MEV) de microesferas (a) feitas do copolímero <i>PLA/PEG</i> e (b) feitas do homopolímero <i>PLA</i>	37
Figura 17. Membranas de <i>PDLLA</i> semi-permeáveis.....	38
Figura 18. Copos plásticos de <i>PLA</i>	40
Figura 19. Etapas do procedimento reacional para a preparação do catalisador suportado.....	46
Figura 20. Aparato experimental de montagem para a formação do pré-polímero.....	47

Figura 21. Aparato experimental do processo de evaporação do solvente durante a fase de recristalização.....	48
Figura 22. Espectros de FT-IR de (a) carbono ativado; (b) H ₃ PW; e H ₃ PW/C com teores de: (c) 20%; (d) 30%; (e) 40% e (f) 50 (m/m)% H ₃ PW.....	55
Figura 23. Espectros de FT-IR das amostras com teores de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50% de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ suportado, calcinadas a 200 °C.....	56
Figura 24. Espectros de FT-IR das amostras com teores de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50% de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ suportado, calcinadas a 300 °C.....	56
Figura 25. Espectros de FT-IR das amostras com teores de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50% de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ suportado, calcinadas a 400 °C.....	57
Figura 26. Espectros de FT-IR das amostras com teores de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50% de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ suportado, calcinadas a 500 °C.....	57
Figura 27. Representação de todos os grupos funcionais detectados na superfície do carbono ativado: (a) grupos carboxílicos removidos a partir de 325 °C; (b) grupos carboxílicos removidos a aproximadamente 200 °C, porém somente observados em produtos resultantes de oxidação entre 150 – 200 °C e (ii) grupos carbonila que reagem com o grupo carboxila (i) para formar a lactona e (iii) grupos hidroxilas.....	59
Figura 28. Espectros de MAS RMN de ³¹ P do H ₃ PW suportado em carbono ativado nas proporções de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50% H ₃ PW.....	60
Figura 29. DRX do (a) carbono ativado puro e do H ₃ PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%, (e) 50% de H ₃ PW e (f) H ₃ PW puro.....	62
Figura 30. DRX do (a) carbono ativado puro e do H ₃ PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H ₃ PW calcinados a 200 °C.....	62
Figura 31. DRX do (a) carbono ativado puro e do H ₃ PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H ₃ PW calcinados a 300 °C.....	63
Figura 32. DRX do (a) carbono ativado puro e do H ₃ PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H ₃ PW calcinados a 400 °C.....	63
Figura 33. DRX do (a) carbono ativado puro e do H ₃ PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H ₃ PW calcinados a 500 °C.....	64
Figura 34. DRX da espécie WO ₃ pura.....	66
Figura 35. Curvas de DTG de: (a) 20% H ₃ PW/C; (b) 30% H ₃ PW/C; (c) 40% H ₃ PW/C e (d) 50% H ₃ PW/C sem calcinação.....	74
Figura 36. Curvas DTG do (a) pré polímero sem catalisador e dos polímeros formados após a adição de 0,5% m/m de catalisador contendo 20% H ₃ PW/C calcinado a 200 °C	

após (b) 4 h; (c) 6 h; (d) 8 h; (e) 10 h; (f) 12 h; (g) 15 h e (h) 24 h de reação. Temperatura reacional de 140 °C.....	76
Figura 37. Curvas DTG dos polímeros formados após a adição de 0,05% m/m de catalisador contendo 20% H ₃ PW/C calcinado a 200 °C após 15 h de reação nas temperaturas reacionais de (a) 140; (b) 170; (c) 180 e (d) 190 °C.....	77
Figura 38. Curvas DTG dos polímeros formados após a adição de 0,05% m/m de catalisador contendo (a) 50, (b) 40, (c) 30 e (d) 20% H ₃ PW/C calcinado a 200 °C após 15 h de reação. Temperatura reacional = 180 °C.....	78
Figura 39. Curvas DTG dos polímeros formados após a adição de 0,05% m/m de catalisador contendo 20% H ₃ PW/C calcinado a (a) 200, (b) 300 e (c) 400 °C após 15 h de reação. Temperatura reacional = 180 °C.....	81
Figura 40. Curvas DTG dos polímeros formados após a adição de (a) 0,025; (b) 0,05; (c) 0,1 e (d) 0,15% m/m de catalisador contendo 20% H ₃ PW/C calcinado a 400 °C após 15 h de reação. Temperatura reacional = 180 °C.....	81
Figura 41. Filme de <i>PLA</i> obtido por catálise utilizando H ₃ PW/C.....	88
Figura 42. Espectro de FT-IR do polímero sintetizado.....	89
Figura 43. Espectros de RMN de ¹ H do: (a) <i>D,L</i> -ácido láctico; (b) pré-polímero sem catalisador; <i>PLLA</i> obtido no (c) primeiro (d) segundo e terceiro (e) ciclos catalíticos.....	91
Figura 44. Espectros de RMN ¹ H do: (a) <i>L</i> -ácido láctico puro e (b) <i>L</i> -ácido láctico em solução.....	92
Figura 45. Espectros de RMN de ¹³ C do: (a) <i>D,L</i> -ácido láctico; (b) pré-polímero sem catalisador; <i>PLLA</i> obtido no (c) primeiro (d) segundo e terceiro (e) ciclos catalíticos.....	94
Figura 46. Espectros de RMN de ¹ H do polímero obtido após 15 h de reação catalisada por carbono puro previamente calcinado a 200 °C.....	95
Figura 47. RMN de ¹ H dos polímeros obtidos catalisados por H ₃ PW/C calcinado a 400 °C por (a) 4 h; (b) 6 h; (c) 8 h; (d) 10 h; (e) 12 h; (f) 13 h; (g) 14 h; (h) 15 h; (i) 16 h e (j) 24 h de reação.....	96
Figura 48. Espectro de RMN de ¹³ C do polímero obtido catalisado por carbono puro previamente calcinado a 200 °C.....	97
Figura 49. RMN de ¹³ C dos polímeros obtidos catalisados por H ₃ PW/C calcinado a 400 °C por (a) 4 h; (b) 6 h; (c) 8 h; (d) 10 h; (e) 12 h; (f) 13 h; (g) 14 h; (h) 15 h; (i) 16 h e (j) 24 h de reação.....	98
Figura 50. Espectros de RMN de ¹ H dos pré-polímeros com 1, 2, 3 e 4 h de reação.....	99

Figura 51. DRX dos polímeros obtidos no (a) primeiro, (b) segundo e (c) terceiro ciclos reacionais.....	102
Figura 52. DRX dos polímeros obtidos catalisados por H ₃ PW/C calcinado a 400 °C por (a) 4 h; (b) 6 h; (c) 8 h; (d) 10 h; (e) 12 h; (f) 13 h; (g) 14 h; (h) 15 h; (i) 16 h e (j) 24 h de reação.....	103
Figura 53. Curvas DSC dos polímeros obtidos no (a) primeiro, (b) segundo e (c) terceiro ciclos reacionais.....	105
Figura 54. Imagens de MEV do catalisador contendo 20% H ₃ PW/C, recém calcinado a 400 °C, antes da reação de policondensação catalítica.....	107
Figura 55. Imagens de MEV do catalisador suportado após os três ciclos reacionais e após tratamento térmico a 400 °C por 2 h.....	108
Figura 56. RMN de ¹ H dos polímeros obtidos catalisados por (a) sílica pura e por 20% H ₃ PW/SiO ₂ calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C.....	110
Figura 57. RMN de ¹³ C dos polímeros obtidos catalisados por (a) sílica pura e por 20% H ₃ PW/SiO ₂ calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C.....	112
Figura 58. RMN de ¹ H dos polímeros obtidos catalisados por (a) alumina pura e por 20% H ₃ PW/Al ₂ O ₃ calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C.....	113
Figura 59. RMN de ¹³ C dos polímeros obtidos catalisados por (a) alumina pura e por 20% H ₃ PW/Al ₂ O ₃ calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C.....	115
Figura 60. DRX dos polímeros obtidos catalisados por (a) sílica pura e por 20%H ₃ PW/SiO ₂ calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C.....	117
Figura 61. DRX dos polímeros obtidos catalisados por (a) alumina pura e por 20%H ₃ PW/Al ₂ O ₃ calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C.....	117
Figura 62. Esquema simplificado do processo de desidratação da superfície da sílica.....	118
Figura 63. Polímero obtido após catálise por 20%H ₃ PW/C por um período reacional de 15 h. Temperatura reacional = 180 °C. Temperatura de calcinação do catalisador = 400 °C.....	120
Figura 64. Polímeros obtidos após catálise por (a) sílica pura e por 20%H ₃ PW/SiO ₂ previamente calcinados a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C. Tempo reacional de 15 h. Temperatura reacional = 180 °C.....	121
Figura 65. Polímeros obtidos após catálise por (a) alumina pura e por 20%H ₃ PW/Al ₂ O ₃ previamente calcinados a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C. Tempo reacional de 15 h. Temperatura reacional = 180 °C.....	122

Lista de Esquemas

Esquema 1 – Descrição esquemática da síntese do poli(<i>p</i> -dioxanona) catalisada por sílica funcionalizada tratada com Sn(Oct) ₂	8
Esquema 2 - Funcionalizações da superfície da sílica e polimerizações.....	9
Esquema 3 - Mecanismo de polimerização do tipo coordenação-inserção polimerização utilizando complexos de alumínio.....	15
Esquema 4. Variações estruturais em função da temperatura para o H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ com diferentes hidratações.....	23
Esquema 5. Reação de esterificação de anidrido ftálico na presença de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	25
Esquema 6. Rotas de utilização do ácido láctico como molécula base para a síntese de diferentes intermediários químicos.....	27
Esquema 7. (i) Formação reversível dos dímeros lineares (L ₂ A) do ácido láctico. (ii) Formação ou hidrólise dos oligômeros. Usualmente, $n = 1$ e $1 < m \leq 3$	28
Esquema 8. Processo de fermentação láctica a partir da glicólise.....	34
Esquema 9. Síntese do pré-polímero sem catalisador.....	82
Esquema 10. Polimerização catiônica por abertura de anel para o PLA.....	85
Esquema 11. Polimerização aniônica por abertura de anel para o PLA.....	86
Esquema 12. Polimerização por abertura de anel a partir do mecanismo de coordenação-inserção.....	87

Introdução

1. Introdução

O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis derivados da biomassa, os chamados biomateriais, têm apresentado grande interesse principalmente em aplicações biomédicas como alternativa aos materiais biocompatíveis tradicionais (materiais metálicos e cerâmicos), os quais podem causar a corrosão do osso quando colocado no corpo humano, além de requererem uma segunda cirurgia para que o implante seja então removido.^{1,2}

O elevado interesse na produção de materiais derivados da biomassa se deve principalmente ao aumento do valor agregado às matérias primas fósseis ligado a constante liberação de gases associados ao efeito estufa e, portanto, ao aquecimento global. A biomassa apresenta a vantagem de ser uma fonte renovável além de ser encontrada com abundância na natureza. Seu processamento libera grande quantidade de energia e sua manutenção depende somente do sol, de sais minerais presentes no solo e de CO₂ capturado da atmosfera.³ Os materiais provenientes da biomassa tendem a se degradar mais facilmente, diminuindo portanto os impactos ambientais causados pelo acúmulo de lixo sintético na natureza.

Poliésteres derivados de três monômeros, ácido láctico, ácido glicólico e caprolactona, são comumente usados clinicamente.^{4,5} Estes materiais são caracterizados pelo tempo de degradação, que pode variar de dias a anos, dependendo da formulação e da massa molar inicial. A degradação se dá através da hidrólise das ligações éster previamente formadas durante as sucessivas reações de polimerização dos grupos hidroxilas e carboxilas terminais. Os produtos resultantes da degradação são transformados em subprodutos de baixa ou nenhuma toxicidade e sua eliminação pode ocorrer posteriormente através da atividade celular normal e da urina.^{6,7}

O poli(ácido láctico) (*PLA*) é um dos mais promissores polímeros biodegradáveis devido às suas características mecânicas, à processabilidade termoplástica e às suas propriedades biológicas, como a biocompatibilidade e a biodegradabilidade.⁸ Além disso, esse tipo de polímero pode estimular células isoladas na regeneração de tecidos e na liberação de drogas como analgésicos, anti-inflamatórios e antibióticos. Nesse caso, o produto de degradação será o ácido láctico, que pode ser utilizado posteriormente nos processos metabólicos para a formação de ATP (Adenosina Trifosfato) por meio do Ciclo de Cori, no qual há conversão de glicose-lactato-glicose durante períodos de privação de oxigênio nos músculos.⁸⁻¹⁰

A polimerização do ácido láctico pode se dar através de duas rotas sintéticas principais: a policondensação e a condensação direta, que envolve a utilização de solventes dentro de alto vácuo e temperatura para remoção de água produzida na condensação.^{11,12} O polímero resultante apresenta peso molecular intermediário, principalmente devido à presença de moléculas de água e impurezas, podendo ser usado dessa forma ou acoplado a isocianatos, epóxidos ou peróxidos para produzir uma nova faixa de peso molecular.¹³ Além disso, o polímero também pode ser obtido através da formação de um dímero cíclico intermediário (lactídeo) em um processo livre de solvente, sendo posteriormente purificado por destilação.¹⁴ Para tal, o uso de catalisadores ácidos se torna necessário para que o processo de abertura do anel possa resultar em um polímero com massa molar controlada.¹⁵

Embora o *PLA* se mostre um material altamente prático, o alto custo de produção limita sua utilização em materiais de uso mais ordinário, como por exemplo na fabricação de embalagens.¹⁶ A extensiva utilização do *PLA* no consumo e aplicações biomédicas irá ser ditada principalmente pela redução dos custos de produção. Esta meta pode ser atingida pelo controle das propriedades de superfície e tamanho de cadeia do polímero, os quais podem ser facilitados e melhorados através do uso de um catalisador eficiente. Esta eficiência pode ser alcançada se o catalisador for estereoespecífico e isotático para a formação da cadeia polimérica.

A utilização de catalisadores ácidos heterogêneos para obtenção do *PLA* minimiza o custo de produção, já que o catalisador pode ser reutilizado após cada ciclo reacional, evitando assim a formação de grandes quantidades de resíduos tóxicos que podem ser liberados posteriormente no meio ambiente. Além disso, esse tipo de catalisador apresenta diversas vantagens como alta acidez, alta estabilidade térmica, baixa volatilidade, baixa tendência a sofrer corrosão e alta atividade e seletividade para diferentes reações, quando comparados aos catalisadores comumente utilizados para a produção do *PLA*, como octanoato de estanho(II), além de complexos monometálicos de homopiperazina de Ti(IV), alcóxidos de alumínio, entre outros.^{17,18}

Alguns requerimentos devem ser alcançados para que um catalisador seja atrativo industrialmente:

- a) A matéria prima para a síntese catalítica deve ser barata e comercialmente disponível;
- b) A síntese do catalisador deve apresentar somente uma ou poucas etapas de reação, além de produzir material em quantidades satisfatórias;

c) No caso da polimerização, quando a reação ocorre na ausência de solventes, elevadas temperaturas devem ser aplicadas. Para o *PLA*, a temperatura comum de reação gira em torno de 180 °C. Portanto, o catalisador deve ser termicamente estável e de baixa tendência a lixiviação;

d) O catalisador deve produzir polímeros com massa molecular controlada e de baixa polidispersividade;

e) Os polímeros resultantes da atividade catalítica devem ser produzidos em elevada quantidade, a fim de baratear ainda mais os custos de produção.¹⁹

Neste sentido, um ponto a ser destacado são as condições reacionais adotadas atualmente para a produção do *PLA*. No estado da arte é bem conhecido o emprego de CO₂ supercrítico para que se atinjam condições reacionais que excedam a temperatura crítica (T_c) e a pressão crítica (P_c) a fim de se alcançarem polímeros com propriedades interessantes como o aumento da plasticidade e da massa molar da cadeia polimérica final.²⁰ Além disso, a grande maioria das reações conhecidas para a produção do ácido lático utiliza catalisadores homogêneos, como o octanoato de estanho(II) ou 2-etilhexanoato de estanho(II), o qual é de difícil recuperação do meio reacional, resultando em elevados custos de produção.

Os heteropoliácidos de Keggin, de fórmula geral H_{8-n}X_nM₁₂O₄₀, onde n é o estado de oxidação do heteroátomo X, podem ser aplicados como catalisadores ácidos em diversas reações em âmbito industrial.²¹⁻²³ Sua elevada estabilidade térmica, elevada força ácida e baixa redutibilidade, para grande maioria desses sólidos, o que faz com que esse heteropoliânion seja comumente utilizado em catálise ácida e redox. Contudo, sua aplicação direta como catalisador heterogêneo é normalmente limitada, devido à sua baixa área superficial (< 10 m² g⁻¹) e alta solubilidade em reações conduzidas em solventes polares. Uma forma de melhorar as características desse material seria a sua dispersão sobre um sólido poroso como sílica, zeólita, matriz polimérica e carbono ativado.²⁴⁻²⁷ A estrutura porosa e a superfície química do carbono ativado são importantes propriedades em conexão com seu comportamento adsorvente. Os grupos funcionais na superfície desse material influenciam de maneira decisiva nas propriedades catalíticas e eletrônicas, principalmente quando utilizados como suporte.²⁸ Devido à sua elevada área superficial, podendo chegar até 2000 m² g⁻¹, o carbono ativado tem capacidade de capturar certa quantidade de heteropoliácidos em seus poros, através de interações físicas e químicas na superfície do carbono.²⁹ O catalisador suportado pode ser então utilizado convenientemente para reações orgânicas em fase líquida e em fase de vapor em meio polar.

1.1. Sílica e Alumina na catálise de polímeros

Os três elementos mais abundantes da crosta terrestre são o oxigênio, o silício e o alumínio, perfazendo 81% do total de elementos químicos presentes na Terra. O silício, por exemplo, é encontrado em sua maioria combinado ao oxigênio em rochas como minerais silicatos, sendo feldspato e quartzo os silicatos minerais mais conhecidos e utilizados em todo o mundo. Em condições naturais, o silício não é influenciado por processos redox e pode ser encontrado tanto na forma amorfa, presente como um pó pardo conhecido como sílica gel, quanto na forma cristalina.³⁰

Sílica, ou dióxido de silício, é o termo geral aplicado para compostos inorgânicos que contenham silício e oxigênio. Já o termo silicato tende a fazer referência a compostos que contenham sílica, oxigênio e algum metal em sua estrutura. Entretanto, essa divisão ainda não é muito difundida no campo científico, já que muitos autores consideram que qualquer composto inorgânico de silício e oxigênio pode ser considerado um silicato. A partir do quartzo, o silício pode ser purificado para fazer parte da construção de materiais semicondutores ou de sensores elétricos. Contudo, a maioria do silício encontrado na terra ainda é usada para aplicações fotovoltaicas cuja qualidade é menor do que a requerida para a indústria de semicondutores.³¹ Quando misturada ao cal e ao carbonato de sódio, a sílica se torna matéria prima principal para a produção de vidros comuns. Já quando misturada com óxido de boro, há a formação dos famosos pirex, vidros resistentes a elevadas temperaturas, que podem ser levados diretamente à chama sem destruição do material.³²

Apesar de sua baixa solubilidade em água ($0,00012 \text{ g mL}^{-1}$), a sílica está presente em muitas aplicações industriais como na área de abrasivos, eletrônicos e construção. A sílica em pó também pode ser utilizada para diminuir a formação de espuma em produtos alimentícios, assim como reduzir a aglomeração de pós ou deixar os líquidos mais claros.³³ A baixa solubilidade da sílica está associada a sua estrutura iônica infinita, mantida por fortes ligações do tipo Si-O. Na realidade, dados de cristalografia de raios X sugerem que a forte diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio e silício, em torno de 1,7, faz com que as ligações sejam quase 50% iônicas e 50% covalentes. Assim, quando na forma de SiO_2 , o silício está ligado iônicamente a dois átomos de oxigênio. Entretanto, quando estruturas em camadas são formadas, o silício se liga a quatro átomos de oxigênio vizinhos localizados nos vértices de um tetraedro, com elevado grau de caráter covalente formando uma rede

tridimensional que se repete ao longo da estrutura. Portanto, os silicatos são parcialmente covalentes, constituídos por unidades tetraédricas do tipo $(\text{SiO}_4)^{4-}$, não havendo uma completa separação de cargas, com formação dos íons Si^{4+} e O^{2-} (Figura 1).³⁴

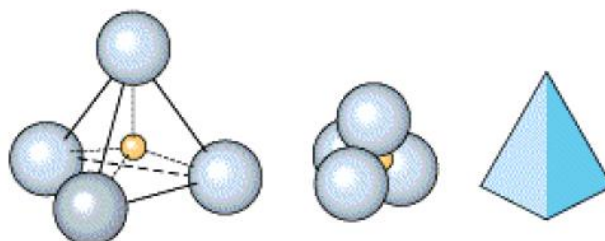
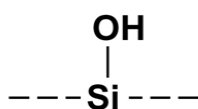


Figura 1. Representação da estrutura tridimensional de um silicato.

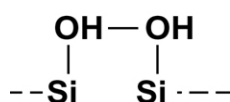
Os silicatos podem ser classificados como ortossilicatos, piroossilicatos, silicatos cíclicos, silicatos em cadeia ou silicatos lamelares. Essa classificação, de acordo com a mineralogia, é feita levando-se em consideração a relação Si:O na fórmula química além dos arranjos tetraédricos SiO_4 .³⁵ Na estrutura da sílica é possível encontrar uma variedade de grupos silanóis, silício ligado a hidroxilas, com reatividades diferentes e que são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas dessa matriz.³⁶

Existem cinco diferentes tipos de adsorção na superfície da sílica hidroxilada:

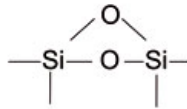
- a) As que apresentam grupos silanóis livres;



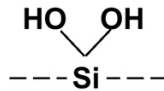
- b) As que apresentam grupos silanóis viscinais;



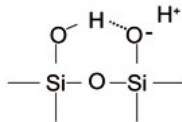
- c) As ligações do tipo siloxanos;



- d) Os grupos silanóis geminais;



- e) Os grupos silanóis ligados por hidrogênio;

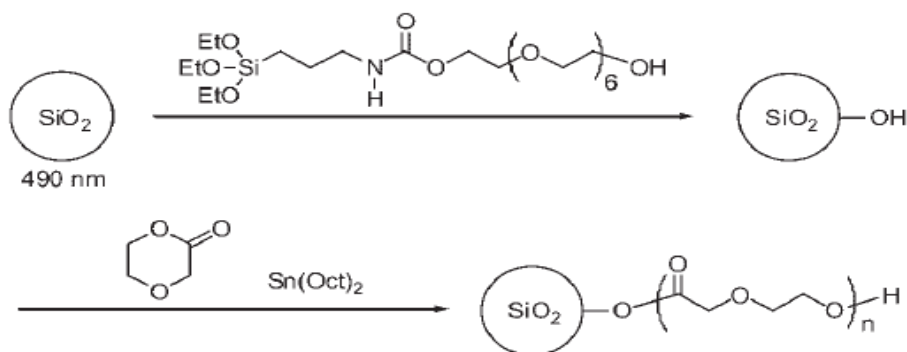


Os grupos silanóis são ácidos fracos e sua concentração na superfície da sílica depende da temperatura a qual o sólido está exposto assim como da umidade e do tempo de armazenamento da amostra.³⁶

A incorporação da sílica porosa no campo de pesquisas biomédicas tem ganhado grande destaque por se tratar de um material de área superficial considerável, que pode variar de 400 a 1000 m²/g, podendo ser facilmente degradado em ácido silícico quando em meio aquoso, componente atóxico aos tecidos do corpo humano.³⁷ Além disso, a superfície da sílica porosa pode ser facilmente modificada a partir da incorporação de uma grande variedade de compostos químicos, como silanos, por exemplo, em condições moderadas de reação. Para a utilização de materiais porosos como agente de liberação, o controle eficiente da adsorção e da liberação da droga pode ser alcançado por meio da funcionalização da superfície, assim como da alteração do tamanho e da estrutura do poro do material.³⁸

Yoon e colaboradores observaram que a superfície da sílica funcionalizada possui a capacidade de polimerizar o *p*-dioxanona para a formação do poli(*p*-dioxanona), um polímero biodegradável de elevada flexibilidade utilizado extensivamente como material de sutura cirúrgica do tipo monofilamento, com

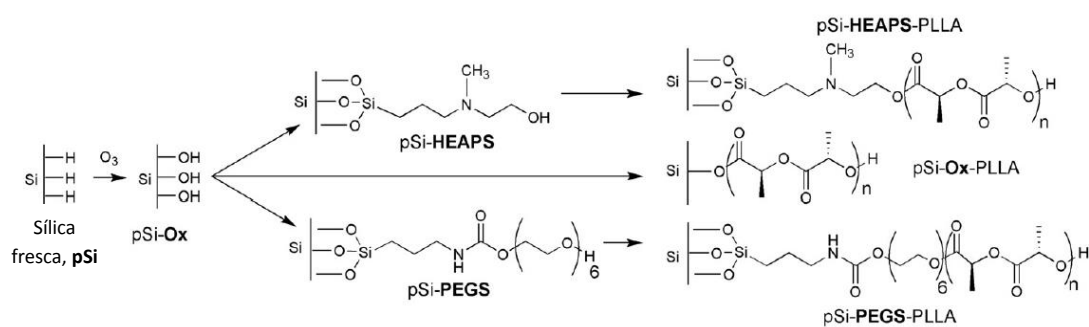
porcentagem atômica de carbono e oxigênio de 37,13 e 39,01%, respectivamente.³⁹ A funcionalização da sílica se deu a partir da formação de monocamadas auto-organizadas (self-assembled monolayers) contendo grupos hidroxila na superfície. As monocamadas são resultado da adição de N-trietoxisililpropil-o-poli(óxido de etileno)uretano a uma solução de partículas de sílica em 20 mL de xileno. Após diversos tratamentos, as partículas secas (microesferas híbridas) foram tratadas com 2-etilhexanoato de estanho(II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) para finalmente polimerizar o *p*-dioxanona. O esquema reacional pode ser observado a partir do **Esquema 1**. O autor observou que a polimerização do *p*-dioxanona se dá por abertura de anel, assim como ocorre com a polimerização do *PLA*. Além disso, o autor sugere que os grupos hidroxilas terminais na superfície das partículas de sílica agem como iniciadores, permitindo a ligação facilitada da primeira molécula do monômero *p*-dioxanona para posterior polimerização. Sílica não funcionalizada também foi testada na reação e nenhuma quantidade considerável de poli(*p*-dioxanona) foi obtida.



Esquema 1. Descrição esquemática da síntese do poli(*p*-dioxanona) catalisada por sílica funcionalizada tratada com $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.³⁹

Outra utilização da sílica está na construção de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos que têm ganhado destaque no meio acadêmico devido a possibilidade de serem utilizados como biomateriais capazes de substituir tecidos humanos danificados ou até mesmo de serem utilizados como dispositivos de liberação de drogas. Trata-se de materiais macroscopicamente homogêneos, cujas características refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados, com interessantes propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que se assemelham aos materiais cerâmicos em relação a sua estabilidade térmica, e aos polímeros orgânicos, devido a processabilidade e flexibilidade das cadeias carbônicas.⁴⁰

A biocompatibilidade da sílica porosa com o *PLLA* foi discutida por McInnes e colaboradores para a preparação de um material híbrido inorgânico/orgânico biodegradável que pode ser amplamente utilizado na engenharia de tecidos e no campo farmacêutico, para sistemas de liberação controlada de drogas.⁴¹ Micropartículas de sílicas (pSi) foram preparadas a partir de sílica porosa e funcionalizadas utilizando N-hidroxietil-3-aminopropil trimetóxisilano (**HEAPS**, N-(hydroxyethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane) e N-trietóxisililpropil-O-poliétileno óxido uretano (**PEGS**, N-(triethoxysilylpropyl)-O-polyethylene oxide urethane). A sílica funcionalizada foi então encharcada com tolueno e Sn(Oct)₂ antes de entrar em contato com o *L*-ácido láctico para a reação de polimerização ter início, como representado no **Esquema 2**, sendo que a sílica oxidada é representada por pSi-Ox.



Esquema 2. Funcionalizações da superfície da sílica e polimerizações.

Os autores observaram que os grupos silanóis do pSi-Ox-*PLLA* são iniciadores mais ativos do que as hidroxilas formadas a partir da interação da sílica com os outros complexos devido a um menor espaçamento entre as cadeias, o que favoreceria a reação de polimerização por abertura de anel. Tal observação foi comprovada a partir de análises de XPS, nas quais o teor de carbono das amostras aumentou de 1,8% para 49,8% no material híbrido pSi-Ox, enquanto que para os materiais pSi-**HEAPS** e pSi-**PEGS** aumentaram de 31% para 51,7% e de 18,3% para 43,5%, respectivamente. Além disso, o híbrido apresentou uma temperatura de decomposição de aproximadamente 282 °C, sendo 50 °C mais estável do que o *PLLA* puro. Dessa forma, o material híbrido poderia ser utilizado tanto em sistemas de liberação de drogas quanto na engenharia de tecidos para a fabricação de dispositivos cujas características requeridas de degradação do complexo não possam ser alcançadas com somente um tipo de material.

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. Apresenta grande importância econômica, sendo a bauxita o minério de alumínio mais utilizado em todo o mundo. Bauxita, na realidade, é um nome genérico dado para diferentes minerais com fórmulas gerais do tipo $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, em que $1 < x < 3$. O alumínio também pode ser encontrado em rochas da classe dos aluminossilicatos, tendo como principais exemplos o feldspato e a mica.³⁴

De acordo com o Instituto Brasileiro de Mineração (**IBRAM**), somente em 2014 aproximadamente 87% da extração nacional de bauxita ocorreu no Estado do Pará. Destes, 54% da extração foi destinada à produção de alumina (Al_2O_3) e 35%, de alumínio.⁴² Já do ponto de vista mundial, a China, seguida pela Rússia e Canadá, foram os maiores produtores de alumínio do mundo em 2014, de acordo com o órgão United States Geological Survey (**USGS**).⁴³ Nessa mesma lista, o Brasil ocupa a nona posição, com produção de aproximadamente 960 milhões de toneladas de alumínio (**Tabela 1**). Somente nos Estados Unidos, aproximadamente 1960 milhões de toneladas de alumínio foram produzidos em 2014, sendo que 38% foram destinados para uso doméstico, 22% para a fabricação de embalagens, 13% no setor da construção civil, 9% na indústria elétrica, 8% na indústria de maquinaria e 7% na indústria de bens duráveis.⁴³ No Brasil, o setor de embalagens é a maior fonte consumidora de alumínio do país, seguido pelo setor de transportes, da construção civil e o da indústria elétrica. Os produtos de alumínio mais consumidos são as chapas e lâminas, seguidas dos extrudados e dos fundidos.⁴⁴

O alumínio também é muito utilizado como antiácido para o tratamento de indigestões, na forma de hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$), e no tratamento da água potável, na forma de sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), como coagulante para redução da matéria orgânica, turbidez e presença de microrganismos.⁴⁵ Entretanto, o alumínio provoca intoxicações agudas em pessoas com insuficiência renal, devido a dificuldades de excreção do metal. Além disso, foi comprovado que pacientes que sofrem da doença de Alzheimer possuem depósitos de alumínio no cérebro, que podem levar à degeneração de neurônios expostos a esse metal, além da agregação e neurotoxicidade da proteína A β capaz de formar as placas amilóides, placas proteicas insolúveis resultantes de fragmentos da clivagem incorreta da proteína precursora do amilóide. O desenvolvimento das placas amilóides ao longo da vida é um processo normal, contudo, pessoas que sofrem da doença de Alzheimer apresentam uma quantidade elevada dessas placas em regiões específicas do

cérebro, o que interrompe a comunicação neuronal, resultando na perda da memória e em diversos distúrbios cognitivos.⁴⁶

A alumina, de fórmula Al_2O_3 , apresenta duas formas cristalinas principais: a $\alpha-Al_2O_3$, ou corindo, que é utilizada comumente no polimento de vidros devido a sua elevada dureza (9 na escala de Mohs), e a $\gamma-Al_2O_3$, que pode ser obtida a partir do hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$, a elevadas temperaturas ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$), as quais podem ser observadas na **Figura 2**.³⁴ Enquanto a $\alpha-Al_2O_3$ não é atacada por ácidos, a $\gamma-Al_2O_3$ pode ser dissolvida em ácidos e é capaz de absorver água, sendo bastante utilizada, por exemplo, como fase estacionária na cromatografia para separação de compostos polares. A estrutura cristalina da $\alpha-Al_2O_3$ contém átomos de oxigênio arranjados em um empacotamento hexagonal denso, com dois terços dos interstícios octaédricos ocupados por íons Al^{3+} , enquanto que a estrutura da $\gamma-Al_2O_3$ apresenta a mesma estrutura contudo com um “defeito” longitudinal, o que resulta em uma rápida absorção de moléculas de água, por isso sua elevada dissolução em ácidos.⁴⁷

Tabela 1. Produção aproximada mundial de alumínio fundido nos anos de 2013 e 2014.⁴³

Países	Produção aproximada (milhões de toneladas)	
	2013	2014
China	23300	22100
Rússia	3500	3720
Canadá	2940	2970
Emirados Árabes Unidos	2400	1860
Índia	2100	1700
Estados Unidos	1720	1960
Austrália	1680	1780
Noruega	1200	1100
Brasil	960	1300

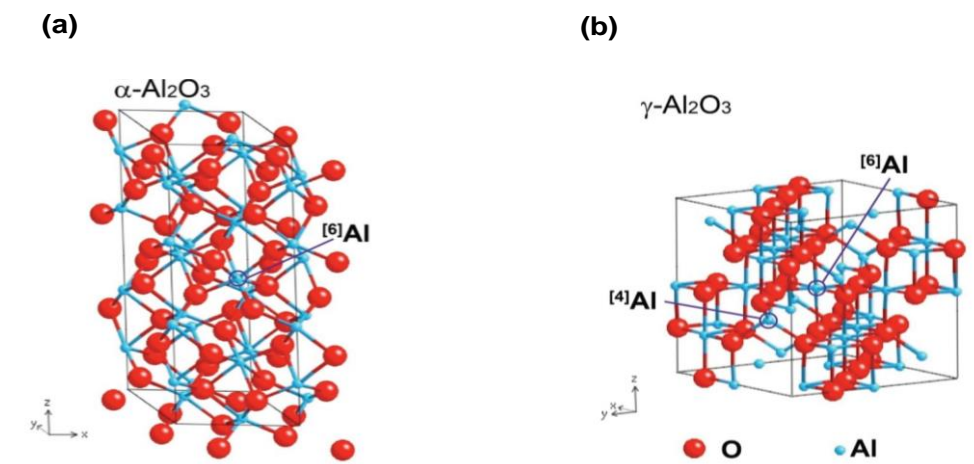


Figura 2. Estrutura cristalina da (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e da (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Entretanto, existem pelo menos oito fases cristalográficas da alumina anidra, todas resultantes de diferentes graus de aquecimento (**Tabela 2**). Estes são os polimorfos metaestáveis da alumina, o que faz do seu uso na catálise algo extremamente criterioso, já que dependendo da temperatura de reação, uma fase metaestável diferente da alumina, com características de área superficial e volumes de poros variados podem ser alcançados.⁴⁷

No ramo da catálise polimérica, ainda são muito escassos os trabalhos utilizando alumina. Entretanto, o uso do alumínio é bastante difundido, principalmente na forma de complexos, para reações de policondensação com a formação de materiais biodegradáveis. O estudo e utilização do alumínio na forma de complexos é um campo promissor, principalmente na área catalítica. Diversos são os trabalhos que utilizam complexos de alumínio como catalisadores ácidos de Lewis de reações de polimerização por abertura de anel.^{48,49} Isso se deve a sua baixa toxicidade e ao elevado controle da estereoquímica do produto polimérico obtido. Entretanto, é importante ressaltar que a performance catalítica de complexos metálicos é altamente afetada pelas propriedades estéricas e eletrônicas dos ligantes de coordenação.⁵⁰

A técnica de polimerização por abertura de anel tem sido aplicada na utilização de monômeros racêmicos, como o *D,L*-ácido láctico, por exemplo, a fim de possibilitar a formação de estereoblocos ou estereocomplexos, cujas características do polímero final tendam a ser mais interessantes do que aquelas obtidas com polímeros enantiopuros, quando se diz respeito à estabilidade térmica e mecânica, por exemplo.^{51,52} Dessa forma, para que esses copolímeros estereocomplexos sejam

sintetizados, é necessária a presença de um catalisador que seja capaz de determinar o grau de estereorregularidade do *PLA*, aumentando a estereosseletividade para um estereoisômero em particular. Dentre os catalisadores mais utilizados para a síntese de estereoblocos por polimerização do tipo abertura de anel, os complexos de alumínio têm atraído grande interesse no meio acadêmico devido a sua baixa toxicidade, alta acidez de Lewis, baixo custo e alto estereocontrole sobre esse tipo de reação.^{53,54}

Tabela 2. Fases cristalográficas da alumina anidra.⁴⁷

Fases cristalográficas	Estruturas cristalinas
A	Hexagonal
Γ	Tetragonal
	Espinélio
H	Espinélio
	Ortorrômbico
Δ	Tetragonal
	Monoclínico
Θ	Monoclínico
Λ	Cúbico
	Hexagonal
X	Hexagonal
K	Hexagonal

Roymuhury e colaboradores estudaram a atividade catalítica de complexos de alumínio baseados em ligantes aminofenóxidos bidentados em reações de polimerização por abertura de anel e determinaram o padrão estereoquímico da microestrutura polimérica formada.⁵⁵ Para a síntese dos complexos, foram utilizados três tipos de ligantes fenóxidos cuja unidade estrutural comum era a molécula 2,4-di-tert-butilfenol. A diferença entre os ligantes estava na estrutura da amina secundária para formar a dietilamina, a diisopropilamina ou a piperidina. Em seguida, os autores

obtiveram os complexos de alumínio após a reação entre o trimetilalumínio e os ligantes recém formados, com uma proporção estequiométrica de 1:1 utilizando tolueno como solvente a temperatura ambiente. O modelo reacional pode ser observado a partir da **Figura 3**.

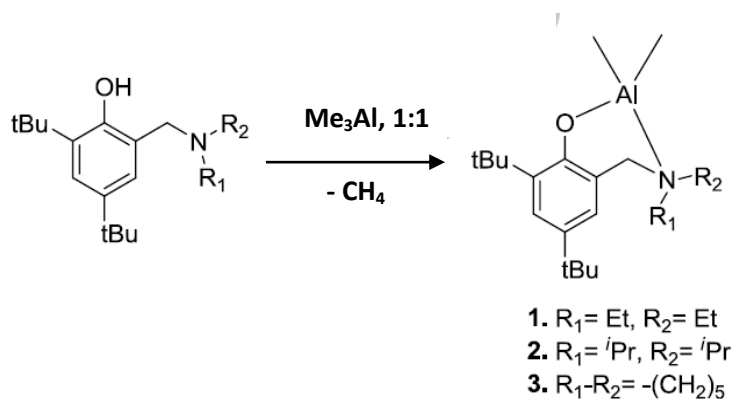
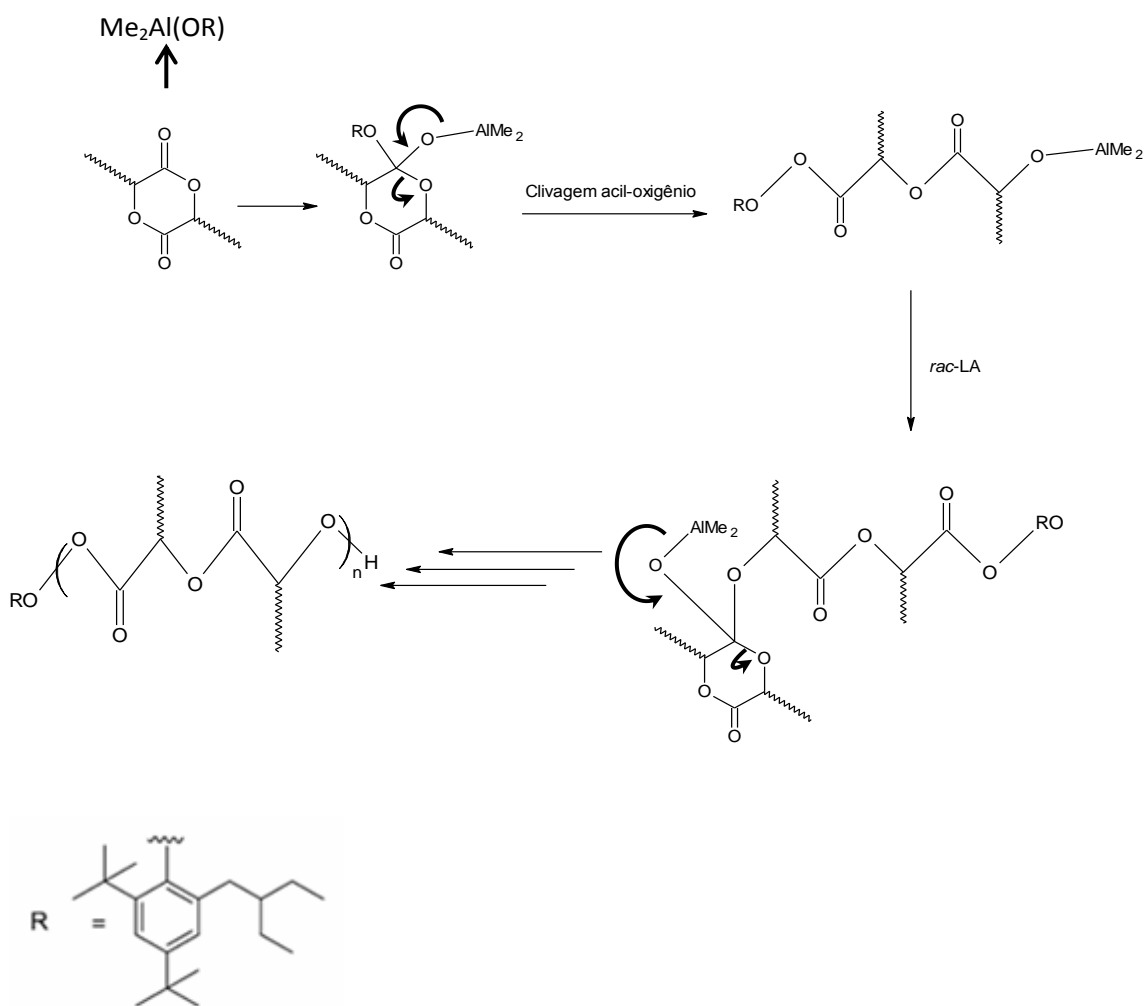


Figura 3. Modelo reacional para a formação dos complexos de alumínio.

Os complexos foram então empregados em reações de polimerização por abertura de anel utilizando *D,L*-ácido láctico e *L*-ácido láctico como monômeros de partida. Todos os complexos exibiram atividade moderada para a polimerização, cuja intensidade diminuiu do ligante 1 para o ligante 3 (dietilamina > diisopropilamina > piperidina), devido à diminuição da eletronegatividade do átomo de nitrogênio. Essa diminuição da eletronegatividade influencia diretamente na acidez de Lewis, que também diminuiu. Como a taxa de coordenação dos ligantes lactídeos é altamente dependente da acidez de Lewis do metal, uma diminuição da atividade catalítica é observada para esse caso. Além disso, foi observado que para o *L*-ácido láctico, os polímeros obtidos eram do tipo isoatático enquanto que para o *D,L*-ácido láctico houve enriquecimento heteroatático no polímero como resultado da inserção alternativa das unidades (*L,L*) e (*D,D*) do lactídeo durante a propagação da cadeia polimérica. Os autores também identificaram um aumento da atividade catalítica dos complexos quando a reação de polimerização ocorria na presença de álcool benzílico (BnOH), já que esse funciona como inicializador da reação.

Roy-muhury e colaboradores sugerem que a reação de polimerização utilizando os complexos de alumínio preparados segue um mecanismo do tipo coordenação-inserção, como representado no **Esquema 3**.



Esquema 3. Mecanismo de polimerização do tipo coordenação-inserção polimerização utilizando complexos de alumínio.⁵⁵

No mecanismo sugerido por Roymuhury, o primeiro passo da polimerização envolve uma complexação fraca entre o lactídeo, a partir do grupo acila, e o ácido de Lewis representado pelo alumínio central para formar um intermediário de alumínio tetracoordenado. Depois da formação do precursor, um estado de transição tetracoordenado é formado a partir da inserção de um monômero lactídeo em uma ligação M-O iniciada por um ataque nucleofílico do ligante no carbono da carbonila do monômero. Em seguida, há a ruptura da ligação acil-oxigênio resultando na abertura do anel.

Zhong e colaboradores sintetizaram uma série de alcóxidos de alumínio (enantio-puros e racêmicos) utilizando o ligante de Jacobsen (**Figura 4**) para a formação de um complexo organometálico de alumínio a fim de preparar

estereoblocos de *PLA* do tipo isotáticos a partir da mistura racêmica *D,L*-ácido láctico.⁵⁶ Sabe-se que quanto maior o grau de isotaticidade desse tipo de polilactídeo, maior será sua cristalinidade, resistência e dureza, características interessantes para a indústria de polímeros.⁵⁷

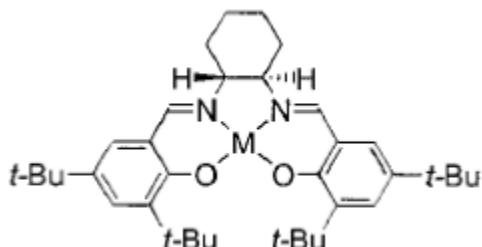


Figura 4. Estrutura química do ligante de Jacobsen.⁵⁶

O ligante de Jacobsen é muito conhecido na síntese orgânica por se tratar de um reagente barato e bastante útil em reações assimétricas, como a epoxidação assimétrica da olefina, por exemplo, na qual o alceno ataca o átomo de oxigênio intermediário do óxido metálico a partir de uma aproximação lateral. Já para as reações de abertura de anel, o ligante de Jacobsen se aproxima da olefina, na forma de ácido de Lewis, para criar um ambiente assimétrico para um ataque nucleofílico após um epóxido ter sido formado. De acordo com Jacobsen, o complexo de cromo(III) é mais reativo e enantioseletivo em reações de epoxidação de olefinas do que complexos de titânio e alumínio, que apresentaram reatividade similar, mas enantiosseletividade 5% menor quando comparados ao complexo de cromo(III).⁵⁸

Dessa forma, Zhong e colaboradores prepararam o complexo alcóxido de alumínio a partir de uma reação entre triisopropóxido de alumínio e o ligante de Jacobsen utilizando tolueno como solvente. A reação foi conduzida a uma temperatura constante de 80 °C por três dias. Foram obtidos dois tipos de complexos: um enantiopuro e uma mistura racêmica, todos em elevadas porcentagens. O modelo reacional pode ser observado a partir da **Figura 5**.

Em seguida, os complexos foram aplicados em reações de polimerização do *PLA* por abertura de anel lactídeo. Tanto o complexo enantiopuro quanto o racêmico produziram elevadas quantidades de poli-ácido láctico com massas moleculares bem controladas, tanto a partir do *L*-ácido láctico quanto a partir do *D,L*-ácido láctico, com baixos valores de polidispersividade. Os autores observaram que a reação ocorre a

partir da clivagem dos oxigênios acila do monômero lactídeo e a formação de ligações do tipo alcóxido de alumínio.



Figura 5. Preparação de complexos utilizando o ligante de Jacobsen.

Para a polimerização do *D,L*-ácido láctico, os autores obtiveram *PLA* cristalino, sugerindo que longas sequências isotáticas são geradas durante a polimerização. Os autores observaram que os polímeros obtidos a partir do *D,L*-ácido láctico utilizando o complexo de alumínio racêmico como catalisador formaram estereoblocos altamente isotáticos com alta conversão, enquanto os polímeros produzidos a partir do mesmo monômero utilizando os complexos enantiopuros como catalisador formaram estereoblocos com alta isotaticidade porém com baixa conversão, em torno de 21,1%. Além disso, a medida que a isotaticidade diminuía, um aumento da conversão era observado.

A partir de estudos cinéticos, os autores concluíram que quando o complexo enantiopuro é utilizado como catalisador para a polimerização do *D,L*-ácido láctico, a porção *L*-láctica do monômero polimeriza mais rápido do que a porção *D*-láctica. Dessa forma, há um aumento gradual do isômero *D*-ácido láctico no sistema reacional. Assim, a seqüência estereoquímica do polímero obtido é formada por longas cadeias de poli-*L*-ácido láctico seguida por longas cadeias de poli-*D*-ácido láctico, o que explica a diminuição da isotaticidade mesmo a altas conversões.

Com o intuito de superar os problemas acima referidos na produção do *PLA* e de demonstrar as vantagens em se aplicar os heteropolíácidos de Keggin na obtenção do polímero, o presente trabalho propõe o emprego do ácido 12-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, ou H_3PW) suportado em carbono ativado, sílica e alumina como catalisador isotático para síntese polimérica da mistura equimolar *D,L*-ácido láctico a fim de alcançar um polímero com alto teor de poli(*L*-ácido láctico) (*PLLA*) a partir de procedimentos mais simples e de baixo custo associado.

1.2. Heteropoliácidos (HPAs) de Keggin e o ácido 12-tungstofosfórico

O estudo dos heteropoliácidos teve início em 1826 a partir dos trabalhos de Jons Jacob Berzelius, um químico sueco fundador da química moderna e responsável por descrever pela primeira vez os elementos químicos cério, selênio e tório, até então desconhecidos no meio científico. Além disso, Berzelius foi o primeiro a introduzir o termo Catálise para explicar o aumento da velocidade de uma reação química a partir da interação entre certas substâncias.⁵⁹

Berzelius notou que a adição de molibdato de amônio (ortomolibdato de amônio) ao ácido fosfórico formava um precipitado amarelo o qual foi posteriormente identificado como o 12-molibdofosfato de amônio $[(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$, cuja reação química é representada na **Equação 1**:⁶⁰



Desde então, uma série de heteropoliácidos foram desenvolvidos, principalmente aqueles com três ou mais átomos diferentes do oxigênio os quais podem ser agrupados em duas regiões da Tabela Periódica: a dos metais de transição externa (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) e a de certos elementos do bloco *p* (B, Si, Ge, P, As, Sb, Te, I), como pode ser visualizado na **Figura 6**. Os poliânions formados pelos elementos de transição V, Mo e W pertencem a grupos de complexos conhecidos como heteropoliânions e isopoliânions, ou em geral, polioxometalatos.^{30,60}

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																

Figura 6. Elementos da Tabela Periódica que podem formar polioxometalatos.³⁰

Existe uma variedade enorme de polioxometalatos. Dentre os mais importantes estão os isopoliânions, os heteropoliânions e os isopoli e heteropoliânions com átomos

adenda, ou seja, átomos anexos que podem formar moléculas com isomerismo posicional. Os heteropoliânions podem ser incorporados por ácidos formando os heteropoliácidos (HPAs) que funcionam como uma classe de catalisadores ácidos importante para aplicações industriais em larga escala.⁶¹

Os heteropoliácidos possuem propriedades físico-químicas únicas, já que apresentam boa estabilidade térmica (330 – 400 °C); elevada mobilidade estrutural e multifuncionalidade; são menos corrosivos do que os ácidos convencionais; podem ser utilizados em sistemas homogêneos, heterogêneos ou bifásicos, tanto na forma suportada quanto de forma direta, são de fácil recuperação do meio reacional, são ácidos de Brønsted muito fortes e apresentam interessantes propriedades redox, possibilitando sua utilização tanto em catálise ácida quanto em catálise oxidativa.⁶² Para a catálise, os HPAs mais importantes são os de Keggin de fórmula geral $H_{8-x}X^xM_{12}O_{40}$ ou $H_{8-x+n}X^xM_{12-n}V_nO_{40}$, onde $X = Si, Ge, P$ ou As ; $M = Mo$ ou W . Os heteropoliácidos de Keggin foram elucidados em 1933, através de resultados de difração de raios X em pó realizados por J. F. Keggin que propôs com exatidão a estrutura cristalina (estrutura de Keggin), a partir do ácido dodecatungstofosfórico, ou ácido 12-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$). Além dos polioxometalatos de Keggin, existem também os polioxometalatos do tipo Wells-Dawson, $\alpha-[X_2M_{18}O_{62}]^{-9}$, e os de Preyssler, de fórmula geral $[(Y)X_5M_{30}O_{11}]^{-u}$, onde Y é um metal alcalino.⁶³ Além dos ânions de Keggin, são conhecidos também os heteropoliânions de Anderson, Silverton e Waugh.⁶⁰

Os heteropoliânions de Anderson apresentam fórmula geral $[H_xXM_6O_{24}]^{n-}$, onde X é um heteroátomo que está posicionado em uma cavidade central octaédrica compartilhado com seis octaedros do tipo MO_6 pelas arestas ($M = Mo$ ou W).⁶⁴ Os íons metálicos podem assumir diferentes números de oxidação variando entre +2 e +7 e, normalmente, comportam até 6 prótons em sua estrutura ($0 \leq x \leq 6$). Os heteropoliânions de Anderson são em sua maioria molibdatos e podem ser obtidos a partir de soluções aquosas entre pH 4 e 5, embora os sais de Mn, Co, Cu e Zn, de fórmula geral $X^{II}Mo_6$, sejam instáveis e de difícil recristalização.⁶⁰ As características principais dos heteropoliânions de Keggin, Anderson, Silverton, Waugh e Dawson são descritas na **Tabela 3**, que relaciona a fórmula geral dos heteropoliânions, as unidades principais, o tipo de compartilhamento, os grupos centrais e a razão entre o heteroátomo (X) e o poliátomo (M).

A estrutura do ácido 12-tungstofosfórico, de fórmula geral $H_3PW_{12}O_{40}$ (ou, de forma abreviada, H_3PW), é descrita por um tetraedro central, do tipo PO_4 , rodeado por 12 octaedros do tipo WO_6 compartilhados pelos vértices e pelas arestas. Os octaedros são arranjados em quatro unidades W_3O_{13} , conhecidas como tríades, que são formadas por três octaedros compartilhados pelas arestas e tendo um átomo de oxigênio em comum, o qual também é compartilhado com o tetraedro central PO_4 .

Tabela 3. Descrição dos principais tipos de heteropoliânions.⁶⁵

Estrutura	Fórmula Molecular	Unidades principais	Tipo de compartilhamento	Grupos centrais	Razão X:M
Keggin	$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	M_3O_{13}	Arestas	XO_4	1:12
Dawson	$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$	M_3O_{13}	Arestas	XO_4	2:18
Anderson	$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$	M_2O_{10}	Arestas	XO_6	1:6
Waugh	$X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}$	M_3O_{13}	Arestas	XO_6	1:9
Silverton	$X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$	M_2O_9	Face	XO_{12}	1:12

A estrutura completa do ânion comporta 40 átomos de oxigênio divididos em quatro tipos: 12 terminais do tipo $W=O$, 12 ligados de forma angular pelas arestas $W-O-W$, 12 ligados pelos vértices $W-O-W$ compartilhados pelos octaedros dentro da tríade W_3O_{13} , e quatro internos do tipo $P-O-W$.⁶⁶ A essa estrutura foi atribuída à designação de α -Keggin e, a partir dela, podem então ser determinados mais quatro isômeros, os isômeros β , λ , δ e ϵ , obtidos por rotação de 60° de um grupo M_3O_{13} , relativamente ao isômero α , sendo que, no caso do isômero ϵ , os quatro grupos M_3O_{13} sofreram rotação (**Figura 7**). A estrutura completa, envolvendo os cátions de compensação de carga e a microestrutura das partículas, pode ser dividida em primária, secundária e terciária, dependendo do tipo de catálise realizada.⁶³⁻⁶⁵

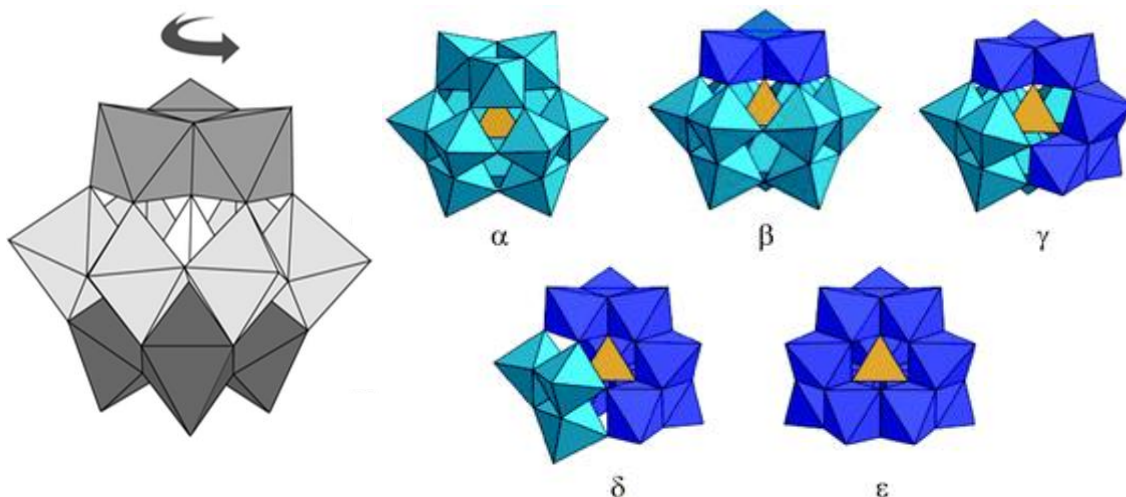


Figura 7. Estrutura primária e os diferentes isômeros do ânion de Keggin.⁶⁵

A estrutura primária, secundária e terciária de Keggin são devidamente representadas na **Figura 8**. A estrutura primária de Keggin consiste no ânion e tem simetria total tetraédrica. A periferia dos ânions contém ligações fracas ou ligações múltiplas não básicas a átomos de oxigênio pertencentes às ligações W-O-W dos vértices e das arestas, o que reduz a probabilidade de polimerização dos ânions.^{67,68} A estrutura secundária engloba os poliânions, os cátions e a água de cristalização, enquanto que a estrutura terciária é tridimensional do tipo cúbica de corpo centrado (CCC), contendo os poliânions nos vértices e as faces do cubo ocupadas por um próton coordenado a duas moléculas de água, formando a espécie iônica quase planar $[H_5O_2]^+$, ligadas a quatro ânions vizinhos por ligações hidrogênio aos oxigênios terminais dos ânions. Nessa fase, o HPA está na sua forma hexahidratada ($H_3PW \cdot 6H_2O$) com os íons dioxoânion ($H_5O_2^+$) e o oxoânion (H_3O^+) no equilíbrio.⁶⁹

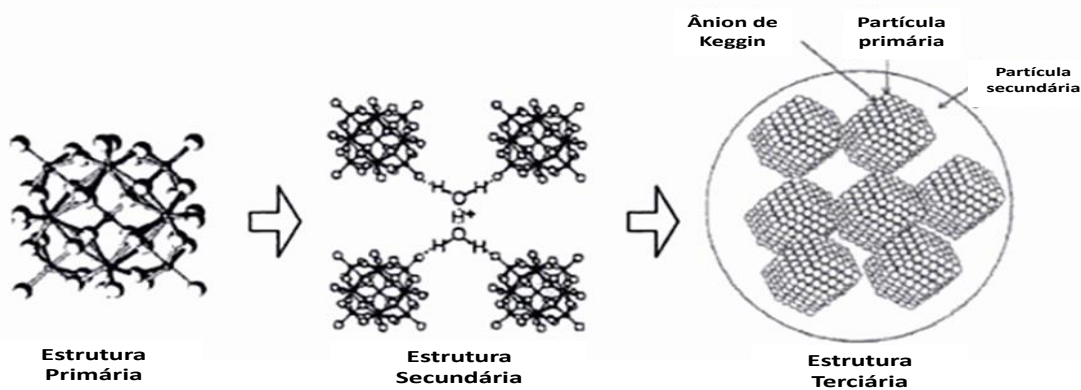
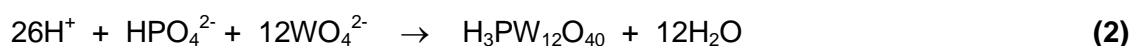


Figura 8. Estrutura primária, secundária e terciária do ânion de Keggin.⁶⁸

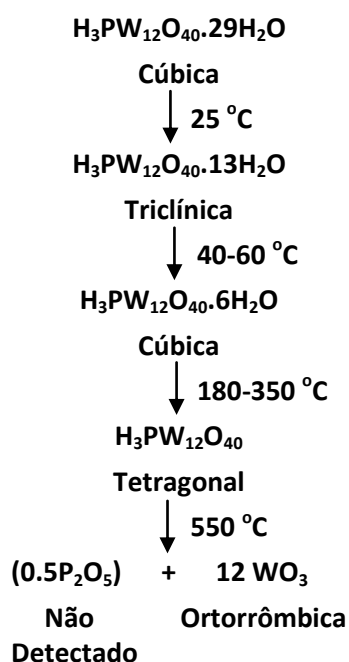
A estrutura de Keggin apresenta volume molecular de $[PW_{12}O_{40}]^{n-}$ de aproximadamente 685 Å e densidade da espécie $(H_5O_2)_3 \cdot [PW_{12}O_{40}]$ de 5,6 g cm⁻³. A combinação favorável entre o raio iônico e a carga do metal associada com a acessibilidade dos orbitais-*d* vazios para as ligações π metal-oxigênio contribui para que átomos de tungstênio(VI), assim como de molibdênio(VI), formem polioxoânions estáveis.⁷⁰

A síntese dos heteropoliácidos (**Equação 2**) envolve a dissolução em água dos oxoânions dos elementos envolvidos, como molibdatos, vanadatos, fosfatos e tungstatos seguida pela acidificação do meio, normalmente realizada a partir da introdução de ácido fosfórico no sistema reacional.⁶⁸⁻⁷⁰ A relação estequiométrica da síntese rege o processo, contudo, um controle rigoroso do pH e da temperatura devem ser realizados a fim de alcançar maiores rendimentos.



A água de cristalização na estrutura secundária de Keggin aumenta a mobilidade do próton e facilita a sorção de moléculas polares que podem penetrar facilmente na massa (*bulk*) cristalina, em regiões próximas aos poliânions para formar monômeros protonados ou *clusters* oligoméricos. A água também pode participar de reações catalíticas, tanto como substrato quanto como produto da reação, como o que ocorre em reações de desidratação de alcoóis ou hidratação de olefinas.⁷¹ A quantidade de moléculas de água de cristalização na estrutura do HPA pode variar de 0 a 30 moléculas por ânion. Com isso, dependendo do grau de hidratação, a estrutura final do heteropoliácido pode ser classificada como cúbica, triclínica ou tetragonal (**Esquema 4**).^{72,73}

Os heteropoliácidos de Keggin são considerados ácidos de Brønsted fortes cuja acidez é superior à do ácido sulfúrico concentrado por um fator de até 100 vezes, quando aplicados como sólidos ou em meio não aquoso (a acidez de Hammett (H_0) para o ácido 12-tungstofosfórico é de aproximadamente -13,2 enquanto a acidez do ácido sulfúrico 100% é $H_0 = -11,94$).⁷⁴ A elevada acidez do H_3PW está diretamente ligada à mobilidade dos prótons devido à pequena densidade de carga na superfície das moléculas aniônicas esféricas desses sólidos. Como a molécula é muito grande, a carga negativa na base conjugada é forçada a se deslocalizar sobre a extensa estrutura de Keggin, não permitindo que existam cargas de desestabilização para a segunda e terceira ionizações.⁷⁵



Esquema 4. Variações estruturais em função da temperatura para o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ com diferentes hidratações.^{72,73}

Existem pelo menos três formas principais de catálise exercida pelos heteropoliácidos que podem ser observados na **Figura 9**: a catálise de superfície, na qual os reagentes entram em contato somente com a superfície ativa do heteropoliácido sem que as moléculas dos reagentes se difundam para a massa cristalina; a catálise do tipo *bulk I* onde o catalisador funciona como um pseudolíquido, permitindo a difusão dos reagentes por toda a massa do cristalito. Esse tipo de catálise funciona melhor com substratos polares e a elevada probabilidade de encontro dos reagentes com os sítios ativos do catalisador permite que a velocidade da reação seja proporcional à acidez total. O terceiro tipo de catálise exercida pelos HPAs é a catálise do tipo *bulk II*, que só é observada para catálise redox. Nesta, a reação principal ocorre na superfície do catalisador, mas todo o interior do sólido participa do processo permitindo a rápida migração dos prótons e elétrons.⁷¹

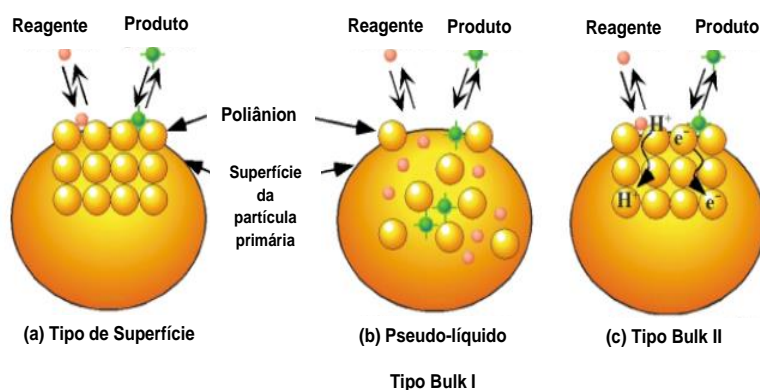
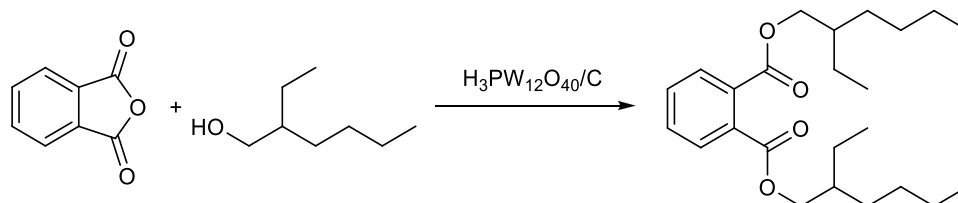


Figura 9. Possíveis tipos de interação catalítica entre os reagentes e o heteropoliácido de Keggin: (a) tipo de superfície; (b) tipo *bulk* I e (c) tipo *bulk* II.⁷⁶

Uma variedade de suportes (sílica, alumina, nióbia e zeólitas) tem sido utilizada com sucesso para imobilizar HPAs, sendo o carbono ativado um dos mais interessantes, devido à sua elevada área superficial, sua porosidade e variável superfície funcional que pode influenciar diretamente nas propriedades catalíticas e eletrônicas desses materiais.^{28,77-79} O carbono ativado amorfo geralmente demonstra resistência ao meio ácido/básico, além de superfície química controlável. Assim, seu uso como suporte é bem conhecido e suas propriedades adsorptivas são fortemente dependentes da heterogeneidade da superfície sendo essencial durante o processo de preparação e formulação do material (H_3PW + suporte). Tal heterogeneidade pode estar relacionada a impurezas quimicamente adsorvidas e aos diferentes grupos funcionais na superfície do carbono ativado.⁸⁰ As reações mais comuns que utilizam HPAs suportados em carbono como catalisadores são as reações de esterificação.

Um dos trabalhos pioneiros na utilização de heteropoliácidos ou seus materiais suportados em carbono ativado foi publicado em 1991, quando Schwegler e coautores relataram a reação de esterificação de anidrido ftálico com alcoóis variados na presença de $H_3PW_{12}O_{40}$, como representado no **Esquema 5**. Sua aplicação foi feita diretamente, ou como catalisador homogêneo ou sobre suporte de carbono. O catalisador suportado demonstrou atividade superior ao homogêneo em temperaturas relativamente baixas e alta capacidade de recuperação.⁸¹ Provavelmente tal resultado foi observado, devido à baixa estabilidade térmica do carbono ativado. Em temperaturas baixas, os diversos grupos funcionais na superfície do carbono (hidroxilas, carboxilas, carbonilas) estão prontos para interagirem com os substratos de forma direta, tanto por interações físicas quanto químicas. Entretanto, em

temperaturas elevadas acima de 450 °C, tais grupos funcionais tendem a se decompor, diminuindo portanto a interação suporte/HPA e facilitando uma possível lixiviação e degradação do heteropoliácido.



Esquema 5. Reação de esterificação de anidrido ftálico na presença de H₃PW₁₂O₄₀.⁸¹

Lefebvre e colaboradores desenvolveram reações de esterificação de ácido acrílico e propanóico com butanol catalisadas por heteropoliácidos puros ou suportados em carbono.^{82,83} A velocidade da reação e atividade catalítica foram verificadas tanto em reações homogêneas quanto em reações heterogêneas. Na reação heterogênea o catalisador suportado pôde ser recuperado, contudo, apresentou menor atividade catalítica do que nas reações homogêneas. Porém, é importante enfatizar que a recuperação de catalisadores homogêneos é praticamente inviável devido aos altos custos associados. Portanto, mesmo que a catálise heterogênea não apresente atividade tão alta quanto à homogênea, ela ainda tende a ser mais favorável devido à alta probabilidade de recuperação e posterior reativação do catalisador.

1.3. Poli(ácido láctico) (PLA)

Os primeiros registros da produção do *PLA* são de 1932 através dos trabalhos de Wallace H. Carothers e colaboradores que obtiveram um produto de baixo peso molecular através do aquecimento do ácido láctico no vácuo.⁸⁴ Mas, foi somente em 1972 que a comercialização do polímero teve início com a produção do VICRYL pela empresa *Ethicon*, uma sutura altamente bioabsorvível.⁸⁵ Entre as empresas que utilizam o *PLA* para consumo estão a Dannon e a McDonald's, ambas filiais da Alemanha, pioneiras no uso do *PLA* como materiais de embalagem em copos de iogurte e talheres; a NatureWorks LLC, com uma extensa faixa de aplicações incluindo a fabricação de containers rígidos termoformados; e a BASF's Ecovio[®], derivada da Ecoflex[®], que utiliza *PLA* em sacolas e embalagens de alimentos, entre outros.^{86,87}

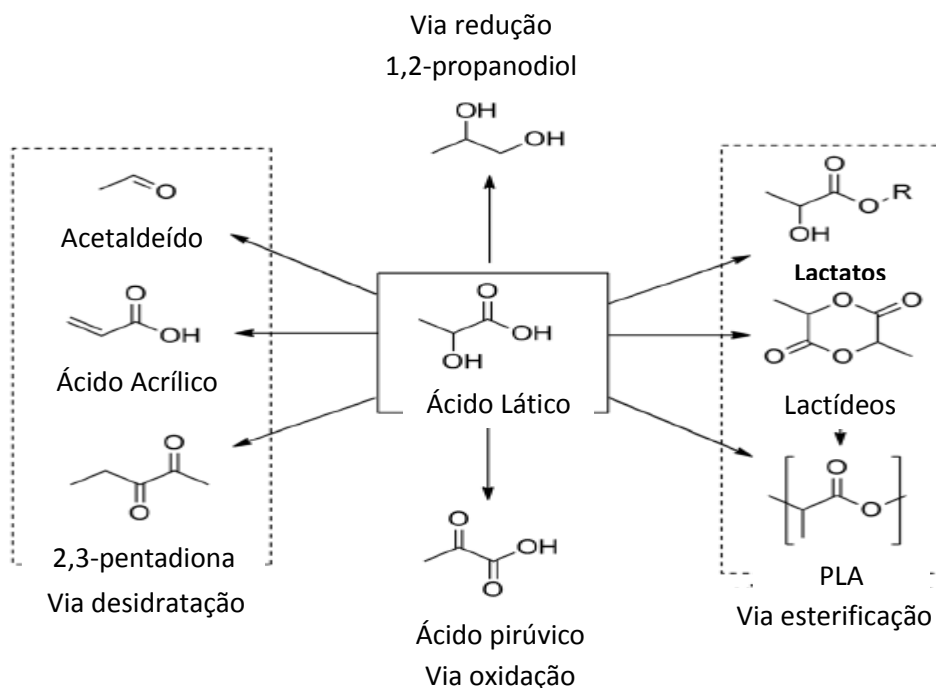


Figura 10. Isômeros (a) *L*-ácido láctico e (b) *D*-ácido Láctico. ^{86,87}

O ácido láctico é uma molécula quiral simples que possui dois enantiômeros (**Figura 10**), o *L*-ácido láctico e o *D*-ácido láctico que podem ser obtidos por meio da fermentação de produtos naturais como milho, arroz e trigo ou ainda através da rota petroquímica. Esses enantiômeros diferem quanto ao plano da luz polarizada e apresentam como forma opticamente inativa a mistura racêmica equimolar (meso) *D,L*-ácido láctico, a qual também pode ser polimerizada formando então o poli(*D,L*-ácido láctico) (*PDLLA*).^{86,87} O ácido láctico produzido através da fermentação bacteriana utiliza *Lactobacillus* que convertem hexoses em ácido láctico para obtenção quase exclusiva de isômeros na forma *L* (99,5% de isômero *L* e 0,5% de isômero *D*). Já o ácido láctico produzido por rotas petroquímicas é uma mistura equimolar (50/50) de formas *D* e *L*. Como o processo de fermentação é a rota menos prejudicial ao meio ambiente, ela tem sido usada com frequência desde 1990.⁸⁷

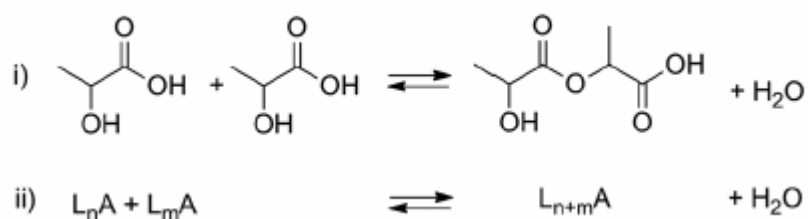
Uma rota sintética alternativa para a produção do *D,L*-ácido láctico é obtida com base na hidrólise da lactonitrila, um intermediário formado a partir do acetaldeído produzido da reação entre ácido cianídrico e etileno.⁸⁸ Em 2007, teve início a produção sintética de ácido láctico a partir da catálise heterogênea utilizando zeólitas USY (*Ultrastable Y*) como catalisadores.⁸⁹ Desde então muitos catalisadores heterogêneos, principalmente ácidos de Lewis, foram aplicados com tal finalidade, utilizando estanho e alumínio como sítios ativos.⁹⁰

A alta capacidade de sofrer reações de oxidação faz do ácido láctico um composto modelo de alta funcionalidade entre as moléculas derivadas da biomassa. Isso se deve a alta quantidade de átomos de oxigênio na cadeia (razão C:O igual a 1) o que leva a formação de diferentes compostos como alcanos, cetonas e, até mesmo, ácidos propiônicos.⁹¹ As reações mais comuns de transformação do ácido láctico são as de desidratação e de esterificação. As reações de desidratação formam comumente acetaldeídos, ácido acrílico, 2,3-pentadiona e ácido propanóico, enquanto que as reações de esterificação originam os alquil-lactatos, lactídeos e *PLA*. Além disso, o ácido láctico pode ser reduzido para a formação de 1,2-propanodiol ou oxidado para formar o ácido pirúvico (**Esquema 6**).^{92,93}



Esquema 6. Rotas de utilização do ácido láctico como molécula base para a síntese de diferentes intermediários químicos.⁹²

As soluções comerciais de ácido láctico são encontradas tipicamente na forma aquosa na concentração entre 20 e 90 m/m% de *D*, *L* ou *D,L*-ácido láctico. Contudo, foi constatado através de dados de CG-MS e de RMN de ¹H que, devido a facilidade de sofrer reações de esterificação, é comum encontrar em tais soluções certo equilíbrio entre pequenas frações de oligômeros a partir da formação de dímeros, trímeros e até tetrâmeros.^{93,94} A quantidade de oligômeros e o tamanho médio das cadeias depende da concentração de dímeros lineares do ácido láctico conhecidos por lactato, que são formados a partir de esterificações intermoleculares (**Esquema 7**). Por se tratar de uma reação reversível, o dímero é facilmente convertido no ácido láctico que o originou. Além disso, dependendo da quantidade de água na solução comercial, o dímero pode adicionar outras moléculas de ácido láctico e formar trímeros e tetrâmeros, a partir do mesmo esquema reacional. Essa forte tendência à esterificação faz com que em uma solução comercial de 90 m/m%, por exemplo, somente 65,9 m/m% das moléculas de ácido láctico estejam presentes em sua forma livre, no equilíbrio, enquanto que aproximadamente 24 m/m% são encontrado na forma de oligômeros.⁹⁵ Assim, é possível que as soluções comerciais equimolares de *D,L*-ácido láctico, por exemplo, apresentem diversas características isotáticas que possam influenciar na pureza óptica do polímero final.⁹⁶



Esquema 7. (i) Formação reversível dos dímeros lineares (L_2A) do ácido láctico. (ii) Formação ou hidrólise dos oligômeros. Usualmente, $n = 1$ e $1 < m \leq 3$.⁹⁵

Um dos processos industriais que envolve o ácido láctico é a sua utilização como precursor polimérico para a construção de dispositivos biodegradáveis empregados na indústria médica e farmacêutica, através de reações de policondensação que podem induzir à formação do *PLA* de grande massa molar. Como o ácido láctico se apresenta em pelo menos três formas distintas (dois isômeros quirais *D* e *L*-ácido láctico e a mistura racêmica *D,L*-ácido láctico), os polímeros obtidos também são definidos de acordo com os tipos de isômeros que formam as cadeias. Portanto, o poli(*L*-ácido láctico) (*PLLA*) puro é formado somente pelo isômero *L*-ácido láctico, o poli(*D*-ácido láctico) (*PDLA*) puro é formado somente pelo isômero *D*-ácido láctico e a mistura *D,L*-ácido láctico pode ser polimerizada formando então o poli(*D,L*-ácido láctico) (*PDLLA*). A composição estereoquímica dos monômeros do ácido láctico determina as propriedades finais do polímero.^{97,98}

Os grupos carboxila e hidroxila presentes na molécula do ácido láctico permitem que a polimerização ocorra livremente através da perda de uma molécula de água para cada união de dois monômeros, como mostrado na **Figura 11**.⁹⁹ Esse tipo de polimerização, conhecida como policondensação ou condensação direta, envolve a utilização de solventes juntamente com alto vácuo e temperatura para remoção de água produzida na condensação.^{100,101} O polímero resultante apresenta peso molecular intermediário, principalmente devido à presença de moléculas de água e impurezas, podendo ser usado dessa forma ou acoplado a isocianatos, epóxidos ou peróxidos para produzir uma nova faixa de peso molecular. Além disso, o polímero também pode ser obtido através da formação de um dímero cíclico intermediário (lactídeo) em um processo livre de solvente, sendo posteriormente purificado por destilação.¹¹⁻¹³ Esse processo, conhecido como polimerização por abertura de anel (*ROP*, *Ring-Opening Polymerization*) forma polímeros de elevado peso molecular. Para tal, o uso de catalisadores ácidos se torna necessário para que o processo de abertura do anel possa resultar em um polímero com peso molecular controlado.

O processo mais comum de obtenção do *PLA* se dá através de reações que utilizam, em sua maioria, o octanoato de estanho(II) ou 2-etilhexanoato de estanho(II) como catalisador, o qual é caracterizado como um catalisador homogêneo cuja recuperação do meio reacional é inviável devido aos altos custos associados à síntese do *PLA*, limitando sua utilização em materiais de uso mais ordinário, como por exemplo na fabricação de embalagens.¹⁰² O octanoato de estanho(II) é aprovado como aditivo alimentar, por isso é comumente utilizado em polímeros para aplicações biomédicas. Esse catalisador é bastante eficiente na prevenção da racemização durante a polimerização dos lactídios, impedindo portanto a breve degradação da cadeia polimérica.¹⁰³

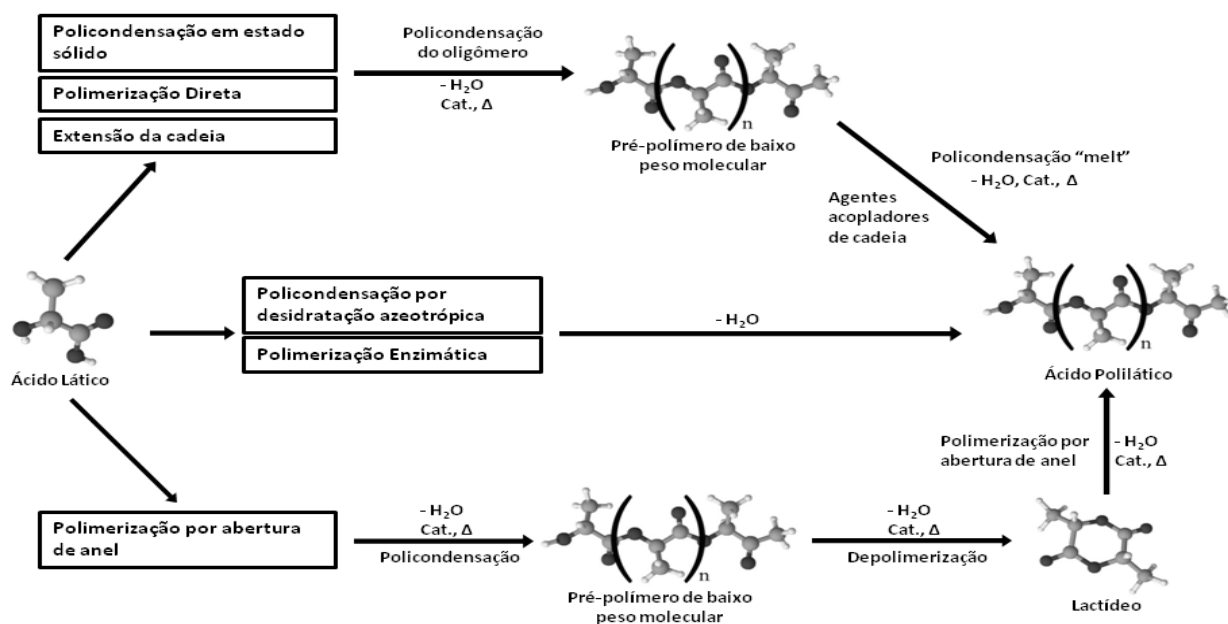


Figura 11. Rotas poliméricas para formação do *PLLA*, adaptado de Garlotta e colaboradores.⁹⁹

O *PLA* apresenta propriedades ópticas, físicas e mecânicas interessantes que o fazem ser de grande valia no campo industrial. A pureza óptica do ácido láctico utilizado como reagente irá influenciar diretamente na cristalinidade e na velocidade de biodegradação do polímero. Pequenas quantidades de impurezas enantioméricas podem ser formadas durante o processo de fermentação para a produção do ácido láctico. Essas impurezas podem ser encontradas como ácidos orgânicos (ácidos

fórmico, acético ou fumárico), álcoois de baixa massa molecular (metanol, etanol e butanol), lactatos, aminoácidos (alanina, serina, glutamina ou glicina) assim como nutrientes e detritos celulares que podem deteriorar as propriedades do polímero produzido além de aumentarem a possibilidade do surgimento de processos alérgicos e até mesmos inflamatórios quando aplicados na área biomédica. Mesmo os ácidos lácticos comerciais apresentam impurezas incluindo ferro (< 5 ppm), metais pesados (< 5 ppm), cloretos (< 10 ppm), sulfatos (< 10 ppm), açúcares reduzidos, metanol e metil éster.¹⁰³ Além disso, o *PLA* também pode conter resquícios de umidade, de oligômeros de ácido láctico e resquícios de catalisador, que também podem influenciar na estabilidade do polímero.¹⁰⁴ Dessa forma, uma análise cuidadosa dos reagentes e dos parâmetros reacionais deve ser realizada a fim de se obter um polímero opticamente puro de elevada massa molar com relativa qualidade industrial.

A capacidade de produção global de *PLA* cresce em uma taxa de 10 a 24% ao ano. Em uma das pesquisas datada de 2012 foi feita uma estimativa de produção de aproximadamente 800000 toneladas de *PLA* a ser estabelecida somente para o ano de 2020.⁹² A extensa produção industrial desse polímero está diretamente associada ao crescente número de artigos publicados. A **Figura 12** representa o número de artigos publicados com o tema *PLA* desde sua descoberta, em 1969, até os dias atuais, na maior plataforma de pesquisa em artigos acadêmicos: A Web of Science. É possível observar que em 1996, por exemplo, foram publicados na Science Direct 507 artigos com o tema *PLA* enquanto que na Web of Science foram publicados 110 artigos. Já em 2014, foi observado 3347 e 998 artigos publicados com o tema *PLA* nas bases de dados da Science Direct e Web of Science, respectivamente. Um aumento de mais de 780% em média. O crescimento na produção de artigos relacionados ao *PLA* vem de encontro ao número cada vez maior de catalisadores aplicados durante a síntese polimérica. No Anexo I é possível observar alguns desses catalisadores, dando destaque aos autores e às referências pesquisadas.

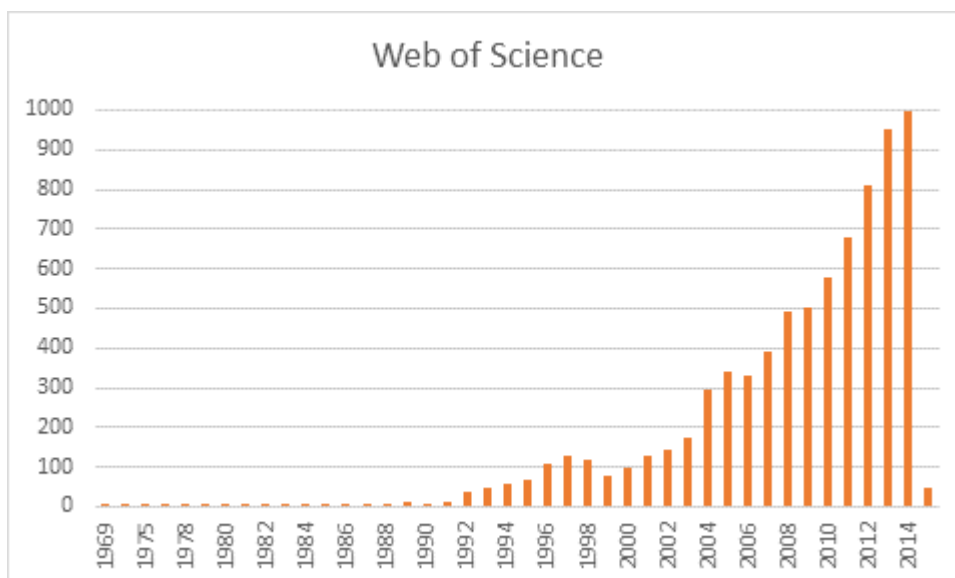


Figura 12. Relação anual de artigos publicados com o tema *PLA* na plataforma Web of Science.

Dentre as vantagens da utilização do *PLA* na indústria está a biodegradabilidade, a baixa toxicidade, baixa temperatura de obtenção (quando comparado aos vidros e metais), relativa maleabilidade, elevada cristalinidade quando opticamente puro, além de apresentar propriedades de barreira devido ao seu baixo coeficiente de permeabilidade, principalmente para CO_2 , O_2 , N_2 e H_2O , quando comparado ao do poliestireno.^{104,105}

Enquanto que o tempo de degradação do poliestireno (PS) e do polipropileno (PP) é em torno de 500 a 1000 anos, o tempo de degradação do *PLA* na natureza varia de 6 meses a dois anos.¹⁰⁶ Muitas dessas propriedades são controladas pela razão entre os isômeros *D* e *L* usados e a sequência que seguem os enantiômeros nos polímeros.¹⁰⁷ O *PLLA* com pureza enantiomérica maior que 90 % tende a ser um sólido branco cristalino enquanto que aqueles que apresentam uma razão próxima a equimolar, em função do isômero *D*, tendem a serem sólidos amorfos. Dessa forma, à medida que a razão entre os isômeros *D* e *L* se aproxima de um polímero equimolar, *PDLLA*, é possível observar uma diminuição na temperatura de fusão (T_f), na temperatura de transição vítrea (T_g) e na cristalinidade do polímero.^{108,109}

Os polímeros apresentam estereocentros que se repetem em duas estruturas ordenadas, a estrutura isotática e a sindiotática, que podem influenciar nas propriedades físicas e mecânicas do *PLA*. Os polímeros isotáticos contém estereocentros dispostos em sequência com a mesma configuração relativa enquanto

que os polímeros de estrutura sindiotática apresentam estereocentros em sequência com configurações relativas opostas. Assim, diversas configurações são possíveis quando se tem polímeros opticamente puros (*PLLA* ou *PDLA*) ou polímeros racemizados (*PDLLA*). Por exemplo, *PLA* isotáticos são formados quando se tem uma polimerização opticamente ativa do tipo *PLLA* ou *PDLA*. Os *rac*-lactídios ou os *meso*-lactídios formam os chamados polímeros atáticos, nos quais os *rac*-lactídios apresentam unidades *LL* e *DD* e os *meso*-lactídios apresentam unidades *LD* e *DL* dispostas de forma randômica na cadeia polimérica. Há também a possibilidade de crescimento do tipo heteroatático que ocorre normalmente em *rac*-lactídios cujas unidades repetidas *LLDD* se repetem de forma randômica, e o crescimento com estrutura sindiotática que ocorre com mais frequência nos *meso*-lactídios. Todas as configurações são representadas na **Figura 13**.¹¹⁰

A extensiva utilização do *PLA* no consumo e aplicações biomédicas irá ser ditada principalmente pela redução dos custos de produção. Esta meta pode ser atingida pelo controle das propriedades de superfície e tamanho de cadeia do polímero, os quais podem ser facilitados e melhorados através do uso de um catalisador eficiente. Esta eficiência pode ser alcançada se o catalisador for estereoespecífico e isotático para a formação da cadeia polimérica.

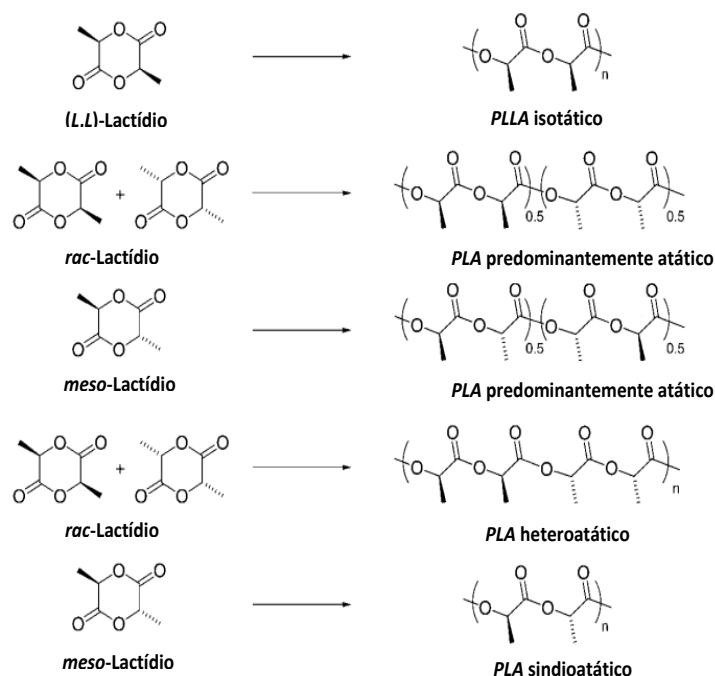


Figura 13. Representação esquemática dos diferentes estereocentros que podem ser assumidos pelo *PLA*.¹¹⁰

1.4 Aplicações do Poli(ácido lático)

1.4.1. Aplicações Médicas

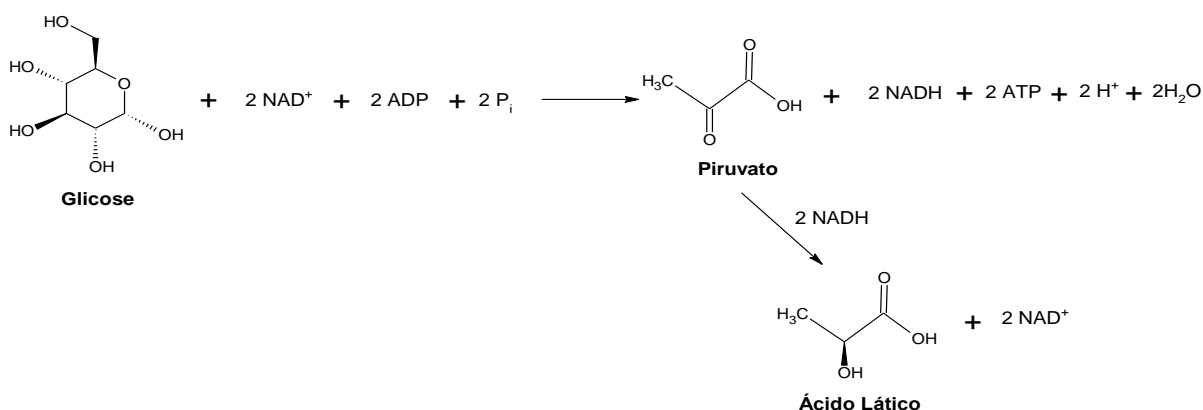
A utilização de biomateriais na área médica tem sido extensivamente estudada nas últimas décadas. A aplicação de materiais biodegradáveis como substituintes de implantes ortopédicos auxilia no processo de cicatrização e elimina a possibilidade de uma nova cirurgia para sua remoção, o que diminui a possibilidade de infecções bacterianas devido à biocompatibilidade.¹¹¹ Dentre os polímeros mais utilizados para aplicação médica está o *PLA* devido a suas propriedades mecânicas e de processabilidade. O primeiro relato da introdução do *PLA* na medicina se deu em 1966 a partir dos estudos de Kulkarni e colaboradores que observaram a toxicidade e a resposta terapêutica desses materiais em porcos-da-índia e ratos.¹¹² Em 1971, Ctright e Hunsuck estudaram a aplicação do *PLA* como suturas e em fixação ortopédica.^{113,114} Os autores observaram que quanto maior a pureza óptica do polímero, maior o tempo de degradação, o que limitou seu uso para fixação de ossos. Nos anos seguintes, foi observado que a velocidade de degradação assim como a cristalinidade do polímero pode ser controlada através da racemização ou da introdução de monômeros diferentes na cadeia, como ácido glicólico, etileno glicol, óxido de etileno, ϵ -caprolactona, 1,5-dioxopan-2-ona, carbonato de trimetileno e muitos outros, para a formação dos chamados copolímeros (**Figura 14**).¹¹⁵⁻¹²²



Figura 14. Implante mandibular de copolímero contendo 82% de poli(*L*-ácido lático) (*PLLA*) e 18% de poli(ácido glicólico) (*PGA*)^{17,123}

A degradação do *PLA* por meio da hidrólise das ligações éster libera moléculas de ácido láctico para o organismo que são absorvidas pelo fígado e podem posteriormente ser convertidas em ATP, ou seja, em moeda energética para a realização de processos metabólicos. Essa atividade ocorre a todo momento durante a realização de alguma atividade física em condições com déficit de oxigênio.

Em condições limitantes de oxigênio, o ácido láctico é sintetizado a partir do piruvato auxiliado pela enzima lactato-desidrogenase, processo conhecido como glicólise. Nesse caso, o ácido láctico é formado sob a forma de lactato. Esse processo ocorre com muita frequência quando se necessita de energia após a realização de uma atividade física intensa. Durante a glicólise, uma molécula de glicose ($C_6H_{12}O_6$) recebe um grupo fosfato para formar 2 moléculas de ATP (*Trifosfato de Adenosina*), reduzindo uma molécula de NAD^+ (*Dinucleótido de nicotinamida e adenina*). Um dos produtos principais dessa fosforilação é o ácido pirúvico ou piruvato, que logo em seguida é reduzido pela enzima lactato-desidrogenase liberando 2 moléculas de ácido láctico ou lactato. Esse processo ocorre com a oxidação de duas moléculas de NADH formadas anteriormente durante a fosforilação da glicose (**Esquema 8**).¹²⁴ O lactato formado a partir do processo de glicólise fica posicionado entre as fibras musculares gerando certo desconforto ao indivíduo. Contudo, a presença do lactato pode funcionar como fonte energética. Quando o esforço físico cessa, o lactato é difundido para a corrente sanguínea. Enzimas presentes no fígado capturam esse lactato e o converte em glicose a partir de um processo conhecido como gliconeogênese. Dessa forma, a glicose pode ser novamente utilizada para a formação de ATP. Essa conversão de glicose em lactato e posteriormente em glicose através das enzimas presentes no fígado é chamada de Ciclo de Cori ou via lactato-glicose-lactato (**Figura 15**).¹²⁵



Esquema 8. Processo de fermentação láctica a partir da glicólise.¹²⁶

Um cuidado que deve ser levado em consideração na aplicação do *PLA* como biomaterial na área médica é o controle da velocidade de degradação. Se a degradação for mais rápida do que o tempo de regeneração do tecido, poderá ocorrer um processo inflamatório ou má cicatrização. Além disso, se o polímero se degradar em uma velocidade muito baixa, o material remanescente pode influenciar na fisiologia do tecido. Portanto, o ajuste da velocidade de degradação se torna um desafio em implantes biodegradáveis, já que ela depende diretamente das condições de síntese e armazenamento do polímero, do metabolismo do paciente e das condições do tecido lesionado.¹²⁷ O *PLLA* semicristalino degrada em até 2 anos enquanto o *PDLLA* amorfo degrada em aproximadamente 16 meses.¹²⁸

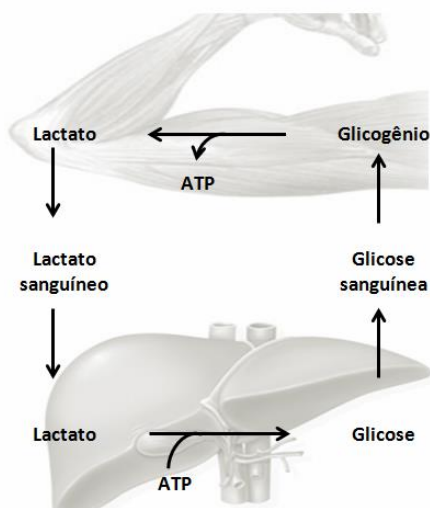


Figura 15. Representação esquemática do Ciclo de Cori.

A agência regulatória americana FDA (*U.S. Food and Drug Administration*) descreveu duas desvantagens principais na utilização do *PLA* como implante biodegradável: o tempo de degradação e a natureza hidrofóbica. A natureza hidrofóbica do *PLA* resulta em baixa afinidade em relação a células e proteínas suprimindo a formação do tecido. Em relação à degradação, o produto liberado é um ácido relativamente forte (ácido láctico, $pK_a = 3,85$). Caso se acumule nas regiões periféricas ao implante haverá diminuição do pH local, o que pode desencadear uma resposta inflamatória.¹²⁹ Além disso, Suganuma e colaboradores observaram que partículas menores que $2 \mu m$ liberadas durante a degradação se comportaram como

um corpo estranho, reagindo de forma inversa ao esperado devido a deterioração do tecido ósseo.¹³⁰

Uma das aplicações mais exploradas de polímeros biodegradáveis é como suturas. Devido à elevada velocidade de degradação, copolímeros de *PLLA* com poli(ácido glicólico) são extensivamente utilizados como suturas. Já fibras que requerem longos tempos de degradação e elevada resistência mecânica e força, como aquelas para reconstrução de ligamentos e tendões, tem no *PLLA* o material comumente aplicado.^{131,132}

A utilização do *PLA*, tanto puro como em forma de copolímero, tem sido amplamente estudado na forma de nanopartículas para sistema de liberação de drogas como esferas constituídas de matriz porosa que contenham drogas dispersas ou ainda como cápsulas que possuem um núcleo interno com drogas dissolvidas, lipofílicas ou hidrofílicas, cercado por uma camada externa normalmente porosa.¹³³ Cosco e colaboradores prepararam nanocápsulas de polietilenoglicol (*PEG*) acopladas ao *PLA* com núcleo aquoso contendo cloridato de gencitabina (*GEM*), utilizado no tratamento de câncer de bexiga, pâncreas, mama e pulmão, a fim de ser aplicado como dispositivo de liberação de drogas e comparou a cinética e o efeito da nanocápsula com a droga comercial. Os autores observaram uma alta eficácia de encapsulação (aproximadamente 90%) em uma cinética de ordem zero no sistema de liberação da droga. Os testes *in vitro* realizados em linhagens celulares demonstraram um aumento do efeito antitumor do *GEM* encapsulado quando comparado a drogas comerciais, tendo uma interação máxima com a célula depois de 6 h de incubação.¹³⁴ Em 1992, Sampath e colaboradores fabricaram implantes de *PLA* contendo sulfato de gentamicida usada para o tratamento tópico prolongado da osteomielite, infecção causada por bactérias ou fungos que podem atingir ossos e tecidos por meio da difusão na corrente sanguínea. Os autores observaram durante os testes *in vitro* uma liberação de mais de 80% de sulfato de gentamicida por um período de três semanas utilizando implantes cilíndricos microcapsulados na faixa de 278 – 444 µm de tamanho.¹³⁵

Huang e colaboradores prepararam microesferas de *PLA* e de copolímeros *PLA/PEG* por diferentes métodos (coacervação, emulsão e evaporação por solventes) a fim de observarem a interação droga/polímero e a taxa de liberação de dois medicamentos: a lidocaína (droga hidrofóbica) e o propanolol (droga hidrofílica) (**Figura 16**).¹³⁶ Os autores observaram que o copolímero *PLA/PEG* apresentou características mais hidrofílicas do que o homopolímero *PLA*, o que fez com que a

taxa de liberação da lidocaína fosse maior para o copolímero do que para o *PLA* devido às características de maior dilatação e hidratação do etilenoglicol. A água interage facilmente com os segmentos hidrofílicos do *PLA/PEG* hidratando a esfera, expulsando de forma mais eficaz drogas hidrofóbicas. Entretanto, a microesfera contendo propranolol apresentou baixa taxa de liberação da droga. Isso ocorre porque, no momento da síntese, grande parte da droga se solubiliza na matriz polimérica, aumentando a taxa de cristalização droga/polímero, o que dificulta a liberação rápida da droga durante os testes *in vitro*.

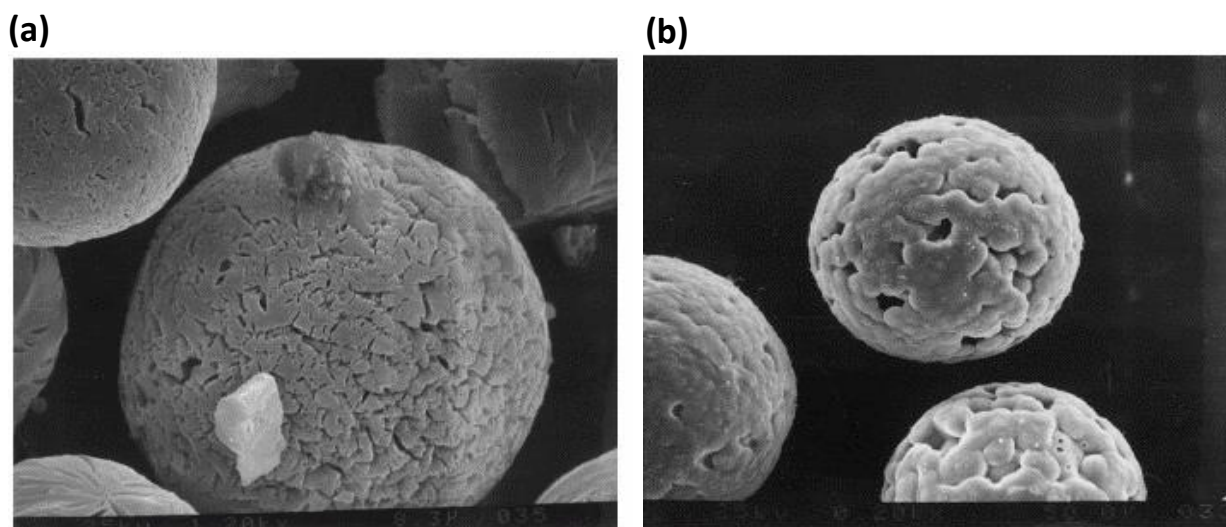


Figura 16. Imagens eletrônicas de varredura (MEV) de microesferas (a) feitas do copolímero *PLA/PEG* e (b) feitas do homopolímero *PLA*.¹³⁶

A cristalinidade do *PLA* e sua hidrofobicidade são fatores predominantes quando utilizados como sistemas de liberação de drogas. Quanto mais hidrofílico o polímero, menor sua cristalinidade e, conseqüentemente, a matriz polimérica apresenta barreiras difusionais mais brandas. Dessa forma, para tratamentos cuja ação da droga tenha que ser rápida e se manter pouco tempo no local de ação, drogas hidrofílicas são mais interessantes. Já para tratamentos cuja exposição e tempo de ação do medicamento deva ser prolongado, evitando muitas tomadas durante o dia, polímeros cristalinos possuem maior aplicação como dispositivos de liberação de drogas. É importante ressaltar que para tal finalidade a massa molar do polímero não pode ser elevada, já que é esperado que as microcapsulas degradem com facilidade e em curtos intervalos de tempo.¹³⁶

Em regeneração óssea guiada (ROG), técnica bastante utilizada na ortodontia, membranas são utilizadas para regenerar defeitos ósseos ao redor dos implantes inseridos. A membrana deve ser permeável para viabilizar a passagem de nutrientes.¹³⁷ Membranas não degradáveis como o poli(tetrafluoroetileno) e a etilcelulose são comumente utilizadas, contudo uma segunda cirurgia é necessária para sua remoção, se tornando uma grande desvantagem quando comparadas às membranas biodegradáveis. Atualmente, redes de *PLLA* têm sido usadas como membranas para a ROG já que apresentam elevada resistência mecânica e labilidade, o que possibilita a construção de dispositivos 3D com diferentes formas e tamanhos (Figura 17).^{138, 139}

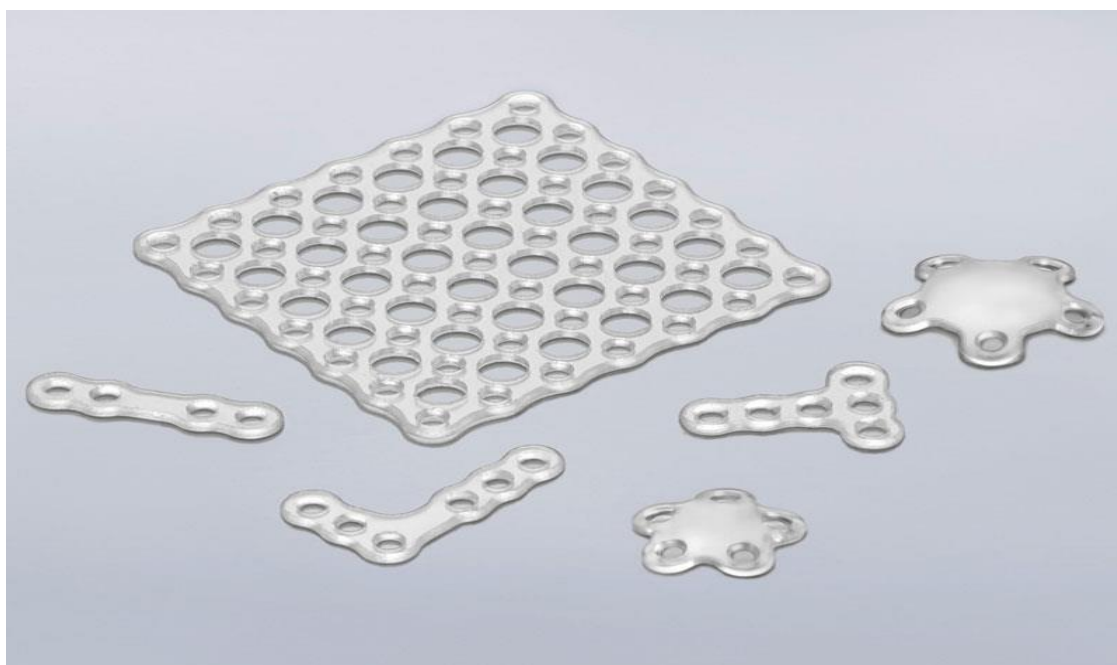


Figura 17. Membranas de *PDLLA* semi-permeáveis.¹³⁹

Dispositivos ortopédicos biodegradáveis têm sido utilizados e aprimorados ao longo dos anos, principalmente aqueles relacionados à fixação de ossos. As fixações metálicas, além de necessitarem de uma nova cirurgia, apresentam como desvantagens a possibilidade de osteoporose na região adjacente ao implante, a possibilidade de corrosão do metal e a distribuição irregular de radiação em pacientes que se submetem a radioterapia pós-operatória.^{140,141} A elevada resistência do *PLLA*, comparada a do osso, faz com que tenha grande aplicação na área ortopédica. Diferentes tamanhos e formas de pinos e parafusos para fixação de ossos também podem ser obtidos a partir do *PLLA*. Matsusue e colaboradores investigaram a

degradação de pinos de *PLLA* de diâmetros de 3,2 mm *in vivo* e *in vitro*. Foi observada uma redução de 22% no peso do *PLLA* após 52 semanas quando dispostos em cavidades medulares de coelhos. Após 78 semanas, aproximadamente 70% do *PLLA* já tinha se degradado sem causar nenhuma inflamação ou formação de corpos estranhos.¹⁴² Em 2004, o *PLLA* começou a ser aplicado na forma de microesferas injetáveis que preenchem temporariamente espaços resultantes de cirurgias reconstrutivas faciais e como dispositivos de liberação de drogas. No mesmo ano, o FDA aprovou a utilização do *PLLA* para restauração e correção facial resultante da perda de peso em pacientes com HIV/AIDS (Vírus da Imunodeficiência Humana). Embora os implantes não sejam permanentes, eles se decompõem em períodos de até 24 meses.^{143,144}

1.4.2. Aplicações comerciais

O *PLA*, por se tratar de um polímero de elevada resistência e maleabilidade, pode assumir diferentes formas a partir do tipo de processamento realizado, que pode ser por moldagem por extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, além da formação de fibras e fios de monofilamento. Desde 1990, o *PLLA* teve extensa aplicação como polímero biodegradável na agricultura, na engenharia e como material de partida para fabricação de embalagens, sendo considerado um material promissor para a redução dos problemas ambientais atualmente enfrentados pela fabricação e decomposição de produtos poliméricos derivados do petróleo.¹⁴⁷

A companhia NatureWorks LLC (antes chamada de Cargill Dow LLC) produz o NatureWorks™ poly(lactide) (*PLA*) para uma série de aplicações que estão devidamente listadas na **Tabela 4**.^{88,145} Essa companhia tem construído ao longo dos anos uma plataforma global de polímeros biodegradáveis obtidos diretamente de fontes renováveis, utilizando como ferramenta a Avaliação do Ciclo de Vida (*Life Cycle Assessment - LCA*) a fim de medir a sustentabilidade e de identificar os objetivos para melhoria do desempenho ambiental. Somente no ano de 2001, a NatureWorks LLC produziu aproximadamente 140.000 toneladas de *PLA* para a produção de embalagens de frutas e vegetais além de copos e talheres que podem resistir a temperaturas de até 180 °C.⁸⁸

A empresa Corbion Purac desenvolve copos plásticos feitos de *PLA* que resistem a elevadas temperaturas sem sofrerem modificações estruturais. A ideia é aumentar a resistência térmica do polímero através da introdução desigual de

monômeros *L* (maior quantidade) em função de *D* (menor quantidade) até chegar a um material de alta mobilidade, porém resistente à temperatura.¹⁴⁶ Foi observado que quanto mais equimolar é o polímero (50:50 de *L* em função de *D*), maior será a deformação do material causada pelo aumento da temperatura (**Figura 18**).¹⁴⁶



Figura 18. Copos plásticos de *PLA*.¹⁴⁶

Na agricultura, o *PLA* pode ser usado em sacos de areia, redes de prevenção de plantas daninhas, redes para sustentação da vegetação, cordas e fitas. Nesse caso, o *PLA* apresenta como vantagem a integridade de sua estrutura enquanto da utilização e a possibilidade de degradação sem causar danos severos à plantação. Em 2002, a Sony começou a utilizar o *PLA* para fabricação de chassis de Walkmans através da técnica de moldagem por injeção. Essa técnica também é utilizada pela TOSHIBA, nos chassis de controle remoto, e pela SANYO, na fabricação de CDs virgens.¹⁴⁷

Tabela 4. Segmento comercial da NatureWorks LLC.⁸⁸

Segmento Comercial	Aplicações Comerciais
Moldes rígidos	<ul style="list-style-type: none">- Bandejas e tampas de garrafas- Embalagens eletrônicas- Artigos descartáveis- Copos para bebidas frias
Filmes	<ul style="list-style-type: none">- Embalagens de doces e de bens de consumo- Envelopes, sacos e caixas
Garrafas	<ul style="list-style-type: none">- Garrafas de leite e óleo
Vestuário	<ul style="list-style-type: none">- Roupas esportivas e roupas íntimas
Tecidos biodegradáveis	<ul style="list-style-type: none">- Produtos de higiene (fraldas e higiene feminina)- Forros de sapatos- Misturas com fibras naturais e linho
Domésticos, industriais e institucionais	<ul style="list-style-type: none">- Roupas de cama, cortinas, toalhas de mesa, pano para colchões, tapetes, estofados, almofadas e edredons
Espumas	<ul style="list-style-type: none">- Espumas protetoras
Ácido láctico	<ul style="list-style-type: none">- Matéria prima de elevada pureza para a produção de lactato de etila.

1.5. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal a preparação do heteropoliácido de Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}$) suportado em carbono ativado, sílica e alumina pelo processo de impregnação a fim de ser aplicado em reações de polimerização do *D,L*-ácido láctico para formação do *PLA* com diferentes razões entre os isômeros *D* e *L* na cadeia polimérica. Os catalisadores obtidos com distintos suportes (carbono, sílica e alumina) e teores de H_3PW variados, submetidos a diferentes temperaturas de calcinação, foram caracterizados através de técnicas físico-químicas como FT-IR, RMN de ^{31}P , análises texturais por absorção de N_2 , TG/DTG, DRX, e MEV, a fim de obter informações dos parâmetros estruturais e texturais dos sólidos, além do tamanho das partículas e diâmetros de poro. Já os polímeros sintetizados foram caracterizados por FT-IR, RMN de 1H e ^{13}C , GPC, DSC, DRX e rotação óptica específica ($[\alpha]_D^{25}$), a fim de obter informações da cadeia polimérica e das propriedades enantioméricas do polímero.

As reações de polimerização do ácido láctico catalisado por meio do heteropoliácido de Keggin são reações inéditas até o momento e sua metodologia foi devidamente descrita a partir do depósito da Patente BR, PI-10 2012 031179-8, 2012, a qual foi desenvolvida neste trabalho.¹⁴⁸

Experimental

2. Experimental

Os catalisadores suportados foram preparados através de reações de impregnação por evaporação e depois caracterizados. Os polímeros foram preparados a partir de duas etapas distintas: a formação do pré-polímero sem catalisador e a reação de polimerização com crescimento da cadeia catalisada pelo heteopoliácido suportado. Em seguida, os polímeros obtidos foram devidamente caracterizados.

2.1 Materiais

- Ácido 12-tungstosfosfórico hidratado, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, pureza $\geq 99,9\%$, SIGMA-ALDRICH;
- Carbono Ativado, tamanho de partícula de 2,54 nm, área superficial de $1160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, NORBIT[®] SA3;
- Sílica, dióxido de silício (SiO_2), tamanho de partícula de 0,2 – 0,3 μm , área superficial de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, SIGMA;
- Alumina, Al_2O_3 , pureza $\geq 98\%$, SIGMA-ALDRICH;
- Água purificada por osmose reversa (Q842 – 210, Quimis);
- Nitrogênio (N_2) industrial 4.5, pureza $\geq 99,99\%$, WHITE MARTINS;
- Ácido clorídrico, HCl, solução 37%, VETEC;
- D,L-ácido Láctico, $C_3H_6O_3$, solução 84,5-85,0%, VETEC;
- Álcool metílico absoluto, CH_4O , pureza $\geq 99,8\%$, J. T. Baker;
- Álcool etílico absoluto, C_2H_6O , pureza $\geq 99,8\%$, VETEC;
- Clorofórmio absoluto, $CHCl_3$, Cromoline – QUÍMICA FINA;
- Brometo de potássio, KBr, pureza $\geq 99,5\%$, VETEC;
- Ar sintético analítico (5.0);
- Gás nitrogênio analítico (5.0);

- α -Al₂O₃ (Aldrich).

2.2 Preparação do catalisador H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O suportado em carbono ativado

O catalisador suportado foi obtido através da técnica de impregnação por evaporação de acordo com o trabalho de Caliman e colaboradores.¹⁴⁹ Soluções do ácido 12-tungstofosfórico (H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O) em ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹ foram preparadas a fim de se obter porcentagens em massa de H₃PW no carbono ativado variando entre os valores de 20, 30, 40 e 50% (m/m). A proporção final foi obtida utilizando-se 1 g da massa total (H₃PW + carbono ativado) para cada 10 mL da solução (HCl, 0,1 mol L⁻¹). Após pesagem, as amostras foram inseridas em balões de fundo redondo (50 mL) devidamente identificados e levados ao aquecimento em banho de óleo a uma temperatura de aproximadamente 80 °C sob constante agitação até a completa evaporação de todo o solvente. De acordo com Ciola, durante o processo de evaporação do material, é possível que ocorra a migração de alguma quantidade de catalisador de dentro do poro do suporte para a superfície formando, materiais não uniformes.¹⁵⁰ Assim, para que esse fenômeno seja parcialmente evitado, a impregnação deve ocorrer em temperaturas de, no máximo, 80 °C.

Cada sólido obtido foi levado ao forno à vácuo por 1 h a 135 °C e armazenado em recipientes adequados para posterior análise. Em um segundo momento, novas amostras foram preparadas e submetidas a diferentes temperaturas de calcinação (200, 300, 400 e 500 °C) em um forno mufla (EDG, modelo 3P-S) em atmosfera de ar. A velocidade de aquecimento foi mantida a 10 °C min⁻¹ até a temperatura final de calcinação desejada, permanecendo constante por 4 horas. Em seguida, os sólidos foram armazenados em recipientes fechados e mantidos em um dessecador. As etapas do procedimento reacional podem ser observadas a partir da **Figura 19**.

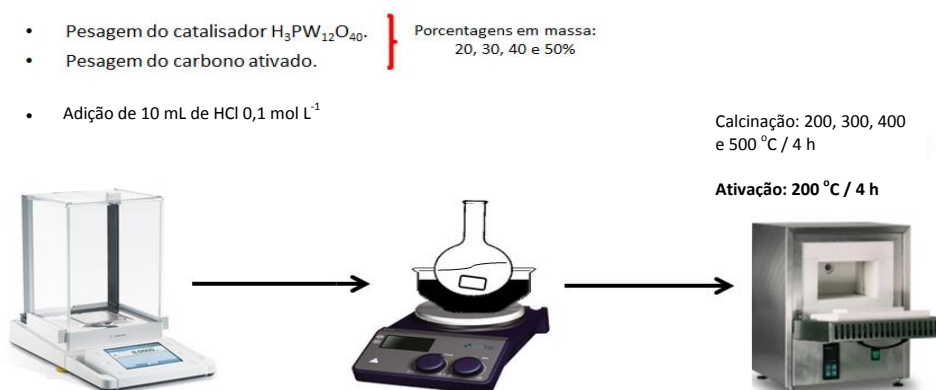


Figura 19. Etapas do procedimento reacional para a preparação do catalisador suportado.

Para os catalisadores contendo sílica e alumina como suportes, aplicou-se o mesmo método de preparação adotado para a síntese do H_3PW/C , entretanto somente foram obtidos catalisadores contendo 20% do teor de H_3PW para ambos os suportes. É importante ressaltar que a sílica e a alumina utilizadas para a síntese do catalisador não foram submetidas a nenhum tratamento físico ou químico, sendo retiradas do frasco com destino direto ao sistema reacional.

Após a obtenção dos catalisadores ($20\% H_3PW/SiO_2$ e $20\%H_3PW/Al_2O_3$), estes foram levados ao forno à vácuo por 1 h a $135 \text{ }^\circ\text{C}$ e armazenados em recipientes adequados para posterior análise. Em seguida, as amostras foram divididas em três partes e calcinadas a 200, 300 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, sob atmosfera de ar, em um forno mufla (EDG, modelo 3P-S). A velocidade de aquecimento foi mantida a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura final desejada, permanecendo constante por 4 h. Os sólidos foram então armazenados em recipientes fechados e mantidos em um dessecador até sua utilização nas reações de policondensação. Todas as reações transcorreram com a formação inicial do pré-polímero, sem catalisador, por um período de 4 h, seguido pela reação de policondensação na presença de catalisador (15 h de reação com temperatura reacional de $180 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.3 Reação de polimerização

A reação de policondensação catalítica tem início com a formação do pré-polímero sem adição de catalisador. Essa fase inicial da polimerização é a mesma em

todos os testes realizados e tem como função eliminar a maior quantidade de água do monômero para a formação dos oligômeros (policondensação).

A reação ocorreu em um balão de vidro de três bocas de fundo redondo (50 mL) contendo 15 mL do *D,L*-ácido láctico. Em uma das bocas laterais do balão foi introduzido um termopar para controle de temperatura. Na outra, uma válvula para controle de entrada ou saída de gases foi fixada, e na boca central, um condensador foi acoplado para facilitar a saída de água durante a formação do pré-polímero (**Figura 20**). O sistema foi mantido a 160 °C sob agitação por 4 h. Durante a fase de pré-polymerização a válvula de controle de gases permanece aberta para entrada de gás nitrogênio (industrial) no balão.

Após o término das 4 h da fase de formação do pré-polímero, o condensador foi retirado e o catalisador suportado foi inserido no balão. Para cada análise foram pesadas diferentes massas de catalisador, variando de 0,05 g a 0,3 g (0,5% a 1,5% em massa em relação ao monômero de ácido láctico) do catalisador na reação. Todos os teores de H₃PW/C previamente sintetizados foram testados (20, 30, 40 e 50% de H₃PW suportado), recém ativados a 200, 300 e 400 °C por 4 h, com o intuito de alcançar as melhores condições reacionais para a produção do poli(ácido láctico). A válvula conectada a uma das bocas do balão foi conectada a um sistema a vácuo, e todas as duas outras bocas do balão ficaram hermeticamente fechadas.



Figura 20. Aparato experimental de montagem para a formação do pré-polímero.

Para cada reação, o sistema foi mantido a uma temperatura específica, variando de 140 a 180 °C. O tempo reacional também foi analisado em cada processo, variando de 4 a 24 h de reação. Após o tempo reacional ser alcançado, o polímero obtido foi dissolvido em 10 mL de clorofórmio e levado à centrifuga para a recuperação do catalisador heterogêneo. O processo de recristalização do polímero resultante se deu através da adição de 50 mL de metanol em um balão de vidro de fundo redondo de 100 mL. O material foi levado ao rotaevaporador até a obtenção de um sólido branco que em seguida foi pulverizado (**Figura 21**).



Figura 21. Aparato experimental do processo de evaporação do solvente durante a fase de recristalização.

2.4 Técnicas de caracterização

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS RMN de ^{31}P), antes e depois da calcinação, para verificar se houve algum grau de colapso da estrutura de Keggin após o processo de impregnação. Além disso, para verificar a existência da estrutura cristalina de longo alcance do heteropoliácido suportado, dados de difração de raios X (DRX) foram obtidos e os picos de difração observados foram comparados para identificar possíveis mudanças de cristalinidade após diferentes tratamentos térmicos. Informações texturais dos catalisadores foram obtidas através de adsorção de

nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, para conhecimento dos valores de área superficial específica (método BET) e volume e diâmetro de poros (método BJH).

Os polímeros resultantes foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), ressonância magnética nuclear no estado líquido (RMN de ^1H e de ^{13}C), análises térmicas (TG/DTG/DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC) para determinação do tamanho da cadeia polimérica, difração de raios X para determinar a cristalinidade do polímero, microscopia de varredura eletrônica (MEV) e polarimetria a fim de determinar a enantioseletividade do sólido polimérico.

Os programas computacionais utilizados para a análise dos espectros de FT-IR e para os difratogramas foram o *OPUS* (Brüker, versão 3.1) e *Origin* (OriginLab versão 5.0). Para o tratamento das curvas de análises térmicas foi também utilizado o programa *Universal Analysis* (TA Instruments, versão 3.1E), além daqueles já citados anteriormente.

2.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR das amostras foram obtidos a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) utilizando uma mistura pulverizada contendo 1% da amostra diluída em KBr seco. Os espectros dos polímeros foram obtidos utilizando a técnica de reflectância total atenuada (*attenuated total reflectance, ATR*). O espectrômetro utilizado foi um Nicolet 6700 da Thermo Scientific equipado com detector DTGS, com resolução espectral de 4 cm^{-1} e 128 varreduras, abrangendo a região de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

- RMN de ^{31}P no estado sólido (MAS RMN)

Os espectros em estado sólido (MAS NMR) de ^{31}P ($121,496\text{ MHz}$) das amostras foram obtidos a partir em um espectrômetro Mercury Plus de $7,05\text{ T}$ da Varian equipado com um probe de 7 mm (rotor de zircônia) à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Foi usado o método de pulso único com duração de $8\text{ }\mu\text{s}$ ($\pi/2$), tempo de aquisição de $0,1\text{ s}$, intervalo entre pulsos de 10 s , mínimo de 128 aquisições e velocidade de rotação da amostra de 5 kHz . O ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4 85%) foi empregado como referência externa ($\delta = 0\text{ ppm}$).

- RMN de ^1H e ^{13}C no estado líquido

Os espectros foram adquiridos a partir de um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian. As condições de aquisição para o hidrogênio no estado líquido são as seguintes: frequência de 300 MHz, utilizando um pulso único de $4,5 \mu\text{s}$ ($\pi/2$) e tempo de aquisição de 0,1 s com intervalo entre os pulsos de 1 s. Foram realizados um mínimo de 20 aquisições tendo tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0$ ppm) como referência interna. Para os espectros de ^{13}C foi utilizada uma frequência de 75,459 MHz com pulso único de $4,5 \mu\text{s}$ ($\pi/2$) e tempo de aquisição de 0,1 s. O intervalo de desacoplamento entre os pulsos foi de 1 s. Os espectros foram obtidos com um mínimo de 200 aquisições utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3 , $\delta = 77,0$ ppm) como referência interna.

2.4.3 Difração de raios X (DRX)

A análise das amostras pelo DRX foi feita utilizando-se o equipamento Bruker D8 FOCUS, à temperatura de 25°C , usando a radiação monocromática de $\text{Cu K}_{\alpha 1} = 1,5418 \text{ \AA}$, nas condições de voltagem e corrente do tubo de 40 kV e 30 mA, respectivamente. A faixa de varredura dos ângulos de Bragg (2θ) analisados foi entre 5 e 65° (catalisadores) e 5 e 50° (polímeros) com velocidade de varredura de 1° min^{-1} .

2.4.4 Análises térmicas (TG/DTG/DSC)

As curvas de TG/DTG/DSC foram adquiridas a partir de um analisador térmico simultâneo modelo SDT 2960 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$) até 800°C em fluxo de 100 mL min^{-1} de ar sintético analítico (5.0) para os catalisadores. Para os polímeros, a taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$) até 600°C em fluxo de 100 mL min^{-1} de gás nitrogênio analítico (5.0). Cadinhos de platina (catalisadores) e cadinhos de alumínio (polímeros) com cerca de 15 mg de amostra foram utilizados em todos os experimentos tendo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aldrich) como material de referência.

2.4.5 Análise textural

Os materiais foram caracterizados através de medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C (77 K), após prévia degaseificação realizada a 100°C , no vácuo, por 12 h. O equipamento usado foi o modelo ASAP 2020C da

Micromeritics. A área superficial específica e o volume de poro das amostras foram calculados a partir das isotermas de adsorção usando o modelo de BET e BJH, respectivamente.

A área superficial específica pelo método BET foi calculada a partir das curvas de adsorção em um intervalo de pressão relativa de 0,06 – 0,20. O material de referência utilizado foi o negro de fumo de área superficial específica de aproximadamente $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.¹⁵¹ O tamanho médio de poro e o volume de poro foram obtidos das curvas de adsorção utilizando o método BJH.

2.4.6 Análise quantitativa da lixiviação dos catalisadores suportados

Um estudo sobre a efetividade da interação entre heteropoliácido e suporte foi realizado por meio de processos de lixiviação. Inicialmente, foi preparada uma curva analítica com o heteropoliácido puro, calcinado previamente a uma temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h resultando na sua forma hexahidratada. O $\text{H}_3\text{PW}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em etanol 99,8% (fornecido pela ALDRICH) e diluído adequadamente para preparação da curva. Em seguida teve início o teste de lixiviação. Para isso, os catalisadores suportados foram colocados em etanol em erlenmeyers de 100 mL com possíveis concentrações em solução variando na escala de 10^{-6} a $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, as quais eram condizentes com a curva analítica recém preparada. As soluções foram mantidas sob constante agitação e os erlenmeyers foram mantidos selados durante todo o tempo. A cada 5 min, uma alíquota era retirada da solução, passando por um filtro (13 mm de diâmetro a $40 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade) para completa eliminação de partículas em suspensão. Em seguida, a alíquota era adicionada a uma cubeta de quartzo (1 cm) para varredura do espectro de UV-Vis (espectrofotômetro Beckman DU650).

2.4.7 Rotação óptica específica

A rotação óptica específica, $[\alpha]_D^{25}$, do PLA e dos oligômeros de ácido láctico foi realizada em clorofórmio na concentração de $0,1 \text{ g mL}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando um polarímetro (ADP 220 Polarimeter_BS, Bellingham+ da Stanley LTD.) com tamanho de tubo de 200 mm e comprimento de onda de 589,3 nm.

2.4.8 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os dados de cromatografia de permeação em gel foram obtidos no equipamento Waters modelo 717 plus auto-amostrador (*auto-sampler*), utilizando CH₃Cl como eluente (1 mL min⁻¹) a 20 °C, equipado com três colunas GRAM (PSS) de 300 x 80 mm, tamanho de partícula de 10 µm e tamanho de poro de 106, 104 e 103 Å. Os detectores empregados foram o Shodex RI-101 (ERC) e o UV-Vis S-3702 (Soma). O equipamento foi previamente calibrado com poliestireno antes das análises. As análises foram efetuadas no Max Planck Institute for Polymer Research (Alemanha).

2.4.9 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As imagens de microscopia de varredura eletrônica foram obtidas no equipamento JEOL (Microscópio de Varredura Eletrônica de Emissão de Campo, *Field Emission Scanning Electron Microscope*) modelo JSM-7001F, com 10 kV de energia e 90 mA de corrente de feixe. As amostras foram previamente metalizadas e as imagens foram obtidas no vácuo. As análises foram efetuadas no Instituto de Biologia da Universidade de Brasília.

Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização estrutural e textural dos catalisadores

3.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A estrutura de Keggin apresenta quatro bandas intensas (chamadas de impressão digital) no espectro de infravermelho que estão compreendidas entre 1100 e 500 cm^{-1} e se relacionam aos quatro tipos de ligações de oxigênio existentes no ânion. O ânion de Keggin contém 40 átomos de oxigênio no total, divididos em quatro grupos: 12 oxigênios terminais do tipo $\text{W}=\text{O}$; 12 ligados de forma angular pelas arestas $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$; 12 ligados pelos vértices $\text{W}-\text{O}_e-\text{W}$ compartilhados pelos octaedros dentro da tríade W_3O_{13} , além de quatro oxigênios internos ligados ao heteroátomo central do tipo $\text{P}-\text{O}$. Além disso, existe uma absorção menos intensa em aproximadamente 595 cm^{-1} referente às deformações angulares $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ do ânion. As vibrações observadas para cada grupo podem ser analisadas a partir da **Tabela 5**.

Tabela 5. Bandas de impressão digital da estrutura de Keggin no FT-IR, sendo que O_c está relacionado ao oxigênio posicionado no vértice e O_e ao oxigênio posicionado na aresta.¹⁵²

Grupo de ligação	Absorção (cm^{-1})
(P – O)	1081
(W = O)	984
(W – O_c – W)	892
(W – O_e – W)	794
(O – P – O)	595

A **Figura 22** mostra os espectros de FT-IR das amostras impregnadas antes da calcinação. Os espectros mostram as bandas características da estrutura de Keggin

presentes em 1080 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$), em 892 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c\text{-W})$) e em 983 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{W-O})$) cuja intensidade cresce à medida que a quantidade de H_3PW aumenta.¹⁵³ A interação ($\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_e\text{-W})$) que apresenta uma banda característica no H_3PW puro em 797 cm^{-1} surge com um leve deslocamento para 804 cm^{-1} , o que indica a interação das pontes $\text{W-O}_a\text{-W}$ de Keggin com grupos funcionais na superfície do carbono.

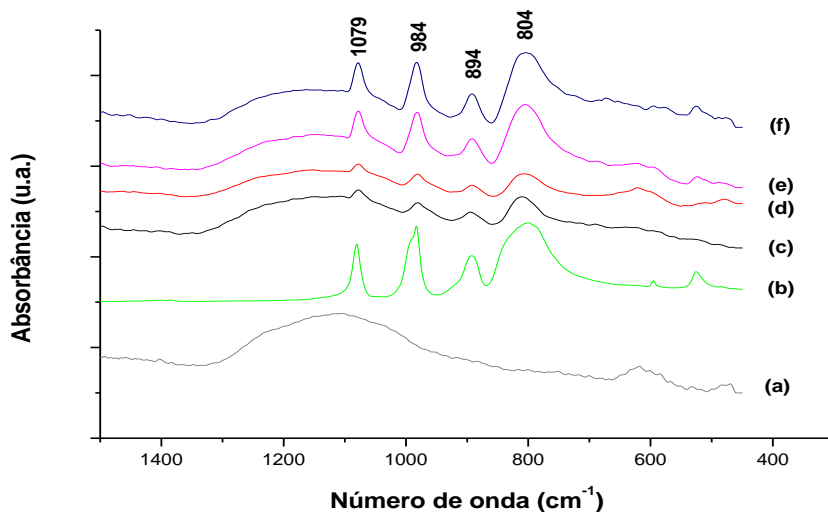


Figura 22. Espectros de FT-IR de (a) carbono ativado; (b) H_3PW ; e $\text{H}_3\text{PW/C}$ com teores de: (c) 20%; (d) 30%; (e) 40% e (f) 50 (m/m)% H_3PW .

A fim de analisar a influência da temperatura na estrutura dos catalisadores suportados, foram realizadas calcinações a diferentes temperaturas em cada uma das amostras citadas. Em seguida, o material foi analisado novamente por FT-IR e a faixa entre 1080 e 797 cm^{-1} foi evidenciada. Os espectros podem ser analisados a partir das **Figuras 23 – 26**.

Com o auxílio das **Figuras 23 – 26**, é possível observar certa diferença entre as intensidades das absorções relativas às bandas características da estrutura de Keggin a medida que as amostras são calcinadas de 200 para $500\text{ }^\circ\text{C}$. Os espectros de FT-IR exibem um aumento da intensidade das absorções para teores contendo 40 e 50% de H_3PW na superfície do carbono à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, sendo que na temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ se observam as absorções de maiores intensidades para esses teores. Essa tendência também é identificada nas amostras com teores de 20 e 30% quando a temperatura aumenta de 200 para $300\text{ }^\circ\text{C}$, porém quando se atinge temperaturas próximas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ as intensidades das absorções diminuem, evidenciando que a baixas concentrações a temperatura máxima que o heteropoliácido suportado no carbono ativado apresenta maiores

intensidades e, possivelmente, melhor atividade encontra-se na faixa entre 300 e 400 °C.

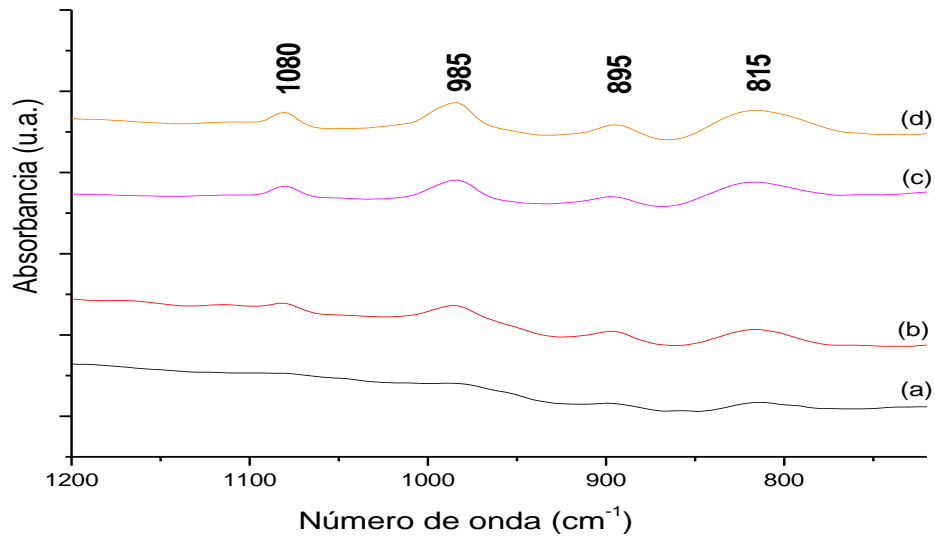


Figura 23. Espectros de FT-IR das amostras com teores de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50% de H₃PW₁₂O₄₀ suportado, calcinadas a 200 °C.

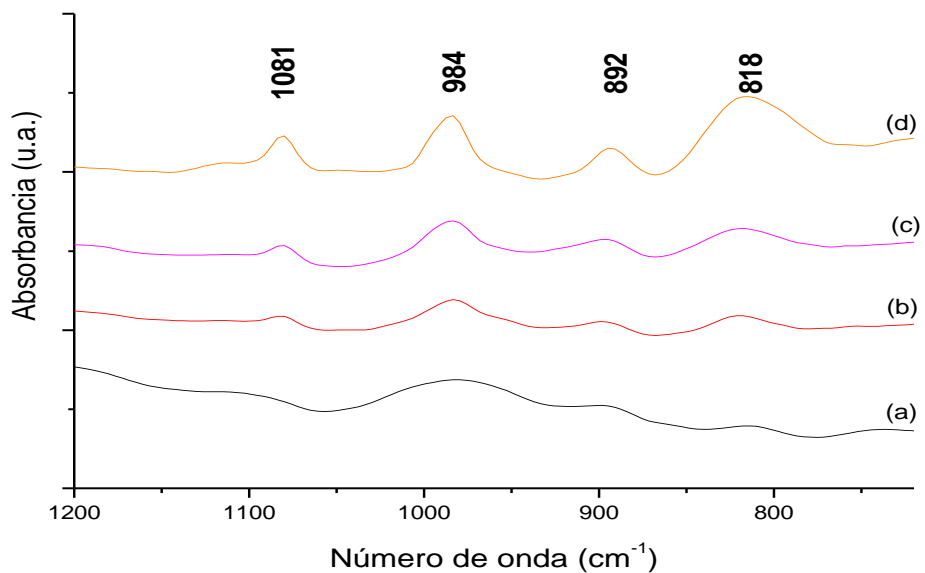


Figura 24. Espectros de FT-IR das amostras com teores de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50% de H₃PW₁₂O₄₀ suportado, calcinadas a 300 °C.

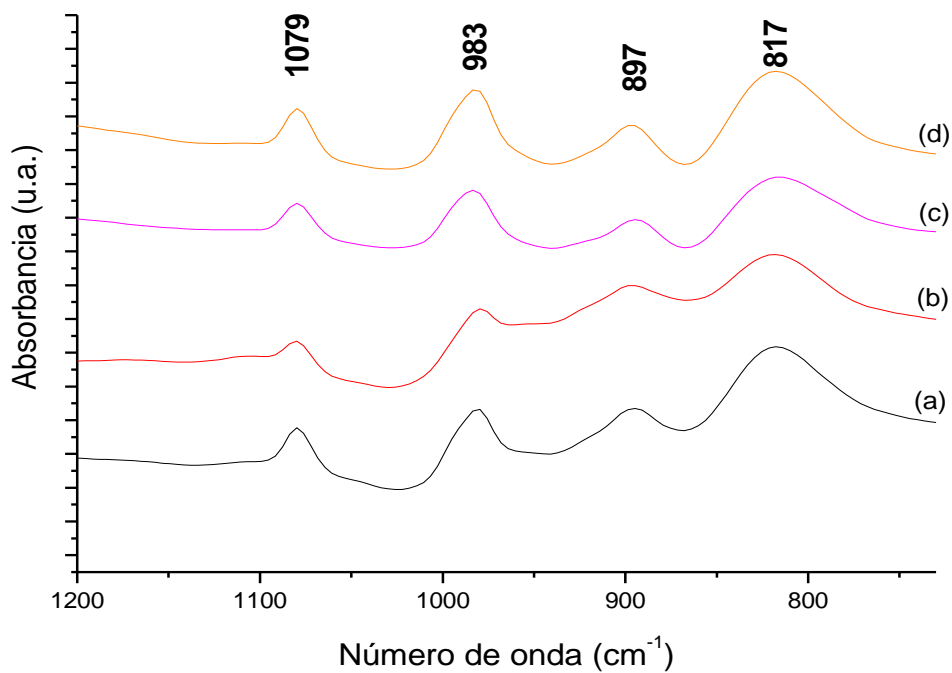


Figura 25. Espectros de FT-IR das amostras com teores de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50% de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ suportado, calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

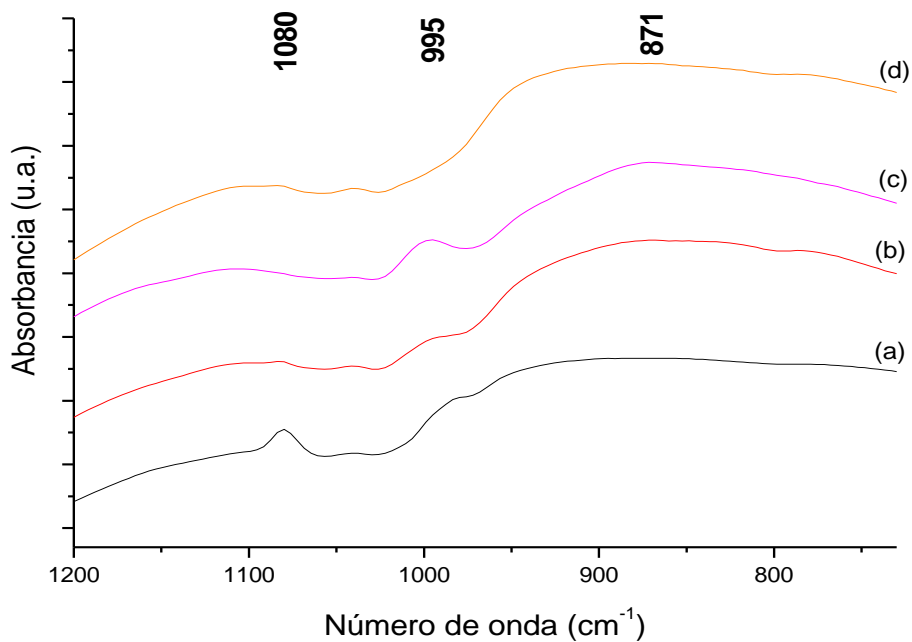


Figura 26. Espectros de FT-IR das amostras com teores de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50% de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ suportado, calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

O aumento da intensidade das absorções com o aumento da temperatura pode ser explicado devido à oxidação do carbono, que se torna evidente ao se analisar a diferença entre as massas iniciais e finais das amostras, as quais diminuem em aproximadamente 20% para a temperatura de calcinação de 400 °C. Contudo, quando a temperatura se aproxima de 500 °C a estrutura do heteropoliácido é rompida e ocorre a decomposição do mesmo juntamente com a oxidação quase total do carbono, identificadas pelas absorções em aproximadamente 868,3 cm^{-1} referente à espécie WO_3 e pela formação de cinzas em tais amostras.

Além disso, foram observados alguns leves deslocamentos nas posições das bandas características do H_3PW no catalisador suportado ao ser submetido a diferentes temperaturas de calcinação, o que indica a influência da temperatura de calcinação nas interações entre os grupos funcionais na superfície do carbono e aqueles característicos do heteropoliácido puro.

Considerando ainda os espectros de FT-IR obtidos, é importante ressaltar o surgimento de uma forte absorção 1729 cm^{-1} nas amostras submetidas à temperatura de 400 °C, cuja intensidade aparentemente aumenta à medida que os teores de H_3PW aumentam. Tal absorção é característica do número de onda de estiramento C-O que pode estar relacionada a grupos contendo a forma de lactonas, cujo número de onda relativo se encontra em aproximadamente 1725 cm^{-1} . A interação entre o suporte e o poliânion é feita através de forças específicas do tipo ácido-base entre alguns prótons do poliácido e alguns sítios básicos do suporte (por exemplo, grupos hidroxila), as quais juntamente com a sua protonação, permitem então uma interação iônica entre as duas espécies.⁸³ Como a superfície do carbono ativado é formada em sua maioria por hidroxilas e grupos carboxílicos, a interação entre o heteropoliácido e o suporte é forte e um aumento de temperatura resulta na quebra das ligações O-H e na formação de ligações C-O-C na forma de lactonas.⁷⁶ Isso pode ser visualizado a partir da **Figura 27** que mostra as duas formas possíveis da superfície do carbono ativado se arranjar em relação aos seus grupos terminais.

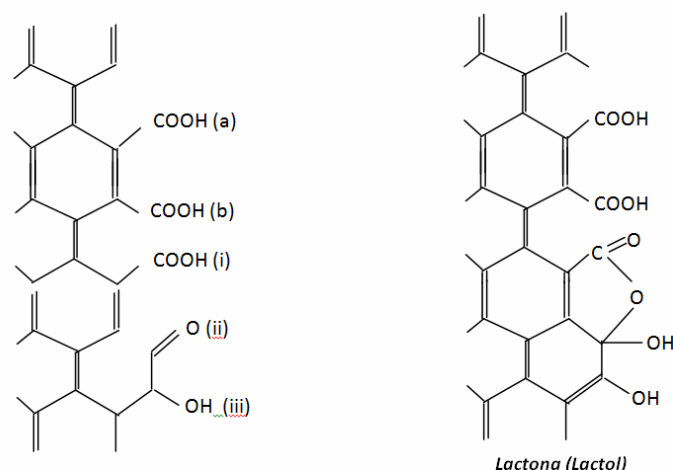


Figura 27. Representação de todos os grupos funcionais detectados na superfície do carbono ativado: (a) grupos carboxílicos removidos a partir de 325 °C; (b) grupos carboxílicos removidos a aproximadamente 200 °C, porém somente observados em produtos resultantes de oxidação entre 150 – 200 °C e (ii) grupos carbonila que reagem com o grupo carboxila (i) para formar a lactona e (iii) grupos hidroxilas.⁷⁶

Em todas as amostras calcinadas, exceto aquela cuja temperatura atingiu 500 °C, observa-se uma absorção em aproximadamente 1600 cm⁻¹, a qual pode estar relacionada a existência de grupos carboxilatos (R-HCO₂) na superfície do catalisador. É importante ressaltar que a estrutura do heteropoliácido assim como a do suporte mantém suas características principais até temperaturas de 400 °C. Além disso, não se pode descartar a possibilidade da formação de ligações supramoleculares entre o heteropoliácido e os grupos funcionais na superfície do carbono, nas quais forças intermoleculares podem estar envolvidas no processo de ancoramento associado ao catalisador impregnado.

3.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Nos espectros de MAS RMN de ³¹P (**Figura 28**) as amostras contendo 30, 40 e 50% de H₃PW apresentam um único sinal centrado em -14,8 ppm o qual pode ser atribuído à espécie (PW₁₂O₄₀)⁻³, indicando que não houve decomposição do HPA já que o H₃PW cristalino apresenta sinal em aproximadamente -15,0 ppm. O leve deslocamento está relacionado à perda de algumas moléculas de água ligadas ao H₃PW no processo de impregnação do suporte. A diminuição da quantidade de água na estrutura reduz a mobilidade do próton, resultando em uma ligação mais forte com o poliânion. Como o deslocamento químico do ³¹P no RMN é muito dependente do número de moléculas de água presentes no H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O, os sinais mostrados

dependem do valor de n . Se $n = 6$, as bandas apresentam um valor entre $\delta = -15,1$ a $-15,6$ ppm. Porém quando $n = 0$ os valores decaem para uma faixa entre $\delta = -11,1$ a $-10,5$ ppm. ¹⁵⁴

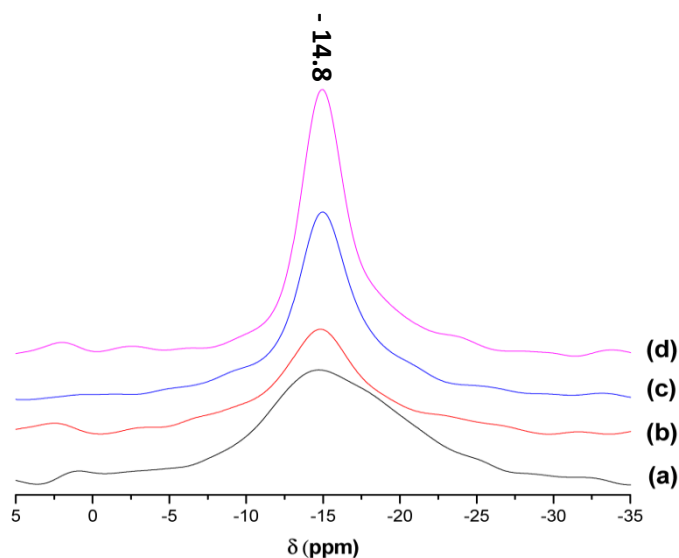


Figura 28. Espectros de MAS RMN de ^{31}P do H_3PW suportado em carbono ativado nas proporções de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50% H_3PW .

Como a principal espécie em solução durante a impregnação do poliácido no suporte, em meio aquoso ácido, são os íons $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{-3}$, é possível presumir que a forte interação entre o H_3PW e o suporte deve-se a uma interação do tipo eletrostática a qual permite uma transferência de prótons para o carbono. O comportamento de adsorção do ácido no suporte parece estar relacionado à basicidade do ânion do H_3PW . Como nos heteropoliânions a carga negativa acaba sendo espalhada sobre os ânions de grande volume causando uma fraca interação eletrostática entre o próton e o ânion, a força ácida dos heteropoliácidos tendo a estrutura de Keggin é extremamente elevada.⁷⁷ Um fator adicional é, possivelmente, a deslocalização dinâmica da carga eletrônica que sofre uma mudança significativa causada pela desprotonação, a qual pode ser espalhada sobre toda a unidade do poliânion.

A amostra com 20% de $\text{H}_3\text{PW}/\text{C}$ apresenta um comportamento diversificado das outras amostras. A existência de um sinal bastante alargado centrado em aproximadamente $-13,5$ ppm é observado. Dois fatores podem estar relacionados ao fenômeno observado: a quantidade extremamente baixa de fósforo na amostra analisada, a qual fornece baixos limites de detecção ou a presença de mais de uma espécie de H_3PW na superfície do carbono ativado. A presença de uma segunda espécie, atribuída à transferência parcial de um ou mais prótons do poliácido para

grupos funcionais da superfície do suporte, tem sido detectada em vários sistemas de H₃PW suportado, como por exemplo, em sílica, alumina, zircônia e nióbia.^{149,155-157}

3.1.3 Difração de raios X (DRX)

A técnica de raios X está baseada na detecção de fótons difratados após a incidência da radiação em uma amostra. Como a técnica consiste fundamentalmente na identificação e determinação da estrutura cristalina dos sólidos, somente materiais que possuem essa característica são detectados no difratograma resultante. Grande parte dos materiais, exceto algumas peneiras moleculares como a MCM-41 (*Mobil Composition of Matter N° 41*), por exemplo, não apresentam picos no difratograma por não possuírem estruturas organizadas de longo alcance, ou seja, por se tratarem de materiais amorfos,¹⁵⁸ porém mostram picos em baixo ângulo relativo a estrutura de poros organizada.

Os difratogramas obtidos dos catalisadores impregnados sem calcinação podem ser analisados a partir da **Figura 29**. As reflexões mais importantes do H₃PW·6H₂O, de estrutura cúbica cristalina, estão em $2\theta = 10,3^\circ$; $25,3^\circ$ e $34,6^\circ$.¹⁵⁹ Observa-se que o difratograma do carbono ativado puro não apresenta nenhum pico de difração, mostrando apenas um largo pico centrado em $2\theta \sim 23^\circ$, o qual é característico de um halo amorfo. Além disso, as amostras contendo 20 e 40% do H₃PW depositado sobre o suporte apresentam linhas de difração muito similares àquelas apresentadas pelo carbono ativado puro, enquanto que as amostras de 30 e 50% evidenciam dois picos: um mais intenso, centrado em aproximadamente $2\theta = 26,7^\circ$ (hkl 110), e um segundo, menos intenso, centrado em aproximadamente $2\theta = 8,1$ (hkl 100). Esses deslocamentos podem estar relacionados a modificações nos parâmetros de rede das células unitárias do H₃PW após a impregnação no suporte devido à presença de moléculas de água na estrutura secundária. Em geral, quanto mais hidratado estiver o HPA, maior é a distorção associada ao comprimento da ligação entre os íons hidratados e o ânion de Keggin e, portanto uma distorção da estrutura cúbica é esperada.

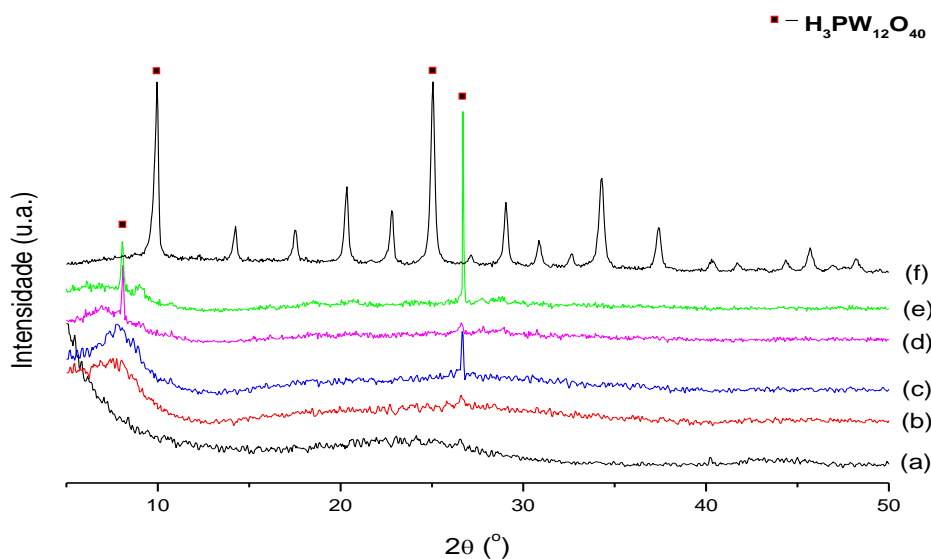


Figura 29. DRX do (a) carbono ativado puro e do H₃PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%, (e) 50% de H₃PW e (f) H₃PW puro.

As amostras submetidas a diferentes temperaturas de calcinação também foram analisadas por meio da difração de raios X e podem ser avaliadas a partir das **Figuras 30-33**, as quais mostram a influência da variação da temperatura em cada concentração de HPA impregnado.

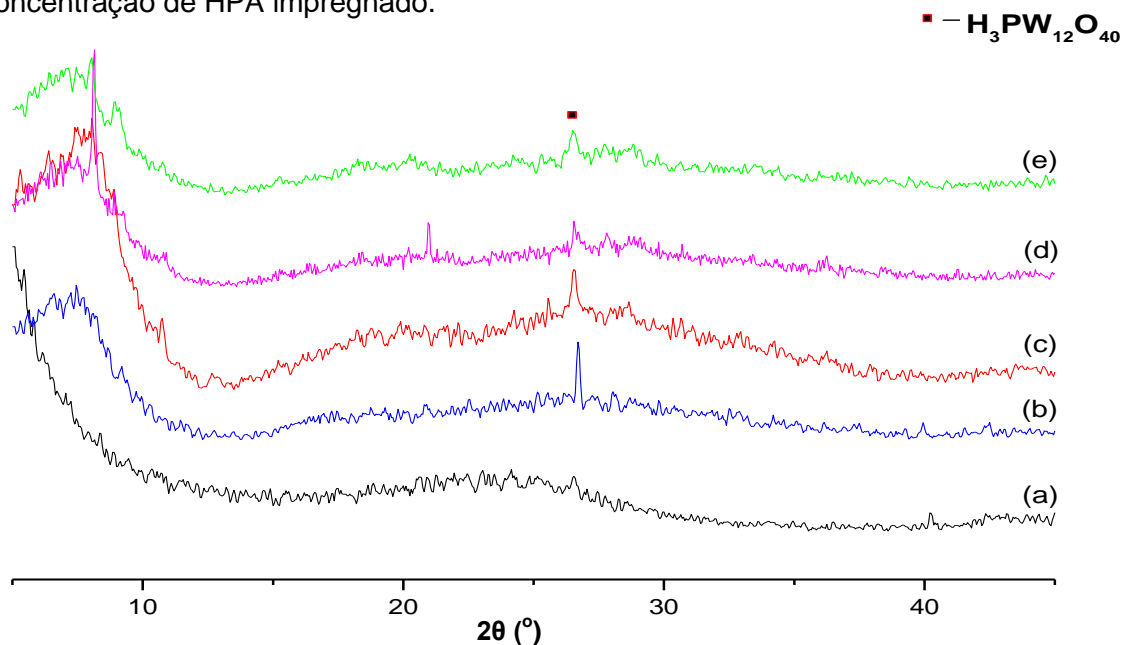


Figura 30. DRX do (a) carbono ativado puro e do H₃PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H₃PW calcinados a 200 °C.

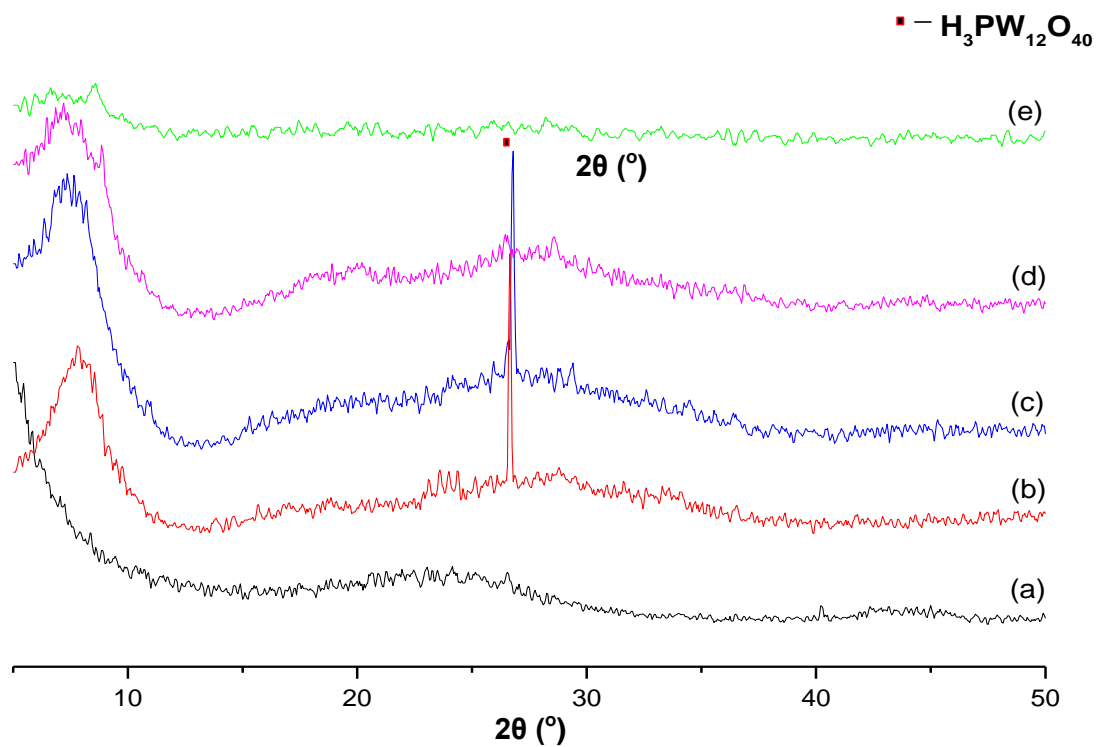


Figura 31. DRX do (a) carbono ativado puro e do H₃PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H₃PW calcinados a 300 °C.

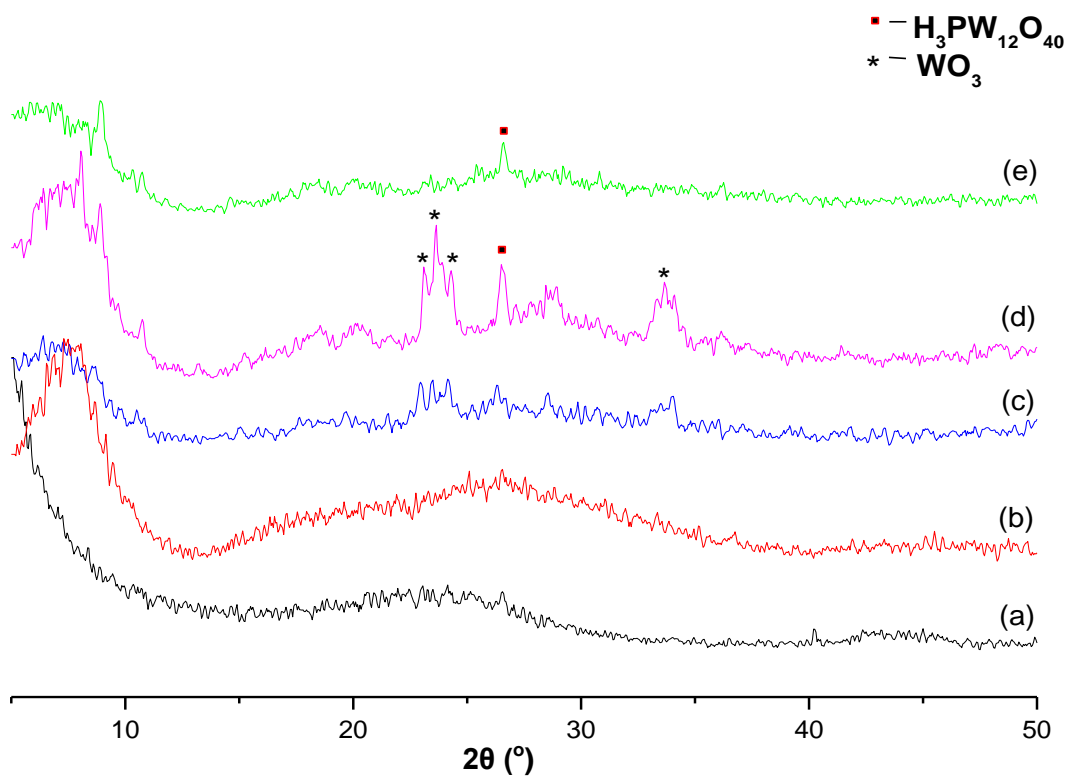


Figura 32. DRX do (a) carbono ativado puro e do H₃PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H₃PW calcinados a 400 °C.

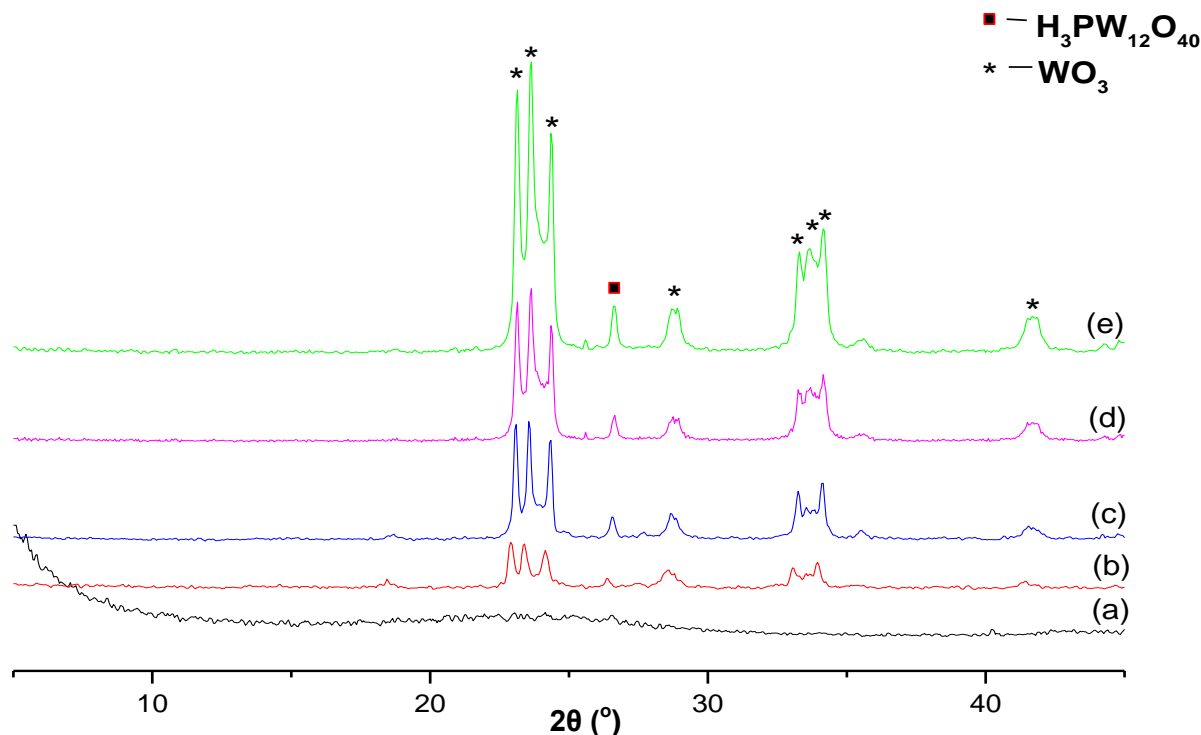


Figura 33. DRX do (a) carbono ativado puro e do H₃PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H₃PW calcinados a 500 °C.

É possível observar com base nas **Figuras de 30 a 32** que nas amostras com teores de 20 e 30%, a cristalinidade do material é mantida até temperaturas próximas a 400 °C. A partir dessa temperatura de calcinação, foi quase impossível observar o pico de difração referente ao heteropoliácido, cuja intensidade é no nível de ruído do difratograma. O mesmo não ocorre com a amostra contendo 50% de H₃PW. Nesta, é possível observar um pico intenso na amostra não calcinada, porém ao aumentar a temperatura, o pico característico do heteropoliácido fica cada vez menos intenso, quase desaparecendo para as temperaturas acima de 200 °C. Contudo, as amostras de 40% apresentaram-se quase amorfas durante todo o tratamento térmico, apresentando somente reflexões de muito baixa intensidade em torno do ângulo $2\theta \cong 26^\circ$. Ainda na temperatura de calcinação de 400 °C é possível observar alguns picos entre $2\theta = 20$ a 25° e entre $2\theta = 30$ a 35° , provavelmente referentes a um possível início de degradação da estrutura de Keggin com formação de espécies de WO₃ que apresenta difrações intensas nas regiões citadas, como mostrado na **Figura 34**.

Pode-se inferir a partir dos resultados apresentados que as espécies presentes sobre a superfície do suporte para a amostra de 20 e 40% de H₃PW apresentam alto grau de dispersão, e a quase ausência dos picos característicos evidencia que as

amostras podem estar na forma de diminutos cristálitos (nanocristálitos) não detectáveis por DRX ou em estado amorfo. Enquanto isso, as amostras contendo os teores de 30 e 50% de H₃PW mantêm sua cristalinidade mesmo após o processo de impregnação e calcinação, fato este evidenciado pelo surgimento do pico característico em $2\theta \cong 26^\circ$.

Analisando cuidadosamente os difratogramas, observa-se que a temperatura de calcinação para os teores mais elevados de H₃PW influencia enormemente na cristalinidade do material, a qual diminui com o aumento da temperatura. Além disso, para uma temperatura de calcinação específica, à medida que se aumenta o teor de H₃PW há uma diminuição na intensidade do pico de difração, comportamento muito diferente daquele visto na **Figura 29** a qual mostra as difrações das amostras não calcinadas.

Os difratogramas obtidos das amostras calcinadas revelam que um aumento da temperatura de calcinação parece rearranjar as espécies do heteropoliânion sobre a elevada área superficial do carbono ativado, promovendo um melhor mecanismo de difusão, o que faz com que a adsorção seja mais eficiente e as amostras se apresentem em um maior grau de dispersão, quando comparadas às amostras sem calcinação. Além disso, observa-se que todos os teores de H₃PW suportados apresentam o mesmo comportamento quando submetidos a temperaturas de calcinação de 400 °C, devido a quase ausência da reflexão característica das espécies de H₃PW em $2\theta \cong 26^\circ$. Com isso, é possível inferir que o menor grau de cristalinidade do heteropoliácido encontra-se em temperaturas de calcinação próximas a 400 °C e que as amostras com teor de 40% são as que apresentam um mais alto grau de dispersão comparado aos teores de 20, 30 e 50% de H₃PW.

Quando as amostras são submetidas a temperaturas próximas a 500 °C, é possível observar uma nítida decomposição térmica através do surgimento das difrações mais intensas centradas em $2\theta \cong 23,1^\circ$; $23,6^\circ$ e $24,3^\circ$ além daquelas menos intensas observadas em $2\theta \cong 33,2^\circ$ e $34,2^\circ$, características de espécies de WO₃. Esse resultado pode ser explicado de acordo com a forma com que o heteropoliácido interage na superfície do suporte.

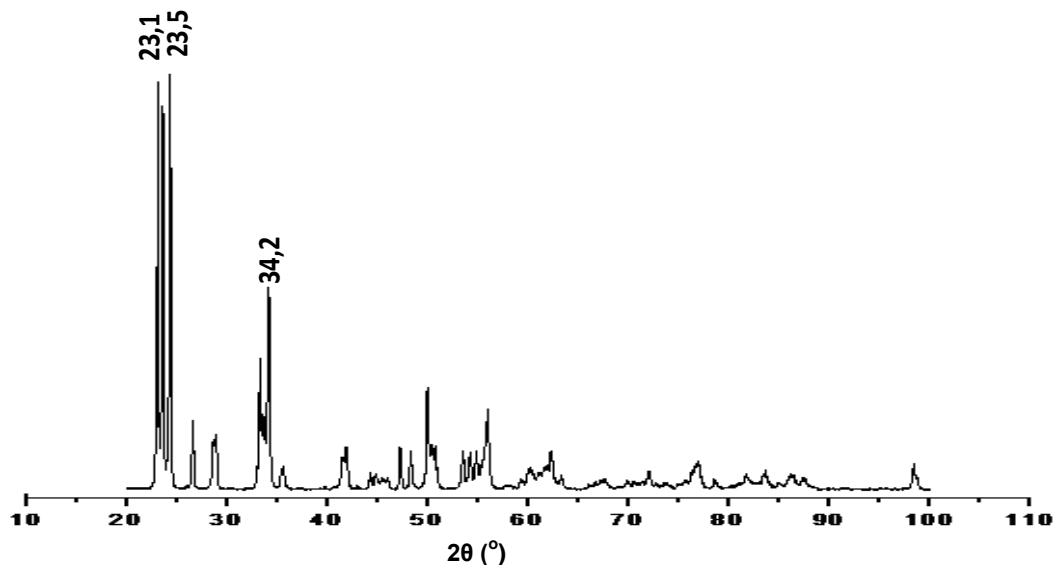
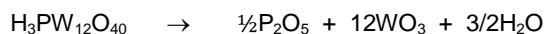


Figura 34. DRX da espécie WO₃ pura.

No momento em que o H₃PW é impregnado na superfície do carbono, a adsorção parece ocorrer através da fraca força coulombiana da superfície do carbono protonada em conjunto com as unidades do heteropoliânion carregadas negativamente, como foi descrito através dos resultados de MAS RMN de ³¹P. Com o aumento da temperatura de calcinação, há o fortalecimento das ligações do cluster por meio de interações específicas dos prótons do H₃PW com grupos funcionais básicos na superfície do carbono ativado.¹⁶⁰ Esses clusters sofrem decomposição e se quebram dentro de aglomerados menores em calcinações acima de 400 °C, culminando com a seguinte reação,



como evidenciado por meio dos difratogramas obtidos para a temperatura de calcinação de 500 °C.

3.1.4 Análise textural dos catalisadores via isotermas de adsorção/dessorção de N₂, área superficial específica (BET) e volume de poro (BJH)

A área superficial específica da maioria dos sólidos catalíticos está diretamente relacionada à sua atividade catalítica. Por isso, um grande número de isotermas de adsorção baseados na classificação de BET têm sido reportados na literatura a fim de explicar a porosidade e a área superficial de diferentes materiais aplicáveis à catálise heterogênea.¹⁶¹ Um estudo mais detalhado do comportamento dos heteropoliácidos de Keggin suportados em carbono ativado a diferentes temperaturas de calcinação ainda é um assunto a ser aprofundado. Assim, várias isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C foram adquiridas de todos os catalisadores suportados calcinados a diferentes temperaturas. Todas as análises apresentaram isotermas do tipo IV, os quais, de acordo com a classificação de BET, estão relacionados a materiais mesoporosos (isotermas no Anexo II).¹⁶² Os dados referentes à área superficial de BET, o volume de poro e o tamanho de poro, podem ser visualizados nas **Tabelas 6 e 7**.

Para adsorventes mesoporosos, a forma da reversibilidade de histerese pode fornecer informações úteis relacionadas ao tipo de estrutura de poro, isto é, uniformidade e forma dos mesmos.

A análise das isotermas das amostras revela que o preenchimento dos microporos primários ocorre a baixas pressões relativas (P/P_0) sugerindo a existência de uma ampla faixa de microporos. Analisando a forma das curvas de histerese é possível observar que todos os catalisadores exibem histerese do tipo 4, característica de materiais contendo poros na forma de fendas. Além disso, a curva de histerese tem início na pressão relativa próxima a 0,4, o que significa que a condensação capilar pode ter início em poros com tamanhos de aproximadamente 0,3 nm.¹⁶³

As isotermas revelam que há uma diminuição da área superficial específica de BET com a elevação do teor de H₃PW suportado quando se é analisada uma mesma temperatura de calcinação. Isso pode ser explicado considerando que com o aumento do teor de heteropoliácido no suporte aumenta-se a quantidade de poros parcialmente bloqueados pelas partículas do HPA além de elevar a probabilidade da formação de aglomerados catalíticos. Como a interação entre o H₃PW e o suporte parece ser forte, o pré-tratamento de degaseificação a baixas temperaturas (100 °C) não é capaz de remover o heteropoliácido dos poros da superfície do carbono ativado, o que causa uma diminuição da quantidade de poros disponíveis para a adsorção, resultando no

decréscimo na área de BET. Essas observações indicam que durante o método de impregnação do H₃PW no carbono ativado as partículas do HPA são imobilizadas provavelmente nas paredes dos poros, bloqueando os microporos e confirmando a observação de um alto grau de dispersão do HPA no suporte.

Tabela 6. Dados referentes à área superficial específica de BET e à porosidade.

<i>Catalisador</i>	S_{BET} (m^2/g)	<i>Diâmetro de poro (nm)</i>	<i>Volume de poro</i> ($cm^3.g^{-1}$)	$*S_{mic}$ ($m^2.g^{-1}$)
H ₃ PW	4.5	7.1	n.a.	-
Carbono Ativado	687,4	2,9	0,5	537,2
20% H ₃ PW/C calcinada a 200 °C	460,3	2,9	0,3	371,6
20% H ₃ PW/C calcinada a 300 °C	480,6	2,9	0,3	395,0
20% H ₃ PW/C calcinada a 400 °C	550	2,8	0,4	471,6
30% H ₃ PW/C calcinada a 200 °C	421,4	2,7	0,3	353,3
30% H ₃ PW/C calcinada a 300 °C	455,3	2,7	0,3	393,7
30% H ₃ PW/C calcinada a 400 °C	481	2,8	0,3	411,0
40% H ₃ PW/C calcinada a 200 °C	310,6	2,4	0,2	288,5
40% H ₃ PW/C calcinada a 300 °C	374,4	2,6	0,2	335,7
40% H ₃ PW/C calcinada a 400 °C	412	2,7	0,3	346,7
50% H ₃ PW/C calcinada a 200 °C	300,3	2,6	0,2	279,2
50% H ₃ PW/C calcinada a 300 °C	297,3	2,6	0,2	269,4
50% H ₃ PW/C calcinada a 400 °C	343,7	2,8	0,2	224,8

* S_{mic} = área do microporo

Os desvios das áreas dos microporos para maiores valores à medida que a temperatura de calcinação se eleva (**Tabela 6**) podem estar relacionados à condensação da capilaridade em uma estrutura de mesoporo separada.

Em carbonos ativados, os microporos são normalmente formados durante o processo de ativação e carbonização com formação de estruturas de anéis poliatômicos interconectados. O aumento da temperatura de calcinação desses materiais resulta na perda de água, dióxido de carbono e de certa quantidade de moléculas orgânicas que possam estar eventualmente adsorvidas fisicamente em sua superfície (alcoóis, cetonas, ácidos), podendo aumentar a acessibilidade à estrutura do poro ou ainda a largura e volume de uma parcela dos poros na superfície.¹⁶⁴

O volume da monocamada adsorvida em diferentes materiais considerando todo o intervalo $0 < (P/P_0) < 1$ foi adquirido a partir de um rearranjo matemático da Equação de BET utilizando o tratamento do tipo Scatchard, devidamente descrito na no **Anexo III** desse trabalho.¹⁶⁵⁻¹⁶⁷

Outra característica observada por meio das isotermas de adsorção e dessorção está relacionada a um aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores. Foi observado que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, há um aumento significativo do volume da monocamada dos mesmos, exceto para os catalisadores contendo 50% H₃PW/C. Nestes, foi observada uma diminuição da área superficial específica e do volume da monocamada. Talvez tal fato pode estar relacionado a uma maior heterogeneidade da superfície do catalisador suportado com o aumento da temperatura de calcinação. Elevadas concentrações de HPA na superfície do suporte parece resultar na formação de pequenos aglomerados dentro da região porosa.

O aumento da temperatura de calcinação promove uma dessorção de moléculas adsorvidas fisicamente, liberando uma maior quantidade de poros disponíveis para a adsorção e, conseqüentemente, aumentando a área superficial, o que é totalmente compatível com dados referentes aos catalisadores contendo 20, 30, e 40% de H₃PW/C. Contudo, para o catalisador de 50% H₃PW/C, a elevação de temperatura parece rearranjar não somente a estrutura da superfície do carbono ativado, mas também parece promover uma maior homogeneização do HPA aglomerado, distribuindo-o entre os poros recentemente esvaziados após o tratamento térmico. Isso acaba por bloquear outros poros do carbono ativado, diminuindo a área superficial do material suportado. Os resultados estão perfeitamente de acordo com os

difratogramas de DRX obtidos, demonstrando que a temperatura é um fator primordial para o aumento da dispersão do H₃PW sobre a superfície do suporte catalítico.

Tabela 7. Dados referentes à cobertura, dispersão e volume da monocamada (V_m) dos materiais catalíticos, cujos cálculos estão expressos no **Anexo III**.

<i>Catalisador</i>	<i>Cobertura</i>	<i>Densidade de Keggin (H₃PW nm⁻²)</i>	<i>V_m (cm³ g⁻¹)</i>
H ₃ PW	-		-
Carbono Ativado	-		160,2
20% H ₃ PW/C calcinada a 200 °C	0,09	0,091	107,9
20% H ₃ PW/C calcinada a 300 °C		0,087	112,5
20% H ₃ PW/C calcinada a 400 °C		0,073	133,9
30% H ₃ PW/C calcinada a 200 °C	0,15	0,149	98,8
30% H ₃ PW/C calcinada a 300 °C		0,138	106,9
30% H ₃ PW/C calcinada a 400 °C		0,131	107,6
40% H ₃ PW/C calcinada a 200 °C	0,23	0,269	74,8
40% H ₃ PW/C calcinada a 300 °C		0,223	88,1
40% H ₃ PW/C calcinada a 400 °C		0,213	91,5
50% H ₃ PW/C calcinada a 200 °C	0,35	0,348	70,6
50% H ₃ PW/C calcinada a 300 °C		0,352	70,0
50% H ₃ PW/C calcinada a 400 °C		0,388	62,6

Os parâmetros calculados de cobertura e densidade do ânion de Keggin revelam um comportamento característico de suportes baseados em carbono ativado.¹⁵⁷ Tais materiais apresentam uma elevada área superficial cuja saturação da monocamada é normalmente difícil de ser alcançada. Mesmo garantindo altas concentrações de HPA impregnado na superfície do suporte, o alcance da monocamada pode ser dificultado pela formação de aglomerados do material catalítico, resultado de um baixo grau de dispersão durante a reação de impregnação. Isso é resultante da predominância de interações entre as unidades de Keggin em detrimento as interações com a superfície do suporte.

3.1.5 Análise quantitativa da lixiviação dos catalisadores suportados

As amostras com os teores de 20, 30, 40 e 50% de H₃PW suportadas em carbono ativado e submetidas às temperaturas de calcinação de 200, 300 e 400 °C, após tratamento adequado com etanol, foram levadas a um espectrômetro de absorção molecular no Ultravioleta/Visível (UV-VIS) para a realização do teste de lixiviação com a finalidade de testar o sucesso do procedimento de impregnação e a estabilidade catalítica em solventes polares através da quantidade relativa de heteropoliácido que é perdida durante uma reação de esterificação. A **Tabela 8** mostra os dados obtidos durante a análise relacionando as concentrações de HPA, suas respectivas temperaturas de calcinação e a porcentagem de H₃PW lixiviada durante o período de 60 min de reação. As amostras contendo 20 e 30 (m/m)% de H₃PW/C não exibiram grau de lixiviação.

Considerando a **Tabela 8**, é possível observar que a quantidade de heteropoliácido lixiviado nas amostras é muito pequena, se comparada ao tempo de reação adotado. Isso pode ser explicado devido a elevada área superficial do carbono e seu elevado volume de poro. Como o tamanho das moléculas do H₃PW são extremamente maiores do que as espécies ácidas típicas, e o suporte de carbono ativado apresenta elevado volume de poro, pode-se assumir que os heteropoliácidos são muito mais fáceis de serem imobilizados. Além disso, a elevada quantidade de grupos funcionais na superfície do carbono interage fortemente com o H₃PW, resultando em valores de lixiviação quase inexpressíveis.

Quando o teor de HPA aumenta, observa-se um aumento da lixiviação do mesmo. Isso pode ser explicado por pelo menos duas maneiras. A primeira delas é

que, com o aumento do teor de H₃PW na superfície do carbono, certa parcela dessas moléculas foram devidamente adsorvidas nos poros do suporte, enquanto outra parcela pode ter somente se depositado à beira dos poros do catalisador suportado, resultando em uma fraca interação com o suporte justificada pelo aumento da lixiviação. Há também a questão da forte interação do tipo Keggin-Keggin ser predominante frente à interação Keggin-suporte, o que causa um aumento da lixiviação por conta da grande afinidade do HPA com o solvente. Outra explicação pode ser referente ao tratamento térmico dado às amostras. À medida que a temperatura de calcinação é aumentada, há a formação de carbonáceos originados pela desintegração do carbono ativado, causando envenenamento dos sítios ativos e a redissolução do ácido.

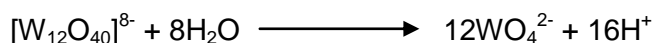
Tabela 8. Dados de lixiviação das amostras impregnadas.

Tempo de reação (min)	Lixiv. 40%H ₃ PW/C (%)			Lixiv. 50%H ₃ PW/C (%)		
	200°C	300°C	400°C	200°C	300°C	400°C
5	0	1,0	12,7	0	0	15,0
10	0	2,2	29,7	0	0	20,8
15	0	4,1	36,0	0	0	22,1
20	0	5,0	40,2	0	2,0	22,1
25	0	6,9	46,4	3,9	2,1	24,7
30	0	7,9	44,8	6,8	2,3	26,4
60	1,4	11,9	41,9	16,3	4,2	28,7

Resultados parecidos foram alcançados por *Schwegler e colaboradores*, os quais foram capazes de determinar, através de experimentos de adsorção e dessorção de diferentes HPAs em solução aquosa, que a quantidade de HPAs adsorvidos dentro dos poros do suporte é muito maior do que a quantidade resultante após a extração com solventes orgânicos ou água.²⁹

Na amostra de 40% calcinada a 400 °C nota-se um comportamento diferente daquele gerado pela outras amostras. Com o auxílio da **Tabela 8** percebe-se que inicialmente há um aumento da lixiviação do heteropoliácido até o tempo de aproximadamente 25 min de reação. A partir desse momento, a lixiviação diminui,

sendo que a alíquota retirada com 60 min de reação quase atinge o valor observado para 20 min de reação. Talvez esse comportamento possa ser explicado através de uma possível hidrólise do heteropoliácido, formando pequenas unidades de WO_4^{2-} em solução, as quais podem ser facilmente reabsorvidas nos poros do carbono.¹⁶⁸



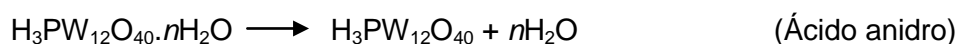
3.1.6 Análises térmicas (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica realizada em amostras para determinar mudanças na massa em relação à temperatura, ou seja, os resultados devem ser precisos para que se possam identificar com acurácia as espécies químicas provenientes da decomposição. Para melhor avaliação das curvas de perda de massa se utiliza a derivada da curva termogravimétrica (DTG) que mostra com maior clareza a máxima temperatura na qual a ocorre a maior perda de massa. Além disso, fica mais simples determinar a faixa de temperatura onde ocorre o fenômeno, marcando a sua temperatura inicial e final.

As análises térmicas dos materiais preparados mostraram que todos os catalisadores impregnados apresentam algum grau de decomposição em temperaturas acima de 300 °C. A **Figura 35** evidencia o comportamento dos catalisadores impregnados frente ao aumento de temperatura.

Drago e colaboradores identificaram, a partir de TG que, quando o H_3PW puro é aquecido até 130 °C, as moléculas de água fisicamente adsorvidas são removidas da estrutura do catalisador, formando o ácido tungstosfosfórico hexahidratado ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).¹⁶⁹ Quando o heteropoliácido é tratado de 150 a 250 °C, no vácuo, o ácido anidro é produzido, cuja máxima acidez está relacionada à remoção de todas as moléculas de água da estrutura cristalina. Se a temperatura continua a aumentar, a fase de anidrido é formada pela remoção dos prótons da estrutura cristalina que reagem com os oxigênios da rede liberando moléculas de água e diminuindo drasticamente a acidez do heteropoliácido.

Após 400 °C, o catalisador começa lentamente a se decompor formando os respectivos óxidos. As reações podem ser vistas a seguir:



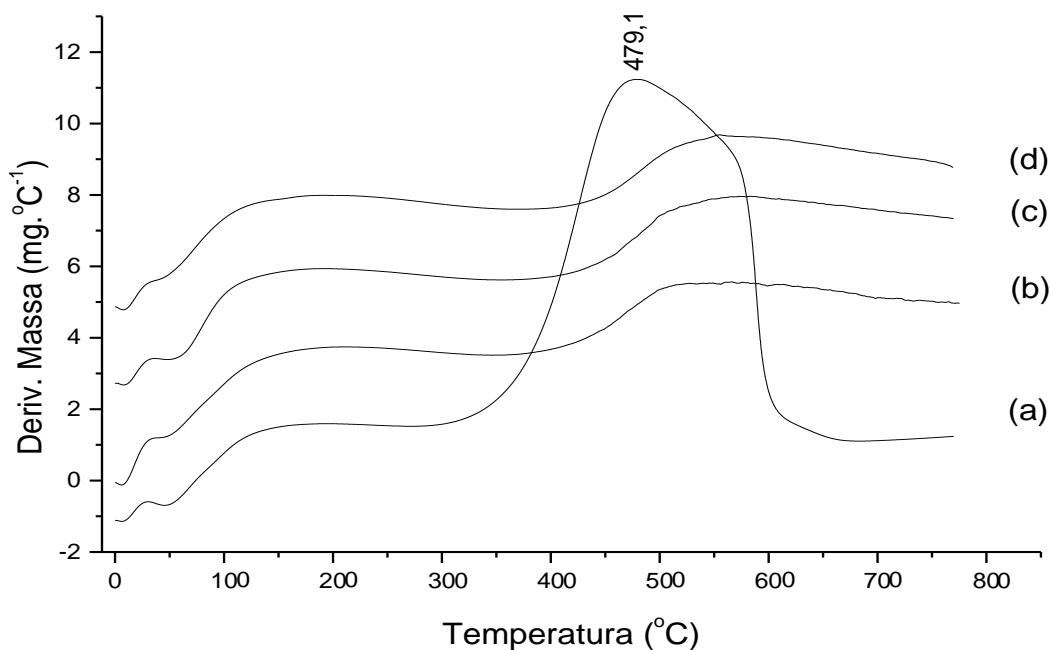
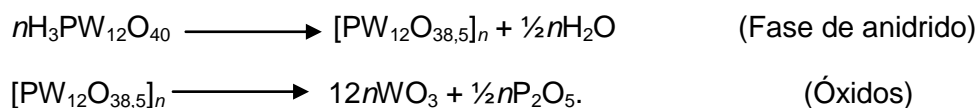


Figura 35. Curvas de DTG de: (a) 20% H₃PW/C; (b) 30% H₃PW/C; (c) 40% H₃PW/C e (d) 50% H₃PW/C sem calcinação.

Com o auxílio da **Figura 35** é possível observar que o catalisador contendo 20% de H₃PW suportado no carbono ativado apresenta uma menor estabilidade térmica, comparado aos demais, já que seu processo de degradação tem início a temperaturas próximas de 350 °C, enquanto que para as amostras de 30, 40 e 50% de H₃PW suportado, a temperatura de decomposição começa a partir de 444 °C. Esses resultados sugerem que o heteropoliácido suportado apresenta um ganho de estabilidade térmica de cerca de 40 °C. No entanto, este ganho em estabilidade térmica é difícil de ser estabelecido apenas baseado em dados de TG/DTG, pois os eventos térmicos associados são picos muito largos e de definição complexa do início e fim do processo por envolver etapas intermediárias de decomposição. Além disso, observa-se que quanto maior a quantidade de HPA no suporte, maior será a interação entre os ânions de Keggin e os grupos funcionais na superfície do carbono ativado, o que reforça a idéia da elevada interação eletrostática entre os precursores como proposto anteriormente pelas análises de MAS RMN de ³¹P. Isso parece auxiliar no

aumento da estabilidade térmica dos catalisadores impregnados. Outro ponto a ser destacado está no fato de que a baixa estabilidade térmica do catalisador contendo 20% de H₃PW no carbono pode estar relacionada à existência de mais de uma espécie de heteropolíácido disperso na superfície do carbono, como já citado nos resultados de MAS RMN de ³¹P. Provavelmente, a existência dessas espécies interfere diretamente nas forças de interação entre os grupos funcionais da superfície do carbono e os ânions de Keggin.

3.2 Policondensação catalítica

3.2.1 Parâmetros Reacionais

Após o processo de recristalização dos polímeros resultantes da fase de policondensação catalítica (polímero sintetizado após a adição do catalisador) foi obtido um material sólido de cor branca cuja estabilidade térmica varia de acordo com as condições experimentais adotadas durante cada teste catalítico. Assim, por meio dos resultados das curvas de DTG foram observadas as regiões onde a velocidade de decomposição é máxima, a fim de construir uma curva catalítica baseada na estabilidade térmica dos polímeros obtidos, já que a área do pico dessas curvas fornece informações sobre a quantidade de material decomposto.

A **Figura 36** exibe as curvas de DTG do pré polímero sem catalisador e dos polímeros formados após a adição de 0.5% m/m de catalisador em relação ao monômero ácido láctico, contendo 20% H₃PW/C recém calcinado a 200 °C após 4, 6, 8, 10, 12, 15 e 24 h de reação, com a temperatura reacional constante de 140 °C. É possível observar que a temperatura relacionada à velocidade máxima de degradação varia entre 240 °C a aproximadamente 280 °C para cada tempo reacional adotado. Contudo, somente com 15 h de reação foi possível observar uma curva com aparência quase unívoca, mas ainda exibindo uma assimetria com um leve ombro deslocado para temperaturas mais altas.

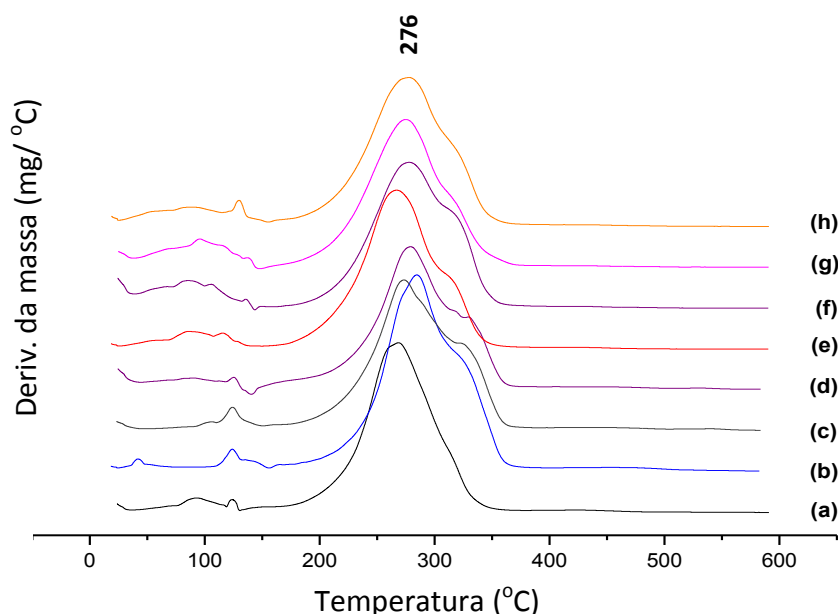


Figura 36. Curvas DTG do (a) pré polímero sem catalisador e dos polímeros formados após a adição de 0,5% m/m de catalisador contendo 20% H₃PW/C calcinado a 200 °C após (b) 4 h; (c) 6 h; (d) 8 h; (e) 10 h; (f) 12 h; (g) 15 h e (h) 24 h de reação. Temperatura reacional de 140 °C.

Para os testes catalíticos subsequentes foi adotado o resultado apresentado a partir da **Figura 36**, mantendo o tempo reacional de 15 h, e variando a temperatura reacional do sistema. Os resultados são enfatizados a partir da **Figura 37**. Foi observado que, para o tempo reacional de 15 h com temperatura constante de 180 °C, há o surgimento de uma curva DTG unívoca, com pico centrado em 329,5 °C e de largura de base muito menor do aquelas apresentadas para as temperaturas reacionais de 140 e 170 °C. Quando a temperatura da reação atinge 190 °C, há uma diminuição significativa da temperatura de degradação do polímero (313 °C) assim como um aumento da largura de base da curva DTG. Sabe-se que quanto maior a temperatura de degradação da estrutura polimérica, maior é a sua estabilidade, podendo ser caracterizada pela formação de polímeros de massa molar considerável ou ainda pela capacidade de gerar diferentes tipos de ligações químicas C-C que confira maior rigidez à estrutura. Com base nessas informações foi adotada a temperatura reacional de policondensação catalítica para todos os testes subsequentes como sendo de 180 °C.

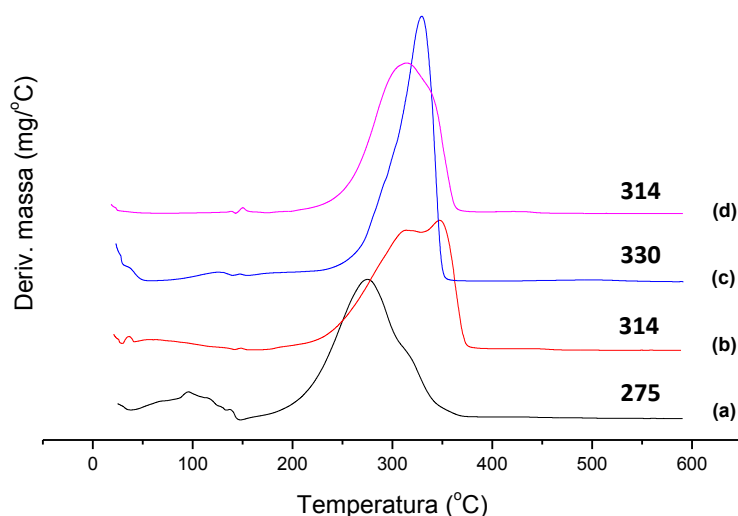


Figura 37. Curvas DTG dos polímeros formados após a adição de 0,05% m/m de catalisador contendo 20% H₃PW/C calcinado a 200 °C após 15 h de reação nas temperaturas reacionais de (a) 140; (b) 170; (c) 180 e (d) 190 °C.

De acordo com Nijenhuis e colaboradores, a temperatura de reação afeta diretamente a concentração do monômero no equilíbrio assim como a cristalização do polímero, que por sua vez influencia a taxa de polimerização.¹⁷⁰ Os autores relatam que durante a reação de polimerização, o aumento da taxa de cristalização resulta no deslocamento do equilíbrio da reação, diminuindo a concentração aparente do monômero. Esse fenômeno foi observado por Nijenhuis e colaboradores, ao polimerizar o *L*-ácido láctico com Sn(Oct)₂ como catalisador. Os autores observaram que para polímeros cristalinos, a concentração do monômero no equilíbrio era menor do que 0,1%, enquanto que para polilactídeos amorfos, a concentração final do monômero variou entre 0,5 e 1,0% dentro de condições ótimas de reação. Como conclusão, os autores sugerem que qualquer fator que altere a cristalização do polímero final irá influenciar no equilíbrio monômero/polímero da reação. Dessa forma, foi concluído que temperaturas reacionais que variam em torno de 180 a 200 °C alteram a concentração do monômero no equilíbrio, afetando diretamente a homogeneidade da cadeia polimérica, o que resulta em materiais com diferentes graus de degradabilidade.

Os parâmetros posteriormente analisados foram o teor de H₃PW suportado no carbono, a temperatura de calcinação do catalisador antes de inseri-lo no meio reacional e a quantidade de catalisador a ser adicionada ao pré-polímero. O catalisador que apresentou melhores resultados foi aquele recém calcinado a 400 °C, contendo 20% de H₃PW/C e presente na quantidade de 0,1% m/m em relação ao monômero do *D,L*-ácido láctico. Tal catalisador apresentou um pico centrado em aproximadamente 343,3 °C na curva DTG. Foram realizados testes em branco utilizando somente o H₃PW e o carbono ativado puros a fim de compreender a influência direta de cada espécie nas reações de polimerização.

As T_D observadas foram de 316 °C e 325 °C para H₃PW e o carbono ativado, respectivamente. Isso confirma que a interação entre o H₃PW e a superfície do carbono ativado cria um ambiente químico diferenciado, afetando diretamente nas características da cadeia polimérica. Os resultados podem ser observados a partir das **Figuras 38, 39 e 40** e das **Tabelas 9 e 10**, que relacionam a mudança dos parâmetros reacionais com a temperatura onde a velocidade de degradação do polímero é máxima (T_D) e a temperatura inicial de degradação (T_{Onset}).

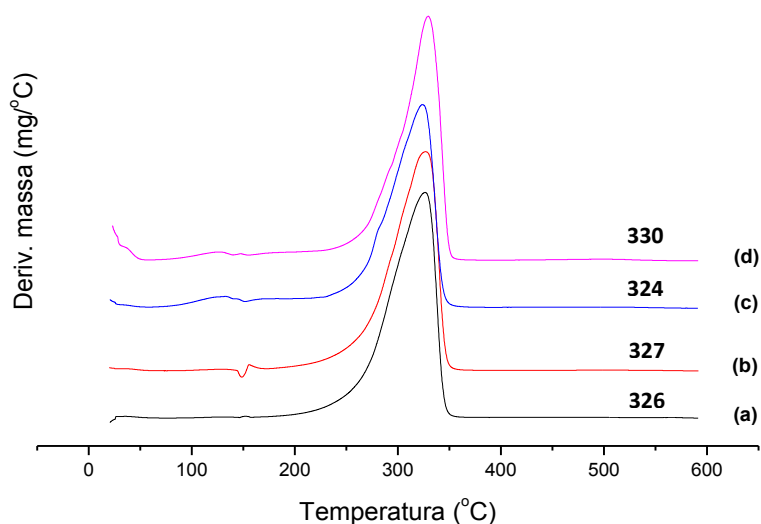


Figura 38. Curvas DTG dos polímeros formados após a adição de 0,05% m/m de catalisador contendo (a) 50, (b) 40, (c) 30 e (d) 20% H₃PW/C calcinado a 200 °C após 15 h de reação. Temperatura reacional = 180 °C.

Tabela 9: Temperatura de máxima velocidade de degradação (T_D) do polímero isolado, obtido das curvas DTG, com variação de diferentes parâmetros reacionais (teor de H_3PW , temperatura de calcinação e quantidade de catalisador).

T_D (°C)	Sequência de reações ^a		
	Teor de H_3PW ^b (%)	Calcinação ^c (°C)	Catalisador ^d (%)
330	20	200	0,05
324	30	200	0,05
327	40	200	0,05
326	50	200	0,05
321	20	300	0,05
336	20	400	0,05
326	20	400	0,025
343	20	400	0,10
306	20	400	0,15
330	20	200	0,05

^a Sequência de reações, mantendo a temperatura = 180 °C e o tempo = 15 h.

^b Porcentagem em massa de H_3PW suportado no carbono ativado.

^c Temperatura de calcinação do catalisador 20% H_3PW/C .

^d Porcentagem em massa do catalisador 20% H_3PW/C na reação (relacionado à massa inicial do *D,L*-ácido láctico)

Tabela 10. Dados térmicos relacionados às sequências de reações realizadas.

T_{Onset} (°C)	Temperatura reacional (°C)	Tempo reacional (h)	Catalisador (%)	Teor de H ₃ PW (%)	Calcinação (°C)
158	140	4	0,05	20	200
157	140	6	0,05	20	200
158	140	8	0,05	20	200
168	140	10	0,05	20	200
178	140	12	0,05	20	200
179	140	15	0,05	20	200
158	140	24	0,05	20	200
203	170	15	0,05	20	200
233	180	15	0,05	20	200
216	190	15	0,05	20	200
219	180	15	0,05	20	300
236	180	15	0,05	20	400
232	180	15	0,05	30	200
200	180	15	0,05	40	200
190	180	15	0,05	50	200
200	180	15	0,025	20	400
245	180	15	0,1	20	400
199	180	15	0,15	20	400

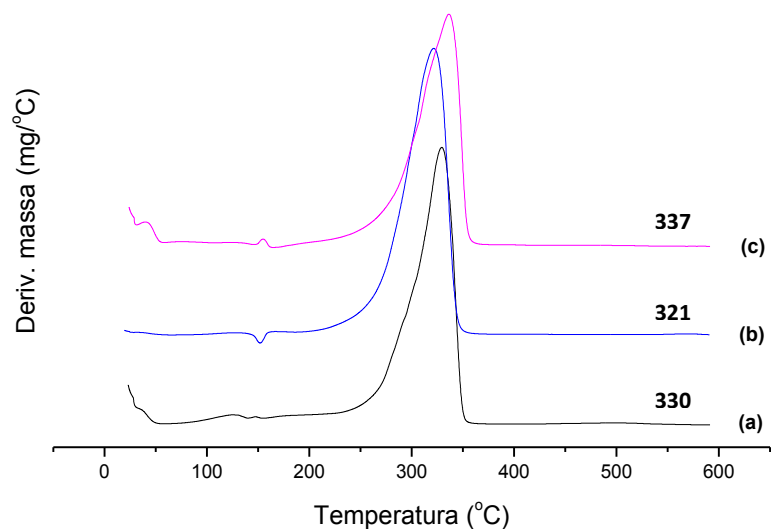


Figura 39. Curvas DTG dos polímeros formados após a adição de 0,05% m/m de catalisador contendo 20% H_3PW/C calcinado a (a) 200, (b) 300 e (c) 400 °C após 15 h de reação. Temperatura reacional = 180 °C.

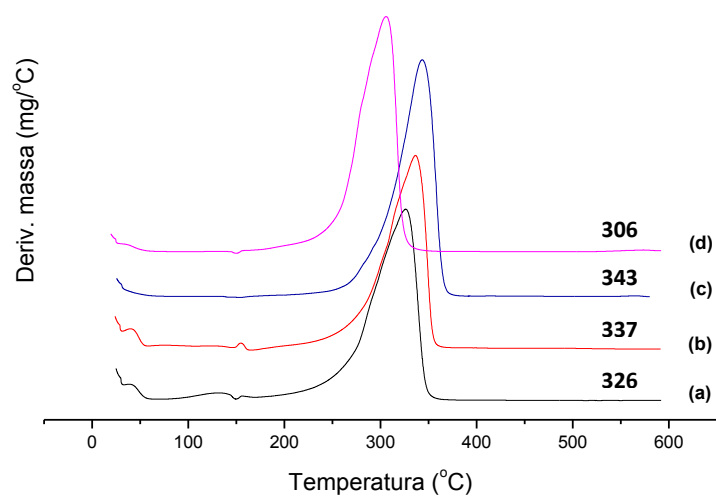
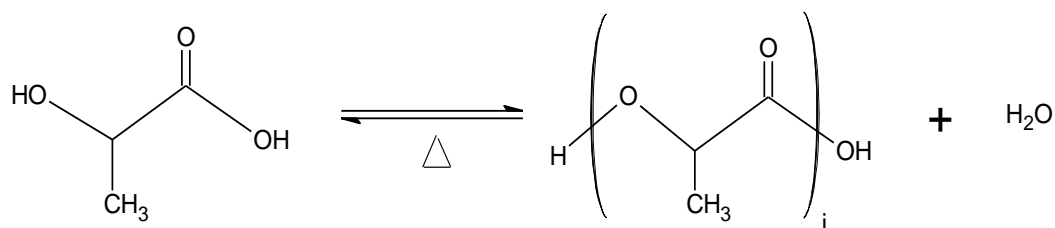


Figura 40. Curvas DTG dos polímeros formados após a adição de (a) 0,025; (b) 0,05; (c) 0,1 e (d) 0,15% m/m de catalisador contendo 20% H_3PW/C calcinado a 400 °C após 15 h de reação. Temperatura reacional = 180 °C.

3.2.2 Função do catalisador e os esquemas reacionais envolvidos nas reações de polimerização

A pré-polimerização tem como função a remoção da maior quantidade de água possível a fim de formar oligômeros de elevada massa molar. Para tal, o meio reacional deve ser mantido em atmosfera inerte (fluxo de gás nitrogênio) permitindo assim o deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação do oligômero (**Esquema 9**).¹⁷¹ Após a adição do catalisador, a reação de policondensação tem início dentro de pressão reduzida (vácuo).

Como discutido anteriormente, um aumento drástico no tempo e na temperatura reacional causa uma diminuição na temperatura máxima de degradação do polímero e, por sua vez, na estabilidade da estrutura polimérica. O fenômeno pode estar relacionado a dois fatores principais: a desativação do catalisador e a perda repentina de grupos carboxílicos dos oligômeros formados após a fase de pré-polímero. Com o tempo prolongado de reação, é possível que camadas poliméricas sejam formadas em torno dos sítios ácidos do catalisador, impossibilitando o contato com novos oligômeros que poderiam ser introduzidos na cadeia polimérica. Além disso, em temperaturas reacionais muito altas, é possível que os grupos carboxílicos presentes nas moléculas de ácido láctico sejam reduzidos, diminuindo assim a velocidade de policondensação. Essas observações serão aprofundadas na próxima sessão.



Esquema 9. Síntese do pré-polímero sem catalisador.

As propriedades texturais do melhor catalisador nas reações de polimerização do *D,L*-ácido láctico ajudam a explicar a elevada atividade catalítica desses materiais. É possível que o aumento da temperatura de degradação para o catalisador contendo 20% de H₃PW/C e recém calcinado a 400 °C esteja relacionado à eficiência na acessibilidade aos sítios ácidos do catalisador. Como foi observado por meio dos dados de caracterização dos catalisadores suportados, aqueles que foram calcinados

a 400 °C apresentaram maior área superficial e maior volume de poros quando comparados aos catalisadores calcinados a 200 e 300 °C. Assim, a dispersão de sítios ácidos na superfície do catalisador permite com que um maior número de oligômeros participe da reação, podendo resultar em polímeros de maior massa molar.

Outro fator importante relacionado às limitações de difusão é a quantidade de catalisador presente no meio reacional. De acordo com a literatura, o sucesso das reações heterogêneas depende da velocidade de agitação do meio, a qual aumenta a probabilidade de colisões efetivas entre o sólido e os reagentes o que pode influenciar diretamente nas condições difusionais do meio.¹⁷² Tendo esse fato como referência, um dos parâmetros testado no presente trabalho foi a velocidade de agitação do meio a qual variou entre 240 e 300 rpm. Nenhuma diferença foi observada na temperatura de degradação do polímero (aproximadamente 343 °C, adotando as melhores condições reacionais citadas anteriormente). Dessa forma, todas as reações catalíticas foram mantidas a uma rotação constante de 240 rpm. Reações testadas com excesso de catalisador (concentrações acima de 0,1% m/m em relação ao monômero do *D,L*-ácido láctico) resultaram em polímeros com menor temperatura de degradação, o que indica limitações no transporte de massa.

Um dos fatores que potencializa a utilização da catálise heterogênea em detrimento da catálise homogênea é a possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador. Assim, o melhor catalisador (20% H₃PW/C) foi testado e reutilizado em três ciclos reacionais. O procedimento envolve a solubilização do polímero e a separação por centrifugação do catalisador. Em seguida, o catalisador foi seco a temperatura ambiente (~25 °C) e calcinado em uma mufla a 400 °C por 2 h. A recuperação do sólido foi em torno de 95%. A reação foi repetida dentro das mesmas condições reacionais descritas anteriormente (temperatura = 180 °C; tempo = 15 h e utilizando 0,1% m/m de catalisador). Os resultados das reutilizações foram analisados por meio de curvas de TG/DTG, as quais mostraram para o primeiro, o segundo e o terceiro ciclos reacionais, o máximo em 349,5 °C, 350,0 °C e 342,6 °C, respectivamente. A pequena variação na temperatura de degradação dos polímeros talvez possa estar relacionada à formação de oligômeros ao redor dos sítios ativos do catalisador, que ainda podem estar presentes mesmo após o tratamento térmico realizado sobre o material catalítico. Portanto, a alta recuperação e uma considerável reprodutibilidade na polimerização catalítica indica que o heteropoliácido de Keggin suportado no carbono ativado pode ser um material promissor para esse tipo de catálise.

Como descrito anteriormente, a policondensação do ácido lático pode ocorrer por condensação direta ou pela formação de um intermediário cíclico (lactídio) seguida por uma polimerização catalítica de abertura de anel (ROP). O polímero resultante da condensação direta usualmente apresenta baixa massa molar devido a presença de água e impurezas na sua estrutura. De acordo com a literatura, a faixa de baixa massa molar está entre 2000 e 10000 g mol⁻¹, enquanto que a de maior massa molar está acima de 100000 g mol⁻¹.¹⁷³ No presente processo, as massas molares alcançadas no primeiro, segundo e terceiro ciclos reacionais medidas por GPC são aproximadamente 15190, 17828 e 19222 g mol⁻¹, respectivamente (**Tabela 11**). Dessa forma, é possível inferir que o processo desenvolvido forma polímeros de massa molar intermediária (média em torno de 17400 g mol⁻¹).

Outro fator a ser discutido é o aumento da polidispersividade a medida que o catalisador é reutilizado na reação de policondensação. Os valores de polidispersividade expressos na **Tabela 11** indicam que a reutilização do catalisador implica em um aumento significativo de oligômeros no polímero final, fato este importante para o estudo da estabilidade térmica desse tipo de material que será devidamente discutida no item 3.2.3.

Tabela 11. Caracterização de GPC dos polímeros obtidos por sucessivas reutilizações do catalisador (20% H₃PW/C calcinado a 400 °C).

Ciclo catalítico	M _n ^a (g.mol ⁻¹)	M _w ^b (g.mol ⁻¹)	D ^c (M _w /M _n)
Fresco	8470	15190	1,79
2	9736	17828	1,83
3	10138	19222	1,90

^a. Massa molar numérica média.

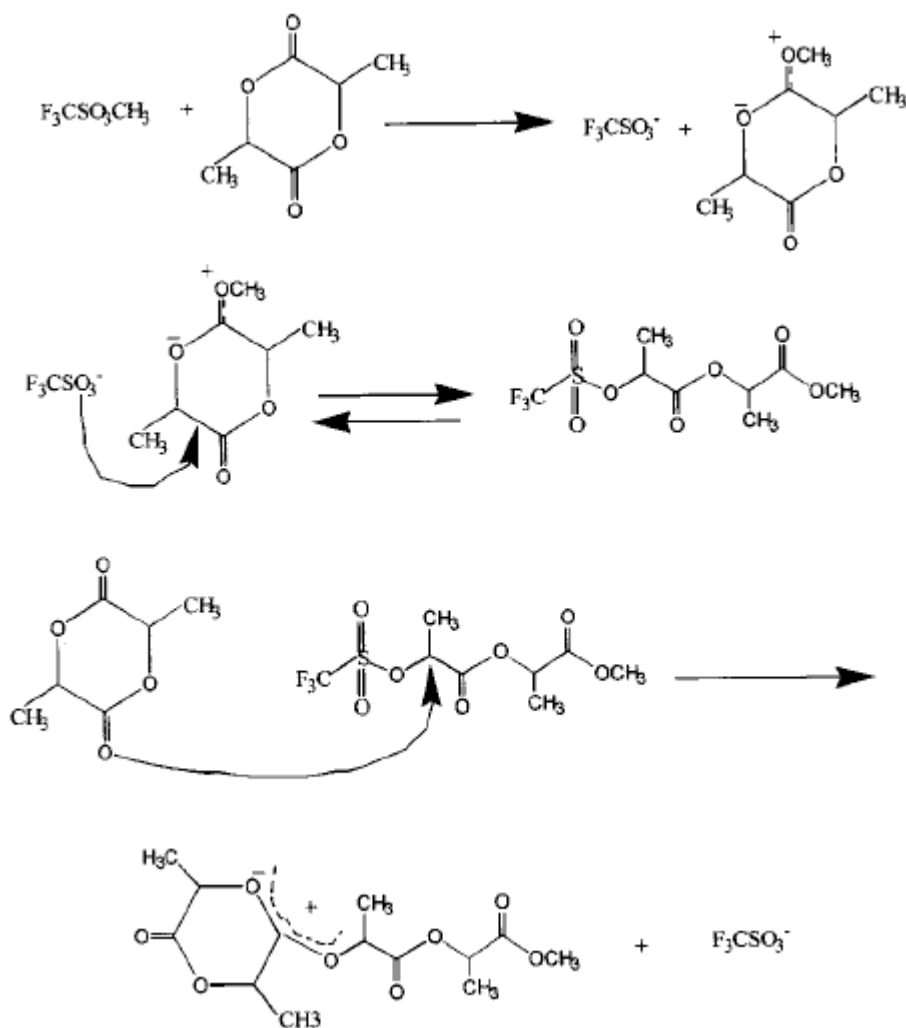
^b. Massa molar ponderal média.

^c. Polidispersividade ou índice de polidispersividade.

O *PLA* pode sofrer polimerização de abertura de anel tanto catiônica quanto aniônica. A forma catiônica é comumente realizada a partir do emprego de doadores de íons carbênio ou pelo emprego de alguns ácidos fortes como o ácido trifluormetanossufônico (ácido trifílico – TfOH) ou o ácido trifluormetanossulfonato de metila (triflato de metila – MeOTf), como iniciadores catiônicos. A polimerização tem

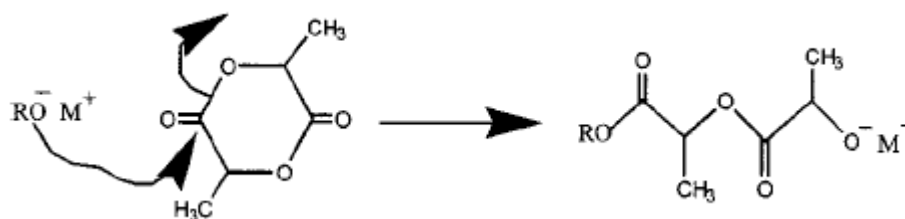
início quando um grupo acil (oxigênio exocíclico) é alquilado ou protonado pelo iniciador, resultando em uma ligação O-CH que se torna positivamente carregada. Ao se utilizar triflatos como iniciadores, por exemplo, ocorre uma clivagem de uma ligação oxigênio do lactídeo a partir da entrada de um ânion triflato por mecanismo S_N2.

O mecanismo de propagação se dá quando grupos terminais triflatos, já ligados à molécula, reagem com uma segunda molécula de lactídeo, também por ataque S_N2, permitindo que o anel lactídeo, agora na forma catiônica, seja quebrado resultando em uma molécula final com inversão de configuração (**Esquema 10**). A polimerização termina quando um nucleófilo monofuncional, como a água, por exemplo, se liga no final da cadeia.¹⁷⁴ A polimerização catiônica pode causar racemização em temperaturas elevadas, desde que o segundo monômero ataque diretamente o centro quiral de propagação da cadeia.¹⁷⁵



Esquema 10. Polimerização catiônica por abertura de anel para o *PLA*.^{174,175}

O mecanismo aniônico ocorre por meio de uma reação nucleofílica de um iniciador aniônico, como metóxido de potássio, benzoato de potássio ou estearato de zinco, com os grupos carbonilas do lactato seguido pela clivagem de ligações acilo-oxigênio. O resultado da clivagem é a formação de um grupo terminal alcóxido, que continua a propagação (**Esquema 11**).

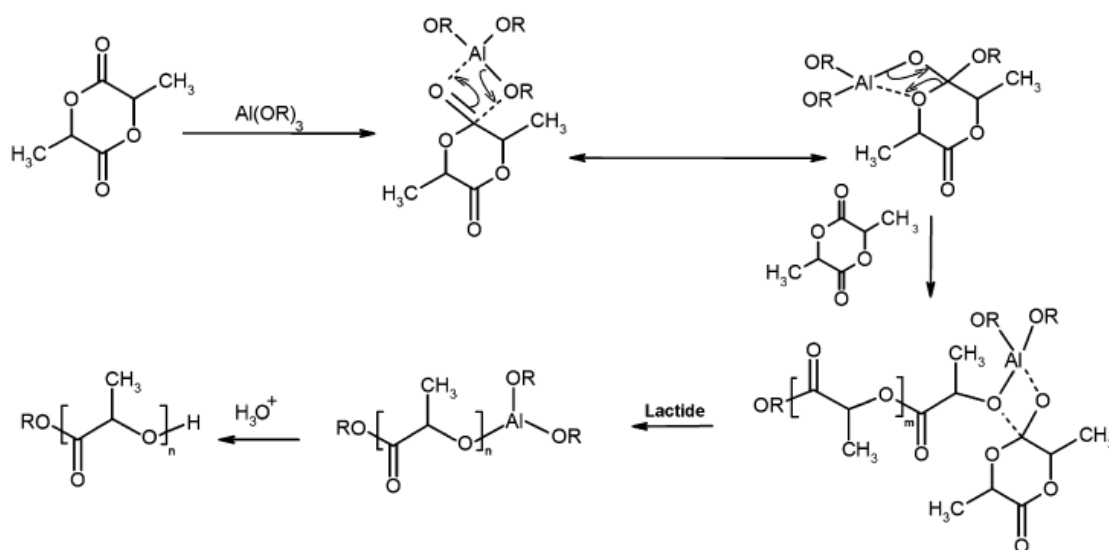


Esquema 11. Polimerização aniônica por abertura de anel para o *PLA*.^{174,175}

Os iniciadores catiônicos e aniônicos normalmente são utilizados com tolueno ou outros solventes (policondensação) e, devido suas altas reatividades, são altamente suscetíveis à racemização, transesterificação e à quantidades significativas de impurezas. A fim de solucionar esses problemas, a produção comercial em larga escala comumente emprega quantidades pequenas de catalisadores atóxicos e menos reativos, como carboxilatos metálicos, óxidos, e alcóxidos.¹⁷⁷ Kricheldorf e colaboradores, por exemplo, empregaram óxido de magnésio, etóxido de magnésio, acetato de magnésio, estearato de magnésio e acetilacetato de magnésio como catalisadores para conversão de ácido *L*-lático em *PLLA*, sendo o estearato e o acetilacetato de magnésio totalmente solúveis em ácido lático (catálise homogênea). Os autores observaram um máximo de conversão em aproximadamente 96% ao se aplicar óxido de magnésio como catalisador (condições reacionais: temperatura reacional = 150 °C; tempo de reação = 72 h).¹⁷⁸ O *PLA* de alta massa molar também pode ser alcançado utilizando cobre, zinco, alumínio e estanho(II) como catalisadores.¹⁷⁹

Há ainda um terceiro mecanismo de reação conhecido por mecanismo de coordenação-inserção (**Esquema 12**).¹⁸⁰ Nesse método, são utilizados alcóxidos metálicos (alcóxidos de Mg, Sn, Ti, Zr ou Zn) como catalisadores formando polímeros de elevada massa molar. Esses metais possuem orbitais *p* e *d* vazios de energia favorável que podem realizar ligações covalentes entre o átomo metálico e os átomos de oxigênio do lactídeo, se comportando dessa forma como ácidos fracos de Lewis.¹⁸¹

No mecanismo de coordenação-inserção os oxigênios exocíclicos da lactona ficam temporariamente coordenados com o átomo metálico do iniciador. Essa coordenação deixa a parte alcóxida do iniciador mais nucleofílica assim como o grupo carbonila do lactídeo mais eletrofílico. Em seguida, a ligação acil-oxigênio (entre o grupo carbonil e o oxigênio endocíclico) do lactídeo é quebrada e a cadeia de lactídeo produzida é inserida na ligação metal-oxigênio do iniciador. A polimerização continua a medida que moléculas de lactídeo adicionais são abertas e inseridas na ligação entre o átomo metálico e seu átomo de oxigênio adjacente. A polimerização termina pela adição de um nucleófilo monofuncional no final da cadeia.¹⁸²



Esquema 12. Polimerização por abertura de anel a partir do mecanismo de coordenação-inserção.¹⁸⁰⁻¹⁸²

3.2.3 Caracterização do polímero e sua correlação com o processo catalítico

A espectroscopia de infravermelho do filme de *PLA* (**Figura 41**) foi utilizada para obter o espectro do polímero isolado por meio da reação catalítica utilizando os melhores parâmetros reacionais previamente identificados (180 °C, 15 h, 0,1% m/m de catalisador - 20% H₃PW/C calcinado a 400 °C). De acordo com a literatura, as bandas características do poli(*L*-ácido láctico) (*PLLA*) são mostradas em: uma fraca absorção em 3420 cm⁻¹ relacionada ao estiramento –OH; três bandas intensas em 2999, 2950 e 2865 cm⁻¹ relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico –CH₃, e às vibrações –CH, respectivamente.¹⁸⁴ Além disso, surgem bandas em 1192-1245 cm⁻¹, 1090-1132

cm^{-1} e 756 cm^{-1} atribuídos às vibrações assimétricas e simétricas $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ e à vibração $-\text{CO}$, respectivamente. Considerando que o material de partida para a produção do polímero é a mistura racêmica *D,L*-ácido lático, era de se esperar que o polímero formado fosse o *PDLLA* de baixa massa molar. Entretanto, os dados de TG/DTA apontam para um material relativamente estável com possibilidade de elevada massa molar e o espectro de FT-IR mostra um polímero com as características do *PLLA* ou *PDLA*, como pode ser observado a partir da **Figura 42**. As bandas identificadas foram devidamente listadas na **Tabela 12**.



Figura 41. Filme de *PLA* obtido por catálise utilizando $\text{H}_3\text{PW/C}$.

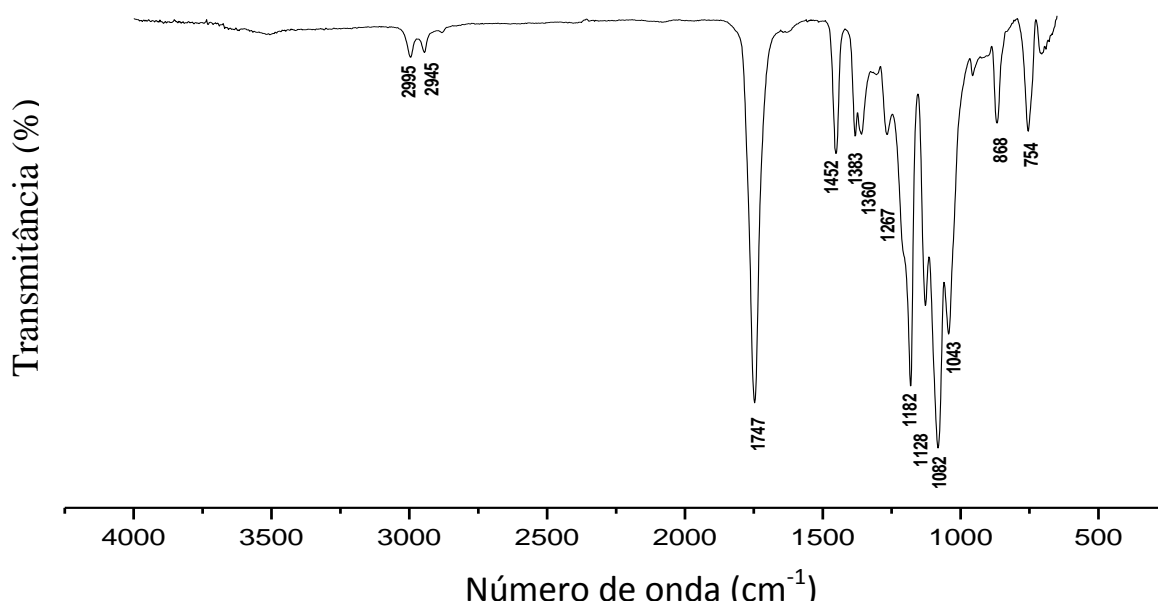


Figura 42. Espectro de FT-IR do polímero sintetizado.

A fim de verificar a pureza dos produtos na tentativa de afirmar se o polímero obtido realmente se converteu no *PLLA* ou *PDLA* puro ou em um polímero com baixo grau de racemização foram adquiridos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do *L*-ácido láctico, *D,L*-ácido láctico, do pré polímero e dos polímeros obtidos durante os ciclos catalíticos.

Tabela 12. Atribuição das bandas exibidas no espectro de FT-IR do polímero obtido e os respectivos grupos funcionais.

<i>PLLA</i> ^a	Atribuição
2995 – 2945	$\nu\text{C-H}$
1747	$\nu\text{C=O}$
1452	$\delta\text{C-H}(\text{CH}_3)$
1383 – 1360	$\delta\text{C-H}(\text{CH e CH}_3)$
1182	$\nu\text{C-O}(\text{COO})$
1043	$\nu\text{C-O}(\text{O-CH})$
754	$\delta\text{C-H}$

^a Obtido pelo processo catalítico com 20% $\text{H}_3\text{PW/C}$ (calcinado a 400 °C), 15 h de reação, temperatura de 180 °C e 0,1% m/m de catalisador.

De acordo com a literatura, os sinais característicos do espectro de RMN de ^1H para o *PLLA* estão em 7,9 ppm (nos espectros obtidos é possível observar somente um sinal em cerca de 7,4 ppm, o qual é devido a impurezas no CDCl_3), atribuídos ao átomo de hidrogênio do grupo hidroxila (-OH); em 5,20 ppm, atribuído aos hidrogênios do grupo metileno (-CH-CH₃) e em 1,59 ppm, atribuído aos hidrogênios do grupo metila (CH₃-CH-).¹⁷³ A **Figura 43** mostra os espectros do *D,L*-ácido láctico, do pré polímero e dos polímeros obtidos durante os reciclos catalíticos.

O espectro do pré-polímero claramente mostra um quarteto irregular representando os hidrogênios presentes no grupo metileno -CH-CH₃, o que indica que o produto está parcialmente formado contendo uma grande quantidade de isômeros do *D,L*-ácido láctico ainda sem reagir, justificado pelos sinais em 4 e 4,5 ppm referentes à mistura racêmica.

Além disso, o polímero isolado depois da reação catalítica em cada ciclo mostra um elevado grau de pureza óptica devido a presença de um quarteto perfeito em 5,20 ppm. Isso indica que o catalisador pode ser responsável pela conversão da mistura equimolar do *D,L*-ácido láctico em um polímero com um alto teor de isômeros *L*-ácido láctico do *PLLA*.

É possível que mesmo após o término da reação de polimerização, alguma quantidade do monômero *D,L*-ácido láctico ainda esteja presente na cadeia polimérica sem reagir, podendo resultar na diminuição da estabilidade e cristalinidade do produto final.¹¹¹ O surgimento dos sinais entre 4 e 4,5 ppm nos espectros dos polímeros obtidos no primeiro, segundo e terceiro ciclos reacionais justifica essa hipótese, já que são muito similares aqueles observados no espectro de RMN de ^1H do *D,L*-ácido láctico na mesma região. Além disso, dois quartetos são observados na região entre 3,5 a 3,9 ppm que são atribuídos ao término da cadeia polimérica devido ao acoplamento dos grupos CH₃ terminais (metanol é utilizado para finalizar a reação de polimerização).

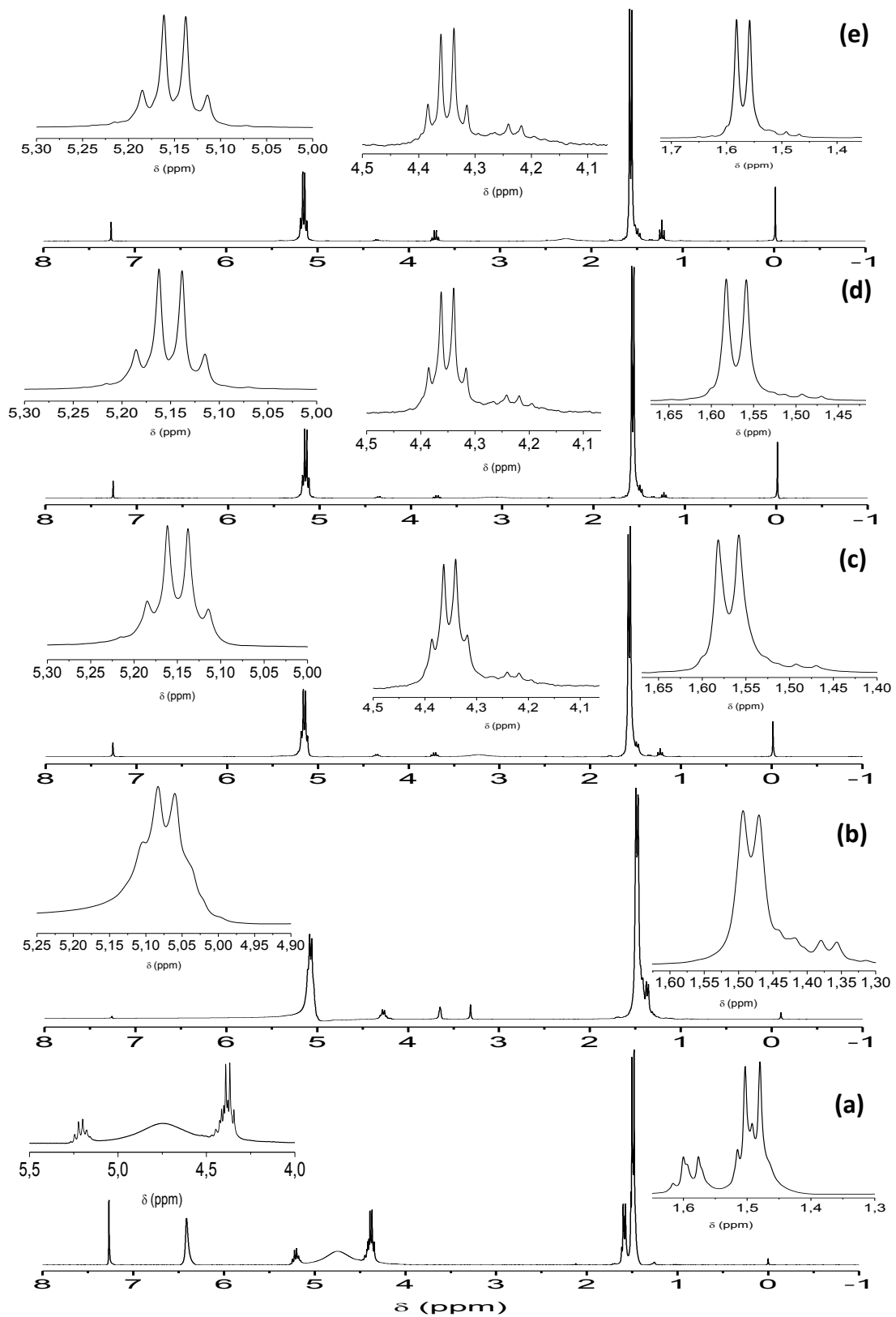


Figura 43. Espectros de RMN de ^1H do: (a) D,L -ácido láctico; (b) pré-polímero sem catalisador; *PLLA* obtido no (c) primeiro (d) segundo e terceiro (e) ciclos catalíticos.

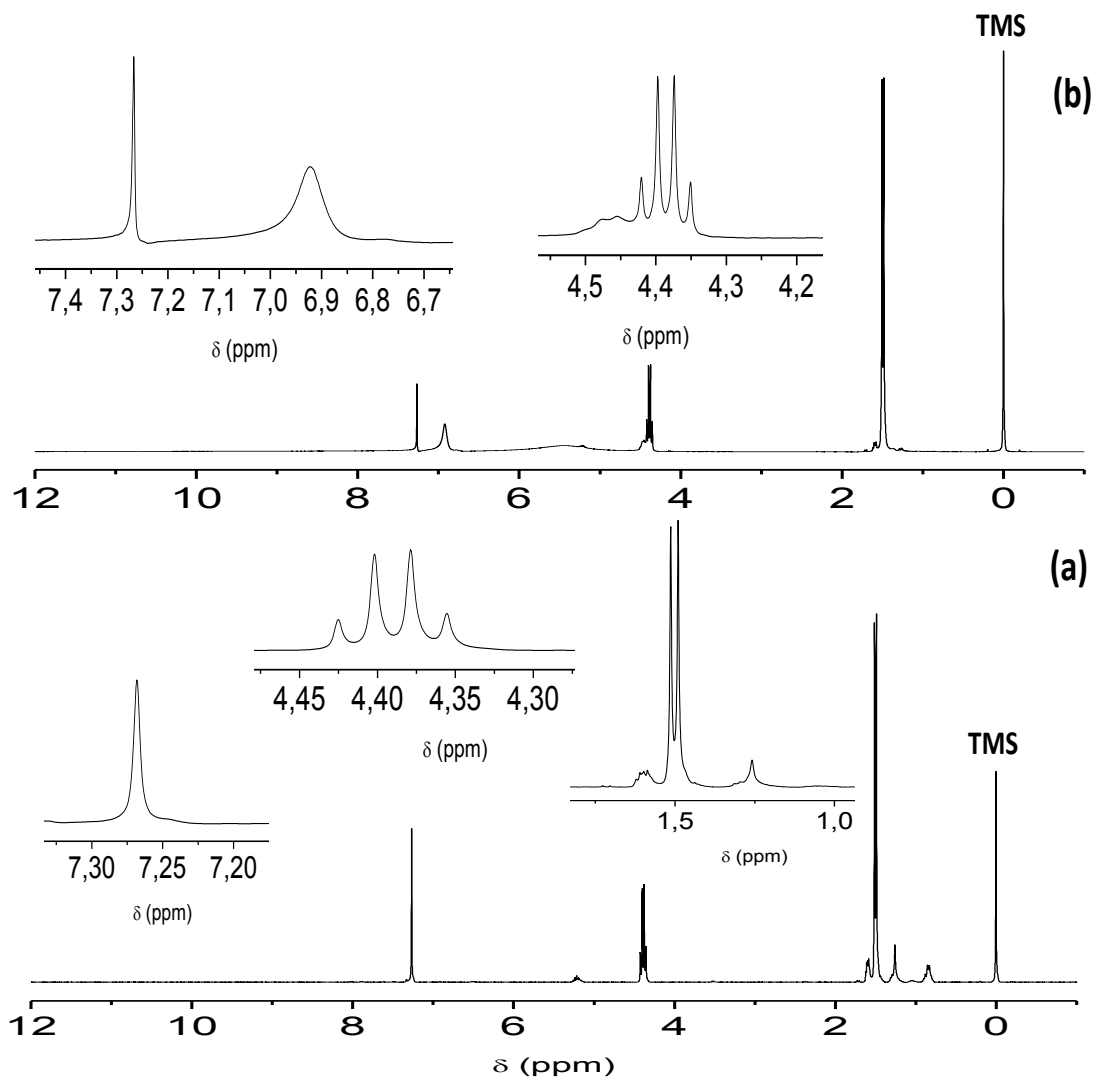


Figura 44. Espectros de RMN ^1H do: (a) *L*-ácido láctico puro e (b) *L*-ácido láctico em solução.

É importante notar que há uma diferença entre a mistura equimolar *D,L*-ácido láctico e o monômero *L*-ácido láctico puro no espectro de RMN de ^1H . De acordo com Espartero e colaboradores, mesmo em soluções aquosas (90 m/m%) o *L*-ácido láctico puro contém certa quantidade de espécies oligoméricas de ácido láctico em equilíbrio que podem ser observadas no espectro de RMN de ^1H .⁹⁴ Dessa forma, diferentes acoplamentos podem surgir dependendo da quantidade de monômeros ligados uns aos outros para formar dímeros, trímeros e até mesmo tetrâmeros, o que explica os

espectros de RMN de ^1H relativamente distintos para a mistura racêmica *D,L*-ácido láctico e para o *L*-ácido láctico puro (**Figura 44**).

Nos espectros de RMN de ^{13}C do *D,L*-ácido láctico mostrados na **Figura 45a** é possível observar com clareza os picos característicos da mistura racêmica em 66 ppm, atribuído ao carbono do grupo $-\text{CH}$ do isômero *D*, e em 68,5 ppm, atribuído ao carbono $-\text{CH}$ do isômero *L* da mistura equimolar do ácido láctico. Além disso, aparecem picos em 16 ppm, atribuído ao carbono do grupo $-\text{CH}_3$ do isômero *L*; em 18 ppm, referente ao carbono do grupo $-\text{CH}_3$ do isômero *D* e em 177 ppm, atribuído ao carbono do grupo carboxila ($-\text{C}=\text{O}$).

É possível observar na **Figura 45a** dois sinais em 166,5 e 167,5 ppm referentes a algum tipo de impureza do reagente. O espectro do pré-polímero (**Figura 45b**) parece exibir uma quantidade diferenciada do isômero *D*, já que a intensidade do sinal em 66 ppm diminui (grupo $-\text{CH}$ do isômero *D*). Outra característica observada é um aumento da intensidade no sinal em 68,5 ppm, provavelmente referente ao grupo $-\text{CH}$ do isômero *L*. A mesma tendência foi observada para os sinais relacionados ao grupo $-\text{CH}_3$, o primeiro em 16 ppm (aumento de intensidade) e o segundo em 18 ppm (decréscimo de intensidade).

Portanto, é possível inferir que a fase de formação do pré-polímero caracterizada por meio da **Figura 45b** está relacionada à fase de formação da mistura oligomérica do *D,L*-ácido láctico.

O cenário muda claramente quando o catalisador é inserido no meio reacional e o polímero é formado. O produto exibe característica mais homogênea, com ausência de sinais duplicados, que pode estar relacionado à formação de uma cadeia polimérica favorecendo um dos isômeros em maior quantidade. Nesse caso, é possível que se tenha formado o *PLLA* de alta pureza ou uma mistura de isômeros contendo maior teor de *L* em função do *D*-ácido láctico.

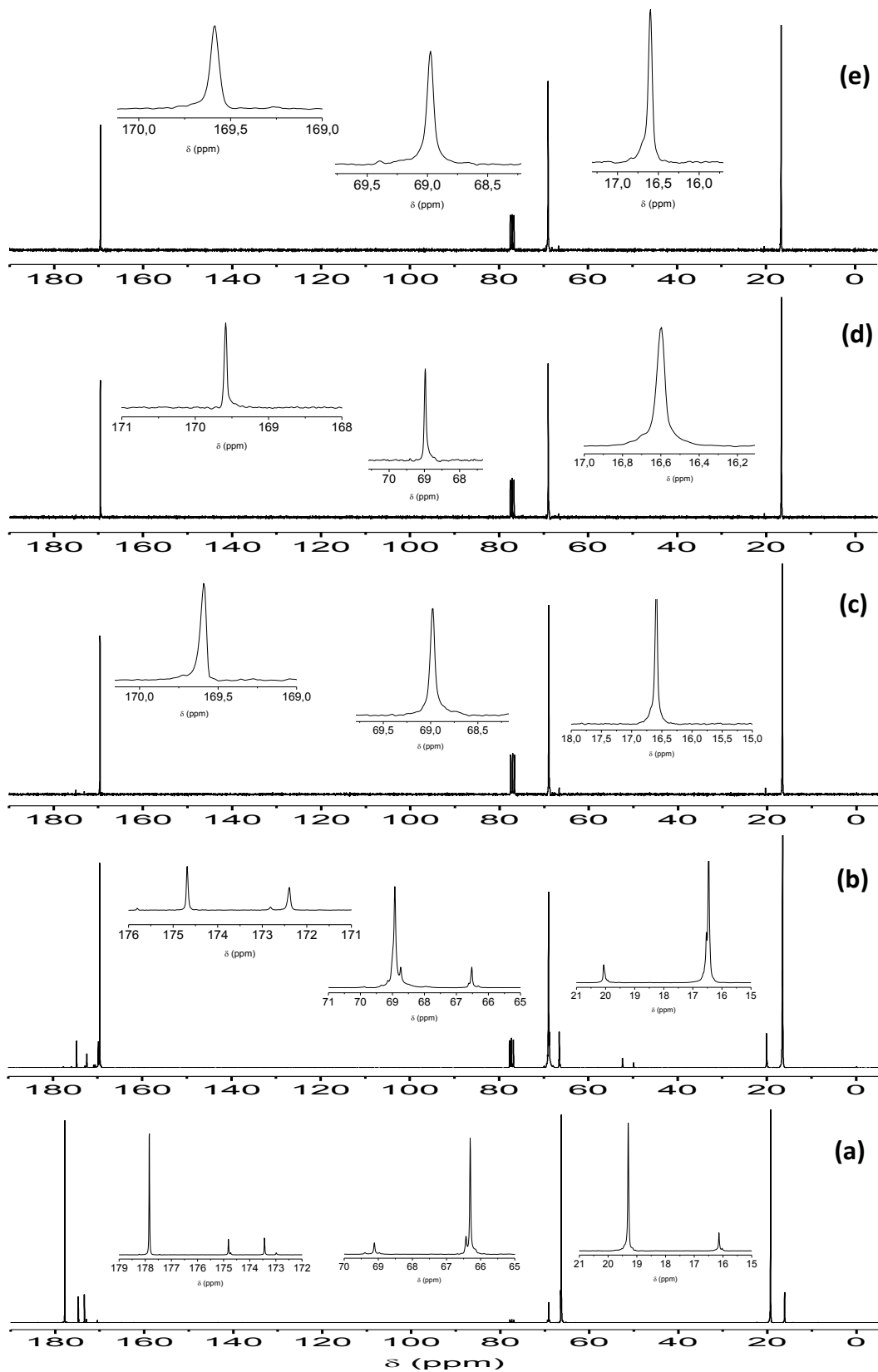


Figura 45. Espectros de RMN de ^{13}C do: (a) D,L -ácido láctico; (b) pré-polímero sem catalisador; PLLA obtido no (c) primeiro (d) segundo e terceiro (e) ciclos catalíticos.

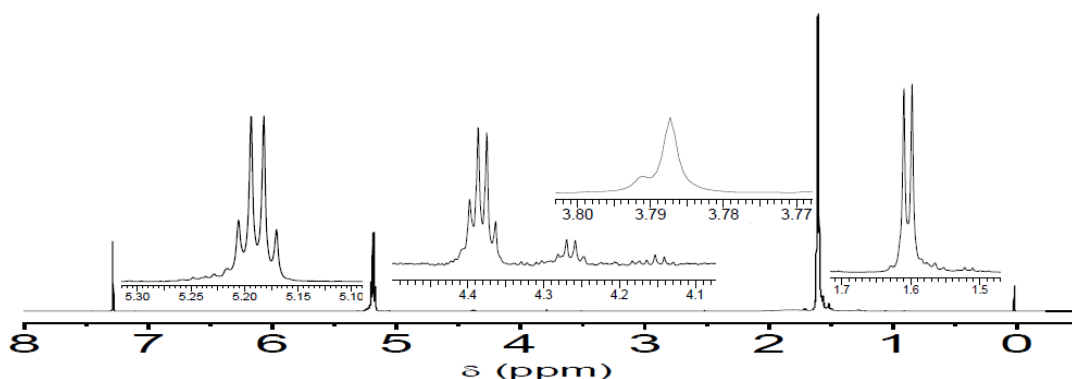


Figura 46. Espectros de RMN de ^1H do polímero obtido após 15 h de reação catalisada por carbono puro previamente calcinado a 200 °C.

O estudo cinético da reação de polimerização pode ser realizado a partir da análise da estrutura do polímero utilizando dados espectroscópicos como a ressonância magnética nuclear, além de dados calorimétricos e de rotação óptica específica. Dessa forma, é possível identificar em que momento o crescimento da cadeia polimérica é acentuado ou ainda, em qual etapa há maior homogeneização da cadeia, resultando em materiais com menor tendência à racemização. Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos polímeros catalisados por carbono puro previamente calcinado a 200 °C (**Figura 46**) e por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{C}$ calcinado a 400 °C com diferentes tempos de reação foram adquiridos (**Figura 47**).

É possível observar, a partir das **Figuras 46** e **47**, que as regiões características do *PLA* no espectro de RMN de ^1H permanecem evidenciadas, exibindo um singlete em torno de 7,4 ppm, referente ao átomo de hidrogênio do grupo hidroxila (-OH); um quarteto entre 5,0 e 5,3 ppm, atribuído aos hidrogênios do grupo metileno (-CH-CH₃) e um dubleto em torno de 1,60 ppm, relacionado aos hidrogênios do grupo metila (CH₃-CH). Além disso, são observados sinais entre 4,2 e 4,5 ppm, referentes à presença de alguma quantidade da mistura racêmica da matéria-prima e entre 3,6 e 3,9 ppm, possivelmente associados à presença de oligômeros misturados à cadeia principal ou ainda ao término da cadeia polimérica, já que se trata de região característica de hidrogênios do tipo RO-C-H ou HO-C-H.¹⁸⁴

O espectro associado ao polímero obtido após 10 h de reação ainda exibe um sinal em torno de 2,5 ppm possivelmente relacionado à presença de dímeros ou trímeros do ácido láctico ou ainda relativo à presença de ácido láctico sob a forma de monômero.¹⁸⁴

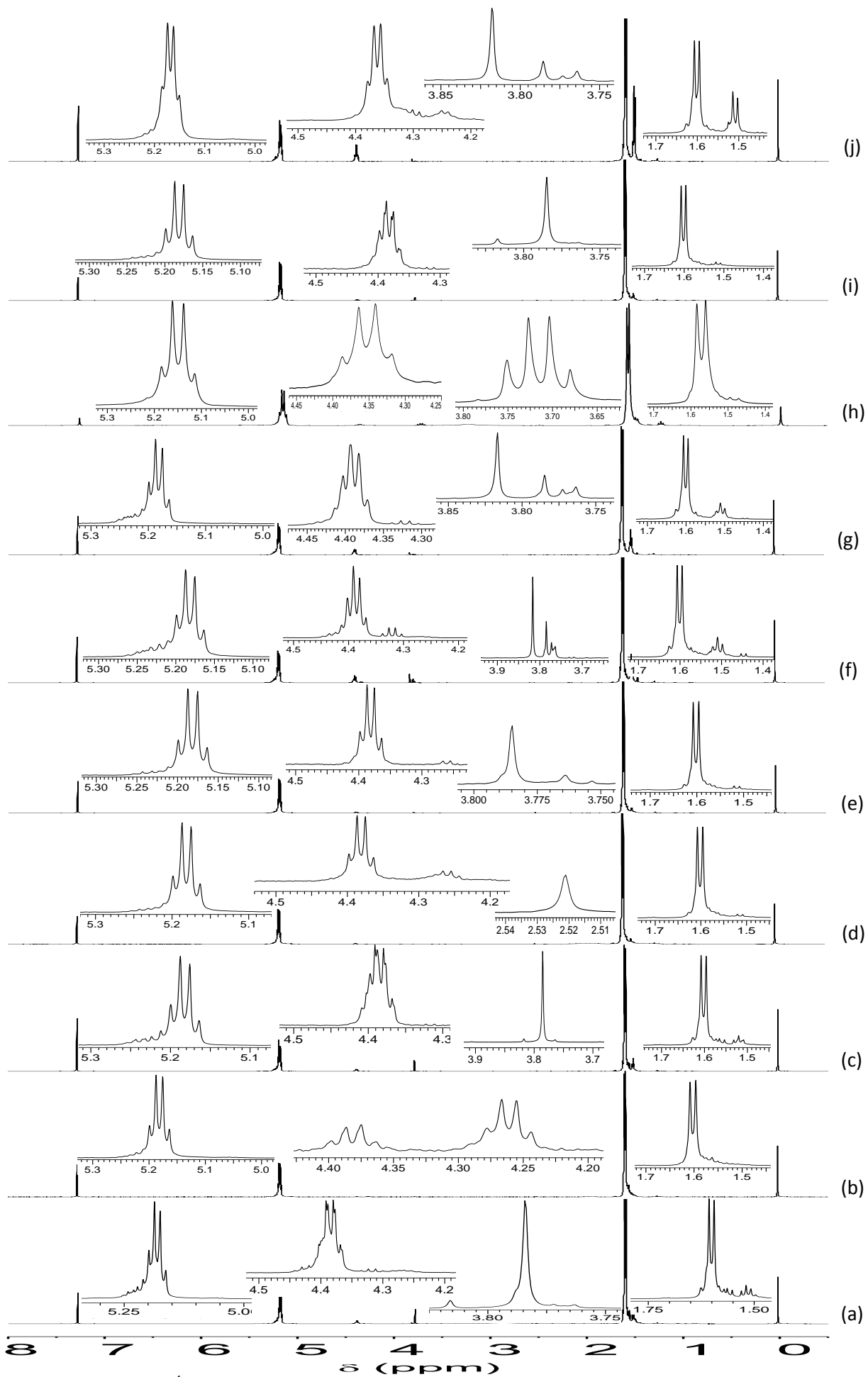


Figura 47. RMN de ^1H dos polímeros obtidos catalisados por $\text{H}_3\text{PW/C}$ calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por (a) 4 h; (b) 6 h; (c) 8 h; (d) 10 h; (e) 12 h; (f) 13 h; (g) 14 h; (h) 15 h; (i) 16 h e (j) 24 h de reação.

As **Figuras 48 e 49** mostram os espectros de RMN de ^{13}C dos polímeros obtidos catalisados por carbono puro previamente calcinado a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, e catalisados por $20\%\text{H}_3\text{PW/C}$ calcinado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ com diferentes tempos de reação, respectivamente. De acordo com os dados observados, não é possível identificar grandes diferenças entre os sinais dos polímeros obtidos com variados períodos reacionais. Os sinais característicos do *PLA* permanecem destacados em aproximadamente 69 ppm , atribuído ao carbono $-\text{CH}$ do isômero *L* da mistura equimolar do ácido láctico; em $16,7\text{ ppm}$, atribuído ao carbono do grupo $-\text{CH}_3$ e em $169,7\text{ ppm}$, atribuído ao carbono do grupo carboxila ($-\text{C}=\text{O}$). Contudo, os sinais referentes ao carbono $-\text{CH}$ em 66 ppm , atribuído ao carbono do grupo $-\text{CH}$ do isômero *D*, é visível somente em algumas amostras. Dessa forma, quando comparados aos espectros de RMN de ^1H , o resultado não parece ser totalmente satisfatório a fim de identificar a presença ou não de uma mistura enantiomérica no polímero resultante, fato este que torna necessário o estudo de outros métodos de análise como a isomeria óptica, por exemplo, para alcançar uma conclusão razoável do processo.

A evolução da reação também pode ser feita a partir dos espectros de RMN de ^1H do pré-polímero, sem catalisador, em diferentes momentos da reação. A **Figura 50** mostra os espectros dos pré-polímeros com 1, 2, 3 e 4 h de reação. Como já mencionado anteriormente, a principal função da fase de pré-polimerização é a remoção de água do sistema reacional a fim de deslocar o equilíbrio químico no sentido de formação da cadeia polimérica.

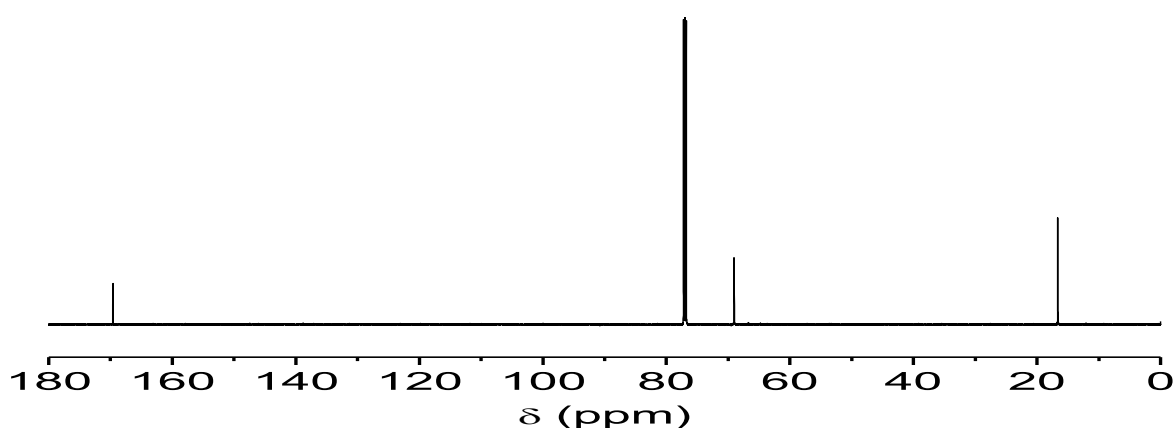


Figura 48. Espectro de RMN de ^{13}C do polímero obtido catalisado por carbono puro previamente calcinado a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

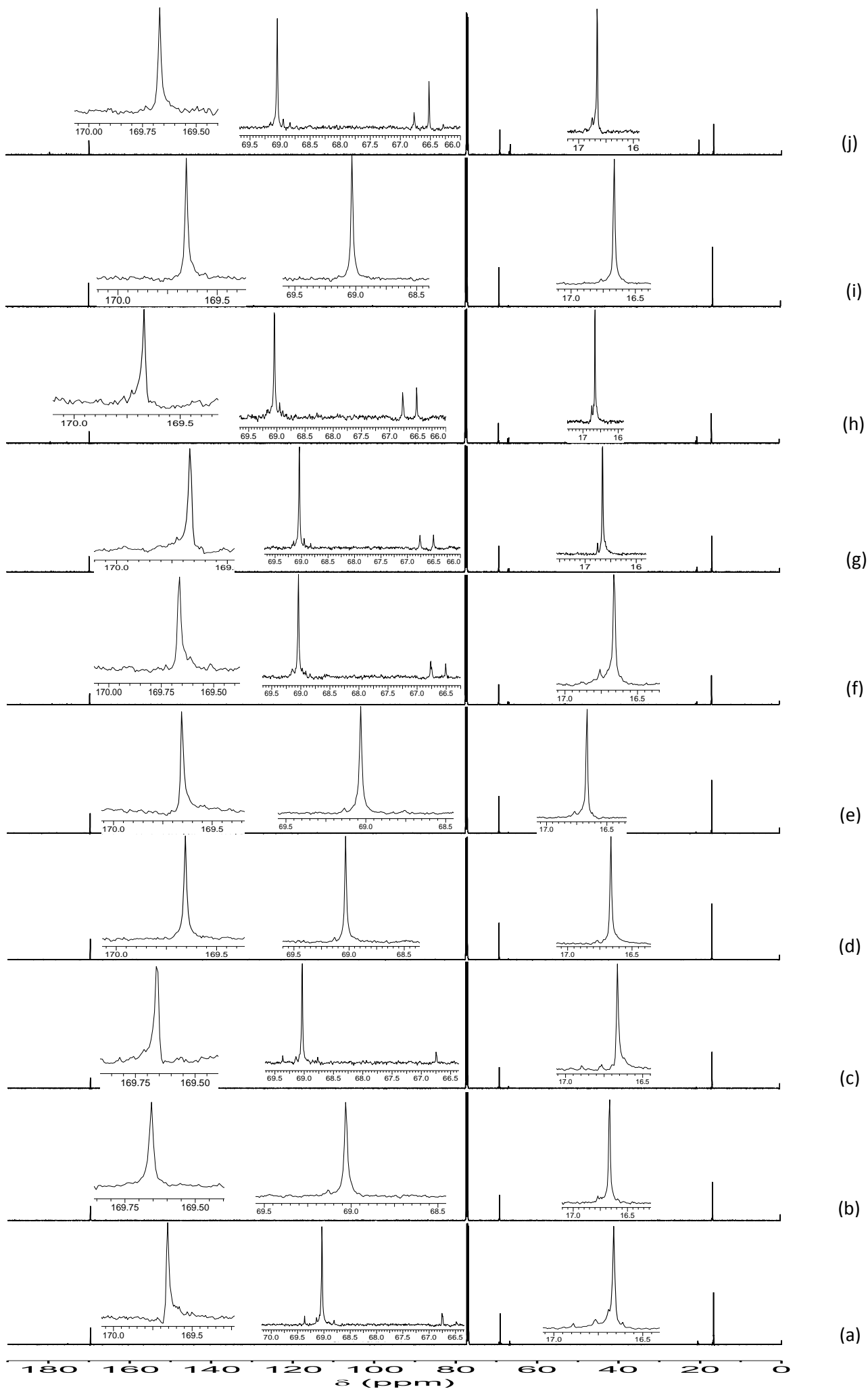


Figura 49. RMN de ^{13}C dos polímeros obtidos catalisados por $\text{H}_3\text{PW/C}$ calcinado a 400°C por (a) 4 h; (b) 6 h; (c) 8 h; (d) 10 h; (e) 12 h; (f) 13 h; (g) 14 h; (h) 15 h; (i) 16 h e (j) 24 h de reação.

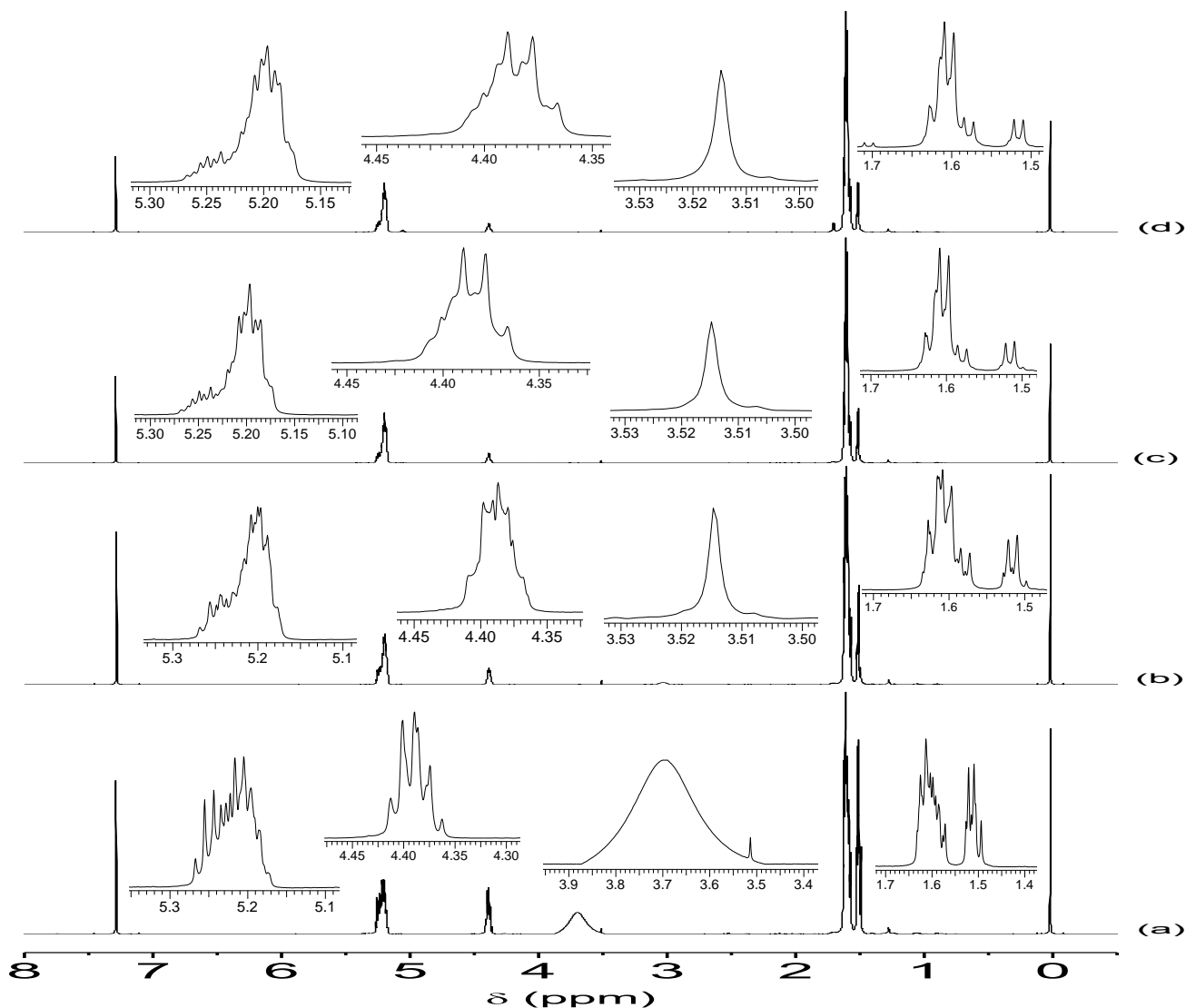


Figura 50. Espectros de RMN de ^1H dos pré-polímeros com 1, 2, 3 e 4 h de reação.

Com base nos dados obtidos, é possível observar um aumento da resolução dos sinais nas regiões do grupo metileno ($\sim 5,2$ ppm) e nas regiões do grupo metila ($\sim 1,60$ ppm). Entretanto, tal resolução ainda é muito distante daquela observada na **Figura 43**, por exemplo, a qual mostra os espectros dos polímeros obtidos após a adição do catalisador. Além disso, um sinal largo posicionado entre 3,4 e 3,9 ppm para o pré-polímero com 1 h de reação enfatiza a presença de grande quantidade de *D,L*-ácido láctico disperso no meio reacional. Para todos os pré-polímeros há a existência de um multipeto intenso na região entre 4,3 e 4,5 ppm, referente à presença da mistura racêmica no sistema. Dessa forma, é possível afirmar que a presença do catalisador é de fundamental importância para a reação de polimerização e para o crescimento e homogeneização da cadeia.

Uma análise quantitativa da porcentagem de isômeros *L* em relação aos isômeros *D* nos polímeros obtidos após a fase de policondensação catalítica pode ser

realizada a partir de análises por polarimetria. A medida da rotação óptica específica, é capaz de diferenciar moléculas quirais em sua forma enantiomérica sendo possível identificar a pureza óptica de diferentes enantiômeros.¹⁸⁶ A pureza óptica (P.O.) do *PLLA* foi calculada utilizando a equação:

$$P. O. (\%) = \frac{\alpha_{Polymer}^{25}}{\alpha_{PLLA}^{25}} \times 100$$

O valor de rotação óptica específica do *PLLA* (α_{PLLA}^{25}) de -156 foi obtida da literatura.¹⁸⁷ Os resultados obtidos dos polímeros sintetizados no primeiro, segundo e terceiro ciclos reacionais mostram que o catalisador apresenta maior afinidade para a conformação *L* em detrimento da conformação *D* atingindo um valor médio de 70% de pureza. É possível que durante o processo reacional o catalisador suportado tenha adquirido alguma quiralidade no momento da adsorção da primeira molécula de ácido láctico em sua superfície. A mistura racêmica foi submetida a análise polarimétrica e foi observado que há um pequeno excesso de *L*-ácido láctico em solução (aproximadamente 3%). Dessa forma, é possível inferir que há uma maior probabilidade de que essa molécula seja a primeira a entrar em contato com os sítios ativos do catalisador, favorecendo o crescimento da cadeia polimérica com excesso de isômeros *L* e possibilitando a formação de polímeros com diferentes isotaticidades.

Como já descrito anteriormente (**Figura 10**), a polimerização de uma mistura opticamente ativa de *L*-lactídeo ou *D*-lactídeo pode formar polímeros isotáticos do tipo poli(*L*-ácido láctico) ou poli(*D*-ácido láctico). Contudo, a polimerização de uma mistura racêmica do lactídeo (*rac*-lactídeo) por catalisadores quirais pode produzir polímeros efetivamente atáticos ou heteroatáticos formando cadeias com diferentes teores de monômeros quirais.¹⁸⁸

A técnica polarimétrica também foi utilizada para analisar a cinética da reação de polimerização e os dados coletados foram devidamente organizados na **Tabela 13**. De acordo com os dados expostos, é possível inferir que a amostra catalisada por carbono puro é a que obteve maior porcentagem de conversão do polímero para a forma *L*-lática, seguida pela amostra catalisada por 20% H₃PW/C, previamente calcinada a 400 °C, por um período reacional de 10 h e por aquela cujo período reacional foi de 12 h.

A amostra obtida após 15 h de reação, como discutido anteriormente, demonstrou uma taxa de conversão para o isômero *L*-lático em torno de 70%. A partir desse resultado é possível sugerir que a presença de grupos hidroxilas na superfície do carbono puro podem ter funcionado como iniciadores da reação de polimerização, fato este observado por diferentes autores na literatura os quais utilizaram catalisadores variados cuja reação foi diretamente influenciada pela presença de reagentes que forneciam grupos hidroxila para o meio reacional.^{189,190} Quando o material é suportado e calcinado, há uma diminuição significativa da presença de hidroxilas na superfície do carbono para dar lugar a novas ligações, como a formação de lactonas, ou à associações com o heteropoliácido, fato este que pode influenciar diretamente na reação de policondensação. As características associadas à presença de grupos hidroxila em reações de polimerização por abertura de anel são melhor discutidas no tópico 3.2.4.

Tabela 13. Dados de polarimetria dos polímeros obtidos por meio da reação catalisada por H₃PW/C.

Amostras	α^{25}	P.O. (%)
Carbono puro	-145,6	93,33
Carbono 4 h	-121	77,56
Carbono 6 h	-133,4	85,51
Carbono 8 h	-127,2	81,54
Carbono 10 h	-140,6	90,13
Carbono 12 h	-138,5	88,78
Carbono 13 h	-108,3	69,42
Carbono 14 h	-104,4	66,92
Carbono 15 h	-111	71,15
Carbono 16 h	-134,1	85,96
Carbono 24 h	-99,6	63,85

Outra característica importante a ser destacada é que o tempo reacional é de fundamental importância para a formação da cadeia polimérica e a sua enantiomeridade. Entretanto, não foi possível identificar um padrão de conversão nos dados de polarimetria adquiridos, o que leva a crer que estudos mais aprofundados tanto no mecanismo quanto na cinética da reação devem ser realizados a fim de compreender de forma mais eficaz a formação dos enantioblocos poliméricos com características cada vez mais heteroatáticas.

Um importante parâmetro relacionado à formação de espécies isotáticas com um dos isômeros quirais sendo o predominante é a cristalinidade. Polímeros sintetizados a partir do ácido láctico apresentam a cristalinidade expressa como a porcentagem máxima teórica de cristalinidade do *PLLA* ou *PDLA* de alta massa molar.¹⁹ Assim, os padrões de DRX do *PLLA* e do *PDLA* apresentam picos intensos relacionados a suas estruturas cristalinas, enquanto que o DRX para o polímero racêmico *PDLLA* não apresentam nenhum pico de difração, os quais são característicos de materiais amorfos.¹⁹¹ A análise de DRX dos polímeros sintetizados (**Figura 51**) apresentam dois picos de difração intensos em $2\theta = 19,1^\circ$ e $16,7^\circ$, de plano hkl (203) e (110/200), respectivamente, e dois picos menos intensos em torno de $2\theta = 22,4$ e $14,8^\circ$, com pequenos desvios, de planos hkl (015) e (010), respectivamente.¹⁹² Mais precisamente, os picos apresentados são identificados em $2\theta = 22,4^\circ$ e $14,6^\circ$ para o ciclo 1, $2\theta = 22,3^\circ$ e $14,8^\circ$ para o ciclo 2 e $2\theta = 22,4^\circ$ e $14,9^\circ$ para o ciclo 3. A presença dos picos de difração indica que os polímeros obtidos apresentam algum grau de especificidade para um dos isômeros do ácido láctico, confirmando, portanto, os resultados de polarimetria.

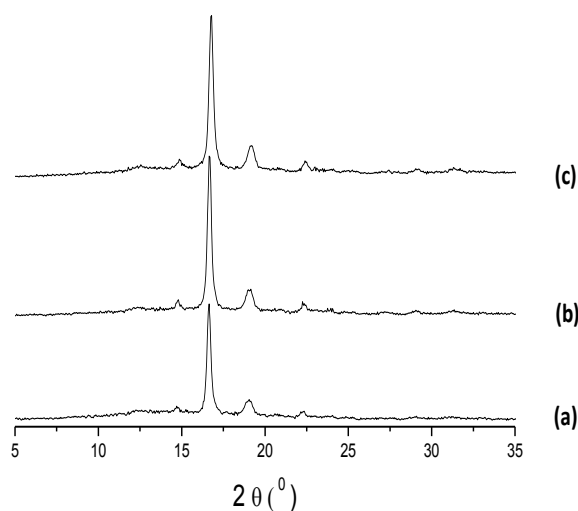


Figura 51. DRX dos polímeros obtidos no (a) primeiro, (b) segundo e (c) terceiro ciclos reacionais.

A análise cinética realizada por meio dos padrões de DRX obtidos dos polímeros sintetizados catalisados por H_3PW/C em diferentes tempos de reação exibem intensidades variadas relativas aos picos em torno de $2\theta = 16,7$ e $19,1$ (**Figura 52**). A existência dos picos permite, portanto, enfatizar a perspectiva de preferência por um dos enantiômeros no crescimento da cadeia polimérica, já que polímeros racêmicos não apresentam picos de difração, como já mencionado anteriormente.¹⁹¹

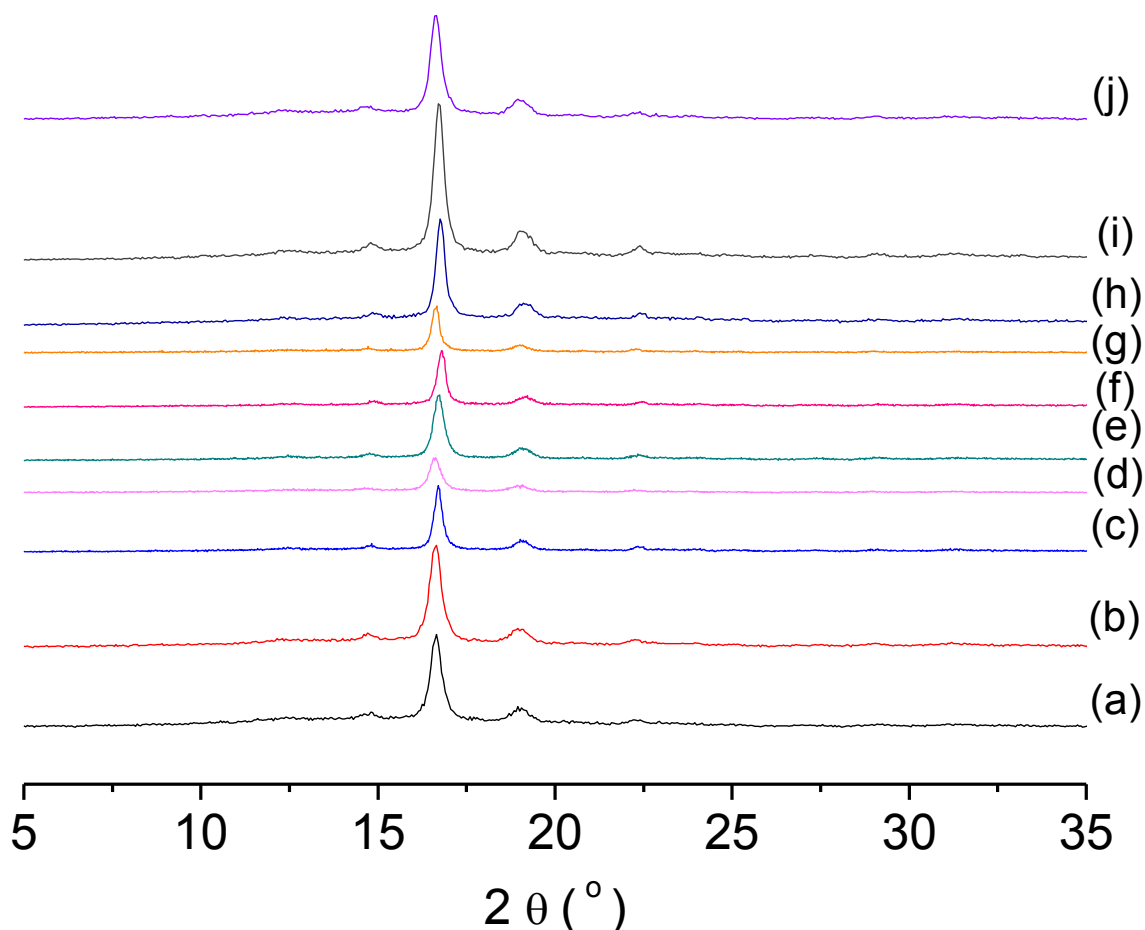


Figura 52. DRX dos polímeros obtidos catalisados por H_3PW/C calcinado a 400 °C por (a) 4 h; (b) 6 h; (c) 8 h; (d) 10 h; (e) 12 h; (f) 13 h; (g) 14 h; (h) 15 h; (i) 16 h e (j) 24 h de reação.

A forma que o *PLLA* pode assumir para utilização na indústria de embalagens e na indústria biomédica depende fortemente da sua temperatura de fusão (T_f) e da temperatura de transição vítrea (T_g). Tais propriedades estão diretamente relacionadas à massa molar e à pureza óptica do polímero e são na maioria das vezes determinadas usando-se DSC (calorimetria exploratória diferencial).¹⁹

A composição estereoquímica do polímero influencia na escolha do método para estimar a T_f do *PLLA*, que pode variar entre 170 e 180 °C dependendo da

quantidade de enantiômeros ou de outras impurezas que possam resultar em imperfeições do cristal.⁹⁹ Além disso, a cristalinidade é um fator importante a ser considerado para se determinar o grau de transparência de um polímero, assim como sua dureza, resistência ao impacto e, principalmente, ao que se refere à degradação desses materiais a fim de serem incluídos na classe de polímeros biodegradáveis.

As análises de DSC visam estudar os efeitos de aquecimento associado às transições de fase ou reações químicas em função da temperatura de polímeros, copolímeros, blendas ou compósitos, a partir do aquecimento controlado de uma pequena quantidade de amostra (~ 10 mg). Dessa forma, é possível determinar a temperatura de fusão, o calor de fusão, a temperatura de transição vítrea, o calor específico ou capacidade térmica de um material, além de estudar a relação entre a energia de precipitação e a temperatura ou, até mesmo, a relação entre energia da reação e a temperatura de transição de fase cristalina de um determinado composto. Outro processo bastante estudado por meio das análises de DSC é a determinação dos tempos de indução de oxidação de um material, a qual visa medir o tempo de estabilização térmica do polímero testado.¹⁹¹⁻¹⁹⁵

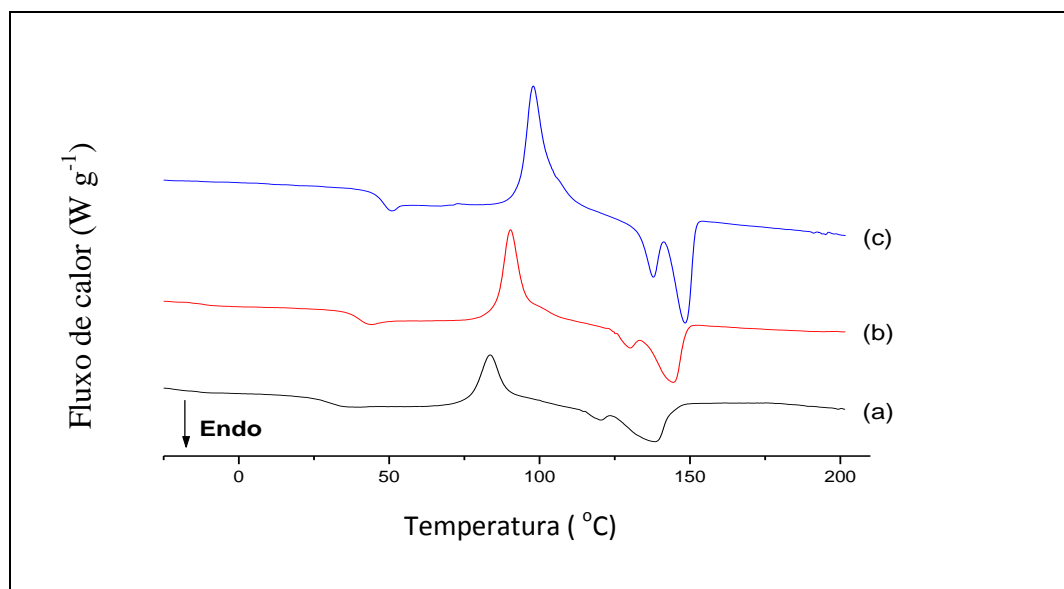
Polímeros amorfos tendem a exibir temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperaturas de transições de fase sólido-sólido, enquanto polímeros semicristalinos podem apresentar tanto essas transições, como também temperaturas de cristalização (T_c) e temperaturas de fusão (T_m), com suas respectivas entalpias de cristalização e de fusão. Já, nos polímeros cristalinos não são observadas T_g .¹⁹² Uma das principais funções do DSC é determinar tanto transições de primeira ordem, associadas à fusão e cristalização, quanto transições de segunda ordem, relacionadas à transição vítrea.¹⁹⁵

Os resultados de DSC dos polímeros obtidos, após o primeiro, segundo e terceiro ciclo reacionais, podem ser observados a partir da **Figura 53**. Os dados de T_g , T_c , T_m e do calor envolvido nos processos de cristalização (ΔH_c) e fusão (ΔH_m) foram organizados na **Tabela 14**.

Tabela 14. Resultados das análises de DSC.

	<i>PDLA</i>					<i>PLLA</i>	
	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)
Ciclo 1	30	84	-14,6	120	+ 1,2	138	+ 12,0
Ciclo 2	39	90	-20,5	130	+ 1,2	144	+ 10,4
Ciclo 3	47	98	-23,6	138	+ 3,5	148	+ 10,3

Os resultados apresentados exibem um aumento na T_g dos polímeros obtidos, durante o processo de reutilização do catalisador. Isso significa que a reutilização do catalisador proporcionou uma diminuição dos domínios amorfos na estrutura do polímero, o que implica que a mobilidade das cadeias poliméricas será restrita pelo aparente aumento de domínios cristalinos ao passar do ciclo 1 para o ciclo 3. Além disso, foi observado um aumento da T_m tanto para a fase associada ao *PDLA* quanto ao *PLLA*, seguida por uma diminuição do calor de fusão para o *PLLA* e um aumento do calor de fusão para o *PDLA*. O aumento das T_m confirma o aumento dos domínios cristalinos observado pela T_g , e o aumento no ΔH_m do *PDLA* indica uma maior formação desse polímero com a reutilização do catalisador.

**Figura 53.** Curvas DSC dos polímeros obtidos no (a) primeiro, (b) segundo e (c) terceiro ciclos reacionais.

As curvas DSC sugerem uma cinética de transição de primeira ordem para os polímeros obtidos a partir da heteropolimerização do *D* e *L* ácido lático, quando catalisados pelo H₃PW/C, exibindo dois picos de fusão, um associado às cadeias de *PDLA* e um segundo associado às cadeias de *PLLA*, com valores acima de 138 °C, resultados esses compatíveis com os apresentados por Bigg e colaboradores, após a análise de blendas de *PDLA* a partir do processo de molde de injeção.¹⁹⁶

De acordo com Garlotta e colaboradores, em polímeros com diferentes conteúdos de *PDLA* e *PLLA*, há uma diminuição da cristalinidade do polímero à medida que se aumenta a quantidade de monômeros *D* na cadeia.⁹⁹ Dessa forma, é possível afirmar que o aumento da T_g dos polímeros, após as sucessivas reutilizações do catalisador, se deve a um aumento na quantidade de isômeros *D* formados, resultado esse indicado também pelo aumento do valor ΔH_m na fase do *PDLA*, assim como pelo aumento da T_m. Esses resultados estão de acordo com os dados obtidos por polarimetria, cuja diminuição da pureza óptica desses polímeros, relacionados à fase *L*, chega em até 10% entre o primeiro e o terceiro ciclo reacional.

Com base nos resultados observados, é possível propor um mecanismo de reação para a polimerização do *D-L*-ácido lático utilizando H₃PW/C como catalisador heterogêneo. O mecanismo de reação proposto apresenta associações com um processo de polimerização de abertura de anel do tipo catiônica. Assim, o crescimento da cadeia se inicia com a protonação de um oxigênio ligado a um grupo acila do lactídio recém formado durante a fase de pré-polimerização. Em seguida, o íon de Keggin ataca o lactídio protonado por um mecanismo S_N2 quebrando uma ligação alquil-oxigênio. O grupo terminal de Keggin reage então com um segundo lactídio, também por um mecanismo S_N2, para formar uma espécie carregada positivamente que em seguida sofre clivagem, liberando o íon de Keggin para uma nova reação. Com isso é possível esperar alguma inversão de configuração relacionada aos lactídios do ácido lático, o que explicaria parcialmente os resultados observados.

Com o intuito de observar o comportamento da superfície do heteropoliácido suportado antes e após a introdução no meio reacional, foram adquiridas imagens de microscopia de varredura eletrônica (MEV), as quais são mostradas nas **Figuras 54 e 55**. A **Figura 54** exibe as imagens de MEV do heteropoliácido suportado no carbono em proporção 20% H₃PW/C, recém calcinado a 400 °C, cujo comportamento em meio reacional foi o responsável por cadeias de *PLLA* de maior massa molar. As imagens mostram partículas de carbono ativado bem dispersas, sendo que em algumas regiões há o surgimento de pequenos aglomerados parecidos a placas de grafite. Também é

possível identificar uma região que contém unidades uniformes, de partículas bem definidas de forma esférica atribuída aos cristais de Keggin, $H_3PW_{12}O_{40}$.

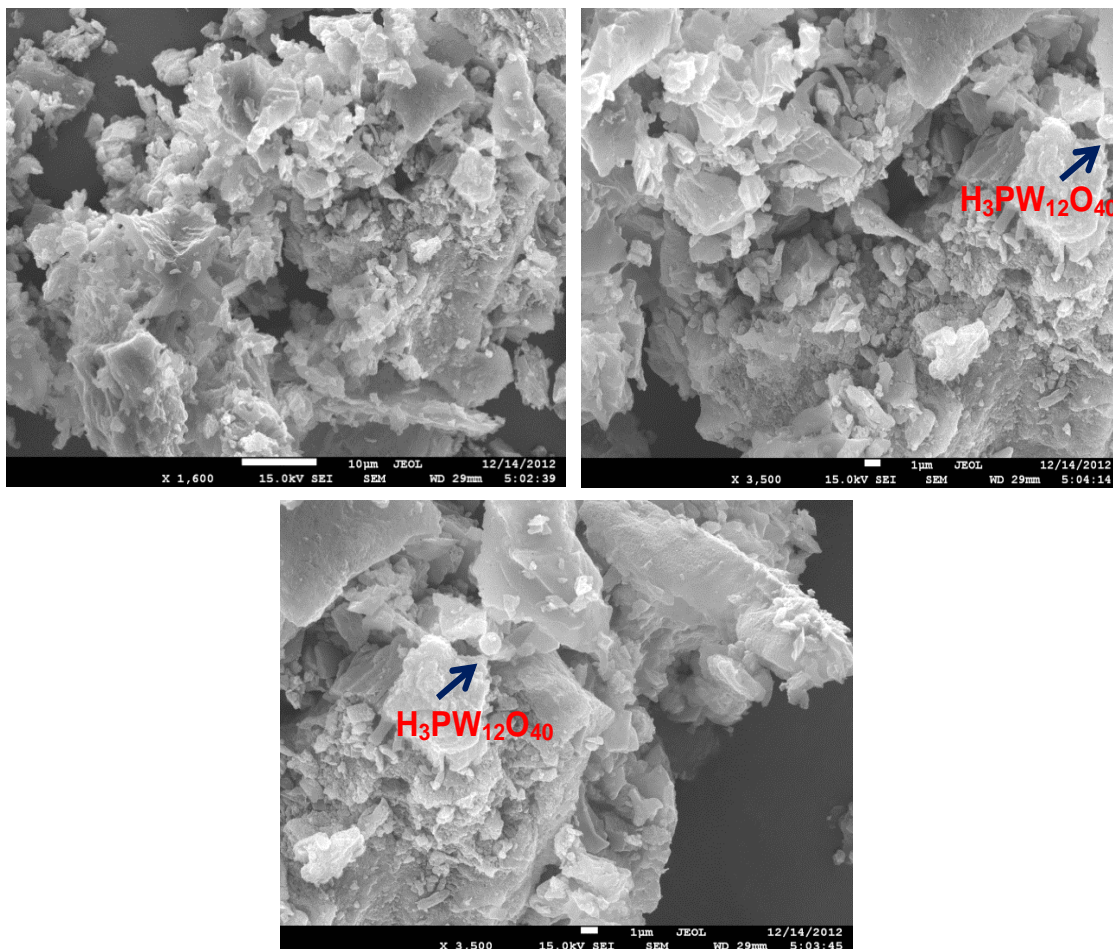


Figura 54. Imagens de MEV do catalisador contendo 20% H_3PW/C , recém calcinado a $400\text{ }^{\circ}C$, antes da reação de policondensação catalítica.

As imagens exibidas na **Figura 55** são do catalisador reutilizado três vezes em reações de policondensação e submetido à calcinação a $400\text{ }^{\circ}C$ por 2 h para remoção de impurezas adsorvidas física e quimicamente durante as reações. As imagens mostram que mesmo após o tratamento térmico, ainda é possível identificar grandes quantidades de polímero na superfície do carbono e ao redor das partículas de $H_3PW_{12}O_{40}$. Isso explica o porquê não ter havido uma grande perda de ativação do catalisador durante os ciclos reacionais. Parece que o polímero que ainda permanece sobre a superfície catalítica funciona como uma “semente”, auxiliando no crescimento de novas cadeias poliméricas durante a reação. Esse resultado é consistente com os dados observados de massa molar obtidos por GPC.

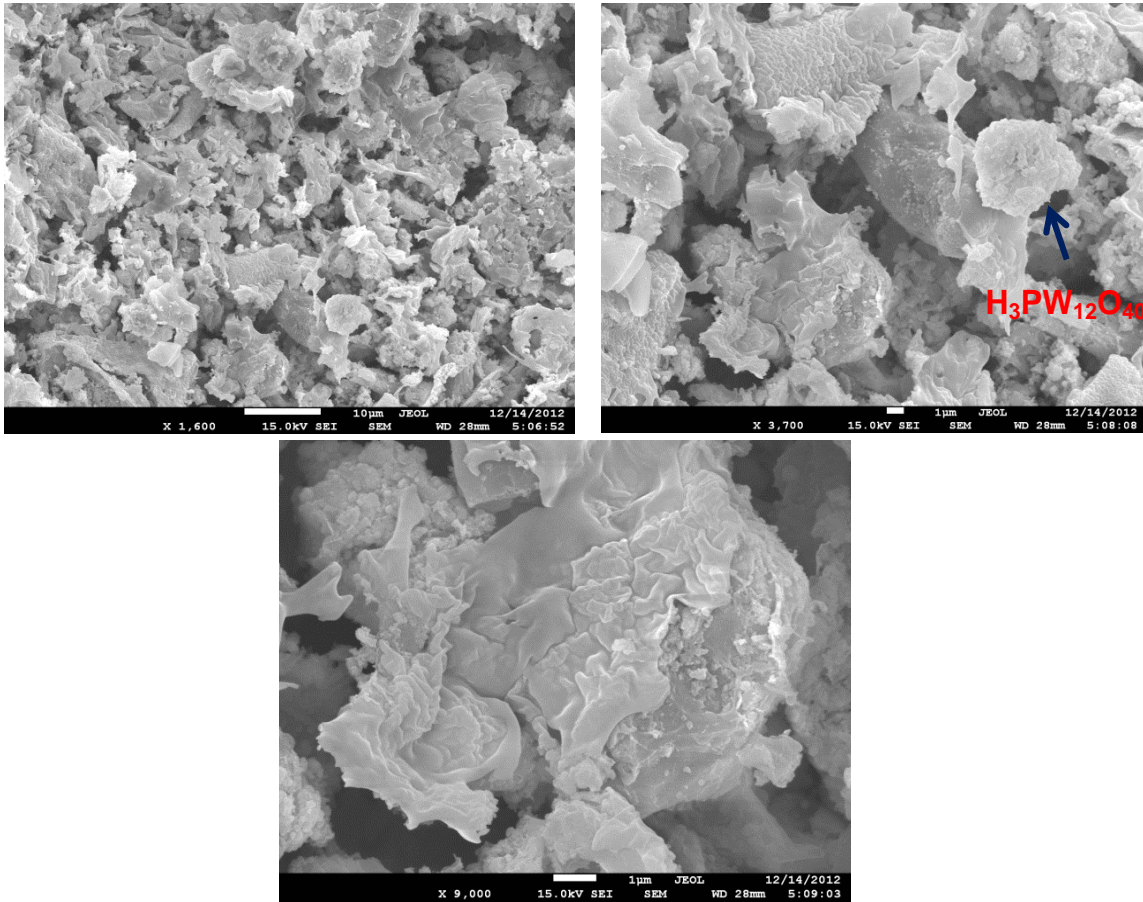
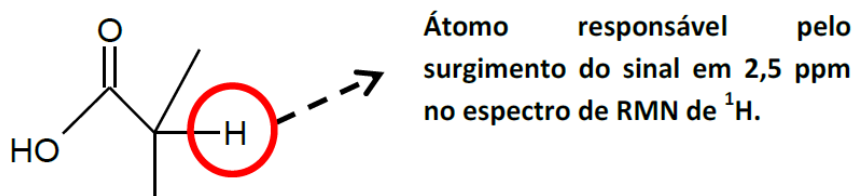


Figura 55. Imagens de MEV do catalisador suportado após os três ciclos reacionais e após tratamento térmico a 400 °C por 2 h.

3.2.5 Policondensação catalítica utilizando sílica e alumina como suportes para o ácido 12-tungstofosfórico

A **Figura 56** exibe os espectros de RMN de ^1H dos polímeros obtidos catalisados por sílica pura e por $\text{H}_3\text{PW}/\text{SiO}_2$ calcinados a 200, 300 e 400 °C. Nos espectros, são observados um singleto em torno de 7,3 ppm, referente ao átomo de hidrogênio do grupo hidroxila (-OH) do PLA e um quarteto entre 5,0 e 5,3 ppm, atribuído aos hidrogênios do grupo metileno (-CH- CH_3), que aparece com alta resolução, contudo apresenta pequenos multipletos associados entre 5,2 e 5,3 ppm. Além disso, há a presença de um dubleto em torno de 1,60 ppm, relacionado aos hidrogênios do grupo metila (CH_3 -CH).

Nos espectros são ainda evidentes os sinais entre 4,2 e 4,5 ppm, referentes à presença de alguma quantidade de unidades oligoméricas, que apresentam uma maior resolução na amostra catalisada por sílica pura do que aquelas catalisadas por sílica a diferentes temperaturas de calcinação. Para os polímeros catalisados por 20% H₃PW/SiO₂ calcinados a 200, 300 e 400 °C, é possível observar sinais relativamente intensos entre 3,6 e 3,9 ppm que não são evidentes no espectros do polímero obtido pela catálise a partir da sílica pura. Entretanto, este apresenta um sinal pouco intenso, em torno de 2,5 ppm que, de acordo com Pavia, está relacionado a presença de hidrogênios associados a ácidos carboxílicos do tipo:



sendo este o mesmo fenômeno observado para o polímero obtido por 20% H₃PW/C, calcinado a 400 °C, em um período reacional de 10 h.¹⁸⁴

Portanto, é possível inferir que o polímero catalisado por sílica pura possivelmente apresenta certa quantidade de monômeros na estrutura final, contudo a resolução dos seus sinais sugerem um polímero com características mais homogêneas do que as apresentadas pelos polímeros obtidos a partir da catálise por 20%H₃PW/SiO₂ e até mesmo por 20%H₃PW/C, submetidos a diferentes temperaturas de calcinação. Portanto, é possível afirmar que a reação de polimerização utilizando sílica como suporte é altamente eficiente para a produção de *PLA* a partir da mistura racêmica do *D,L*-ácido lático como material de partida, mesmo que com algum grau de racemização, fato este justificado pela presença do quarteto de resolução relativa apresentado na região do grupo metileno (~5,2 ppm).

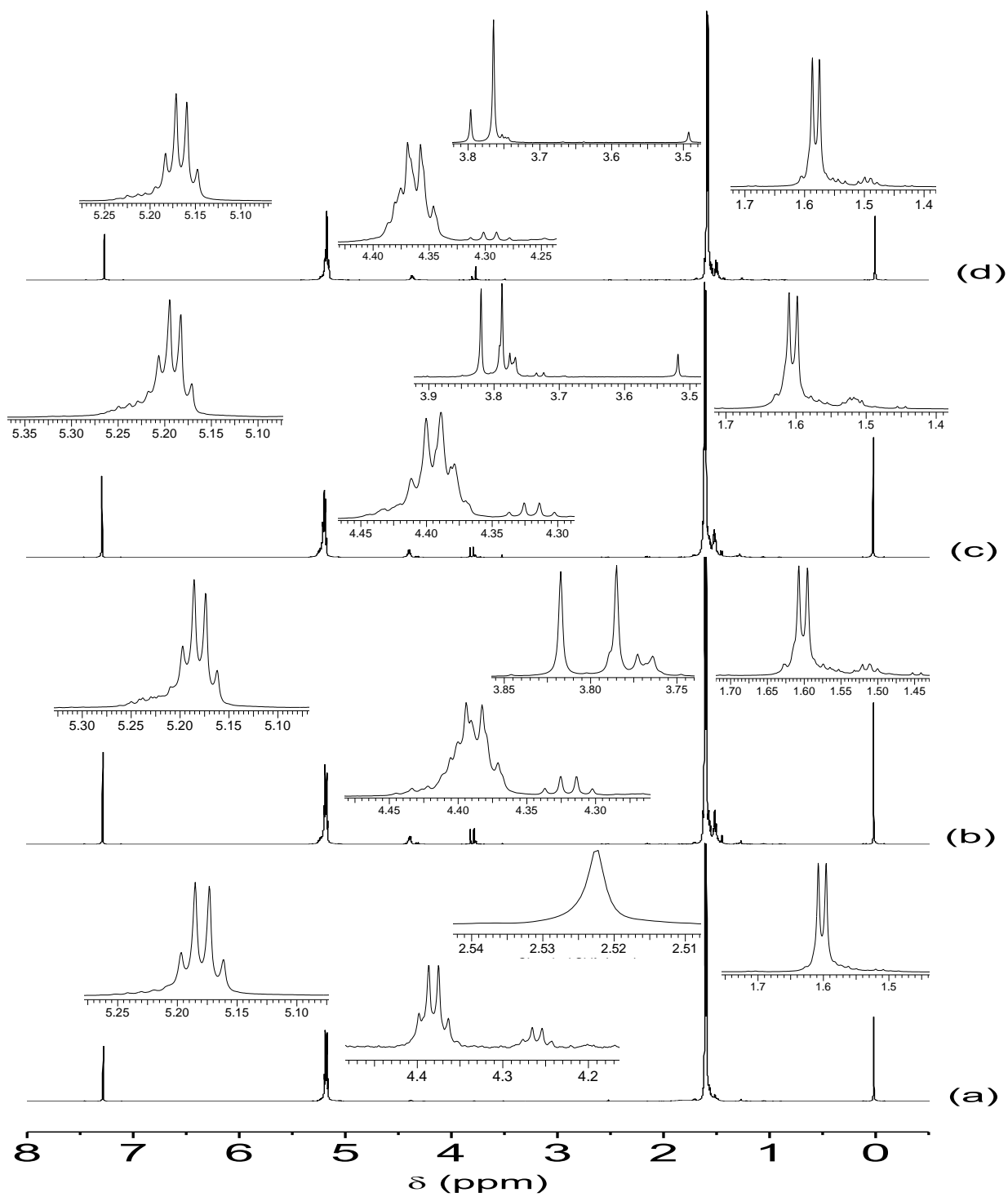


Figura 56. RMN de ^1H dos polímeros obtidos catalisados por (a) sílica pura e por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{SiO}_2$ calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 $^\circ\text{C}$.

O espectro de RMN de ^{13}C das amostras catalisadas por sílica pura e por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{SiO}_2$ calcinados a 200, 300 e 400 °C também foram obtidos e se mostraram bem próximos àqueles obtidos por $\text{H}_3\text{PW}/\text{C}$ (**Figura 57**). Foram observados picos em 66,8 ppm, atribuídos ao carbono do grupo $-\text{CH}$ do isômero *D*, e em 69 ppm, atribuídos ao carbono $-\text{CH}$ do isômero *L* da mistura equimolar do ácido láctico. Além disso, aparecem picos em 16,7 ppm, atribuídos ao carbono do grupo $-\text{CH}_3$ do isômero *L*; em 20,3 ppm, referentes ao carbono do grupo $-\text{CH}_3$ do isômero *D* e em 169,7 ppm, atribuídos ao carbono do grupo carboxila ($-\text{C}=\text{O}$).

O polímero catalisado por sílica pura não apresenta os picos em 66,8 ppm e 20,3 ppm, exibindo um espectro limpo com características muito próximas daquele apresentado pelo *PLLA* puro. Entretanto, a medida que se eleva a temperatura de calcinação dos catalisadores suportados é possível observar o aumento da intensidade dos sinais referentes ao isômero *D*, sugerindo um leve crescimento da racemização durante a polimerização para amostras obtidas com catalisadores submetidos a elevadas temperaturas de calcinação. É importante ressaltar que trata-se apenas de uma análise qualitativa, na qual outras técnicas, como a polarimetria, poderia ser interessante a fim de comprovar a tendência observada.

Os espectros de RMN de ^1H obtidos das amostras catalisadas por alumina pura e por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são exibidos na **Figura 58**. Todos apresentam o singlete em torno de 7,3 ppm e o quarteto entre 5,0 e 5,3 ppm, atribuídos ao átomo de hidrogênio do grupo hidroxila ($-\text{OH}$) e aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{CH}-\text{CH}_3$), respectivamente, além do dubleto em torno de 1,60 ppm, relacionado aos hidrogênios do grupo metila (CH_3-CH).

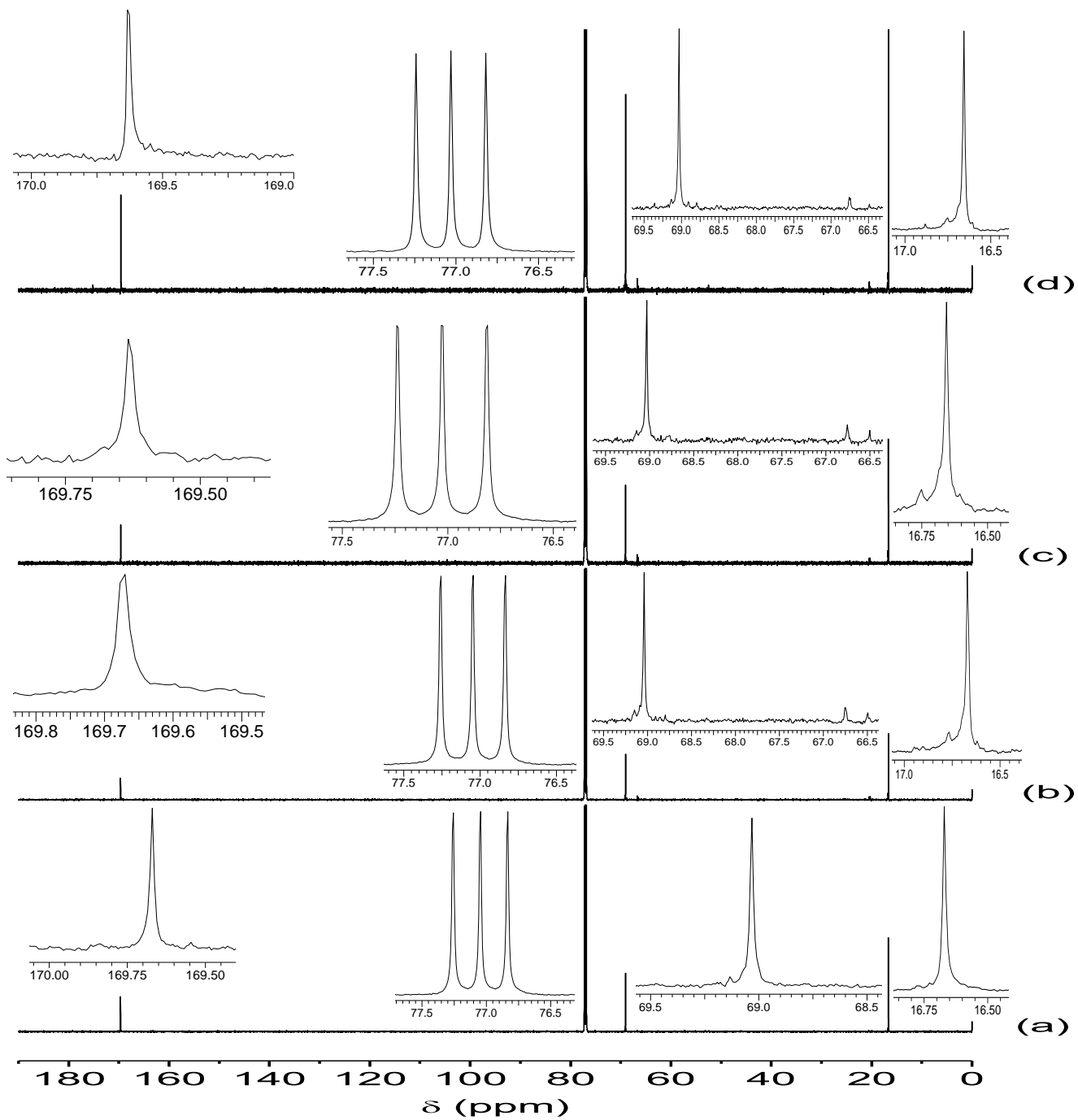


Figura 57. RMN de ^{13}C dos polímeros obtidos catalisados por (a) sílica pura e por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{SiO}_2$ calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C.

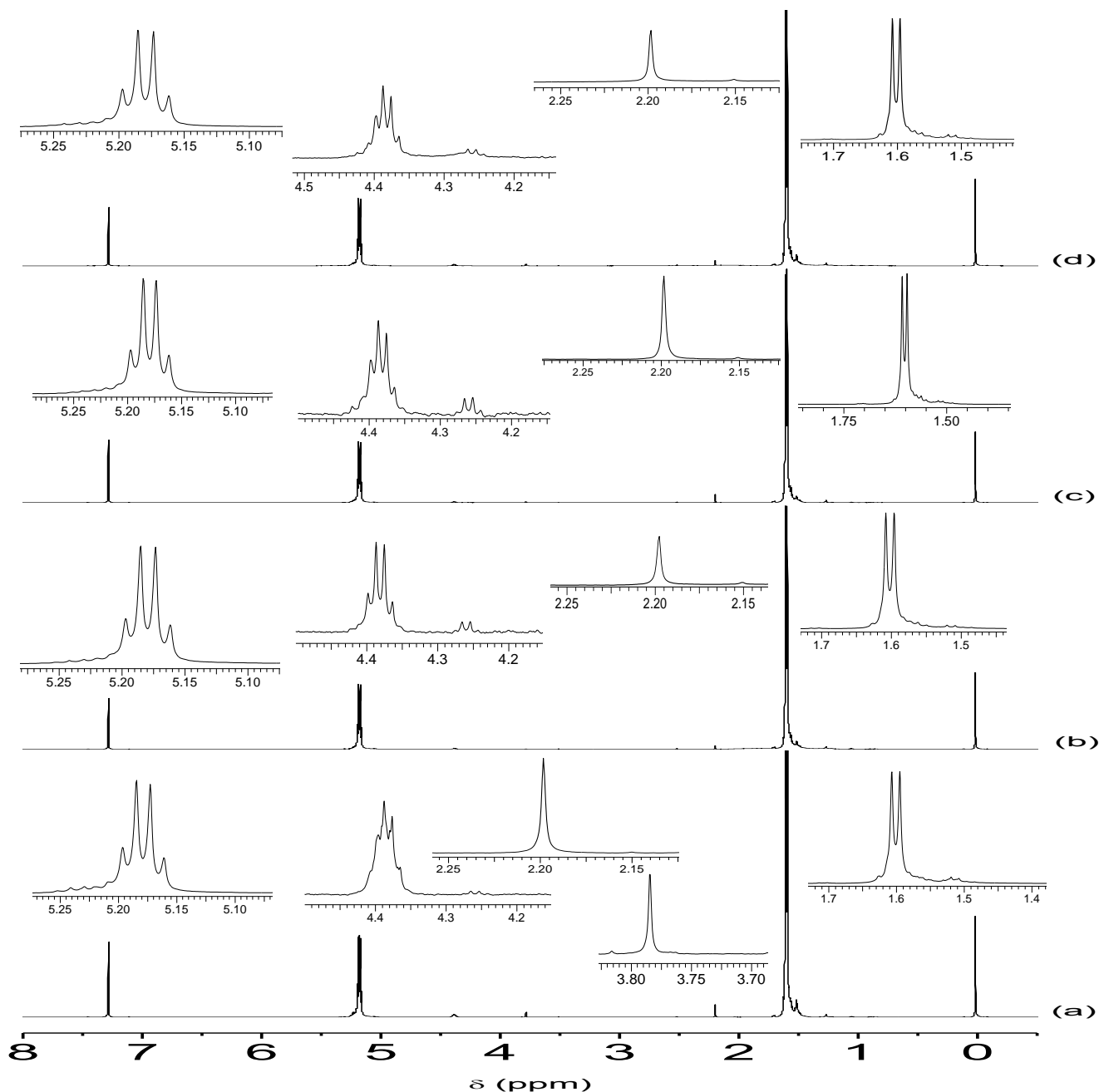


Figura 58. RMN de ^1H dos polímeros obtidos catalisados por (a) alumina pura e por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 $^\circ\text{C}$.

Os sinais entre 4,2 e 4,5 ppm, referentes à presença de alguma quantidade de unidades oligoméricas, apresentam baixa resolução na amostra catalisada por alumina pura, contudo a resolução se torna maior a medida que se eleva a temperatura de calcinação dos catalisadores. Já os sinais que aparecem em torno de 3,6 e 3,9 ppm para os polímeros obtidos a partir da catálise por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{C}$ e 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{SiO}_2$ não são evidentes para aqueles obtidos por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, dando lugar ao surgimento

de um sinal pouco intenso em 2,2 ppm, possivelmente relacionado a hidrogênios associados a ácidos carboxílicos.

É possível identificar com clareza que o quarteto referente ao grupo metileno, em aproximadamente 5,2 ppm, está em com uma resolução muito maior nos espectros de RMN de ^1H dos polímeros obtidos a partir da catálise utilizando alumina do que aqueles adquiridos das amostras catalisadas utilizando sílica ou carbono como suportes. Além disso, os sinais em torno de 3,6 e 3,9 ppm somente são evidentes na amostra catalisada por alumina pura, sugerindo pouca ou nenhuma racemização quando 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é aplicado como catalisador. Essa proposta é atestada pelos espectros de RMN de ^{13}C adquiridos dos mesmos polímeros obtidos por catálise discutidos nesse tópico, que podem ser vistos a partir da **Figura 59**.

Os espectros representados na **Figura 59** apresentam sinais bem claros referentes à presença do *PLLA* em 69,7 ppm, em 16,7 ppm e em 169,7 ppm, atribuídos ao carbono $-\text{CH}$, ao carbono do grupo $-\text{CH}_3$ ao carbono do grupo carboxila ($-\text{C}=\text{O}$) do isômero *L*, respectivamente. A presença dos sinais referentes ao isômero *D* está evidente somente nos espectros pertencentes aos polímeros catalisados por alumina pura e por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 400 °C, contudo com muito baixa intensidade.

Esses dados estão de acordo com os apresentados nos espectros de RMN de ^1H , sugerindo que as cadeias poliméricas formadas pela catálise a partir da alumina pura e do 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ demonstram alta tendência à formação de polímeros enantiopuros para o isômero *L*. Contudo, tal afirmação só pode ser considerada com o auxílio de dados de polarimetria, que medem de forma quantitativa a porcentagem de um isômero em função do outro presentes na cadeia polimérica.

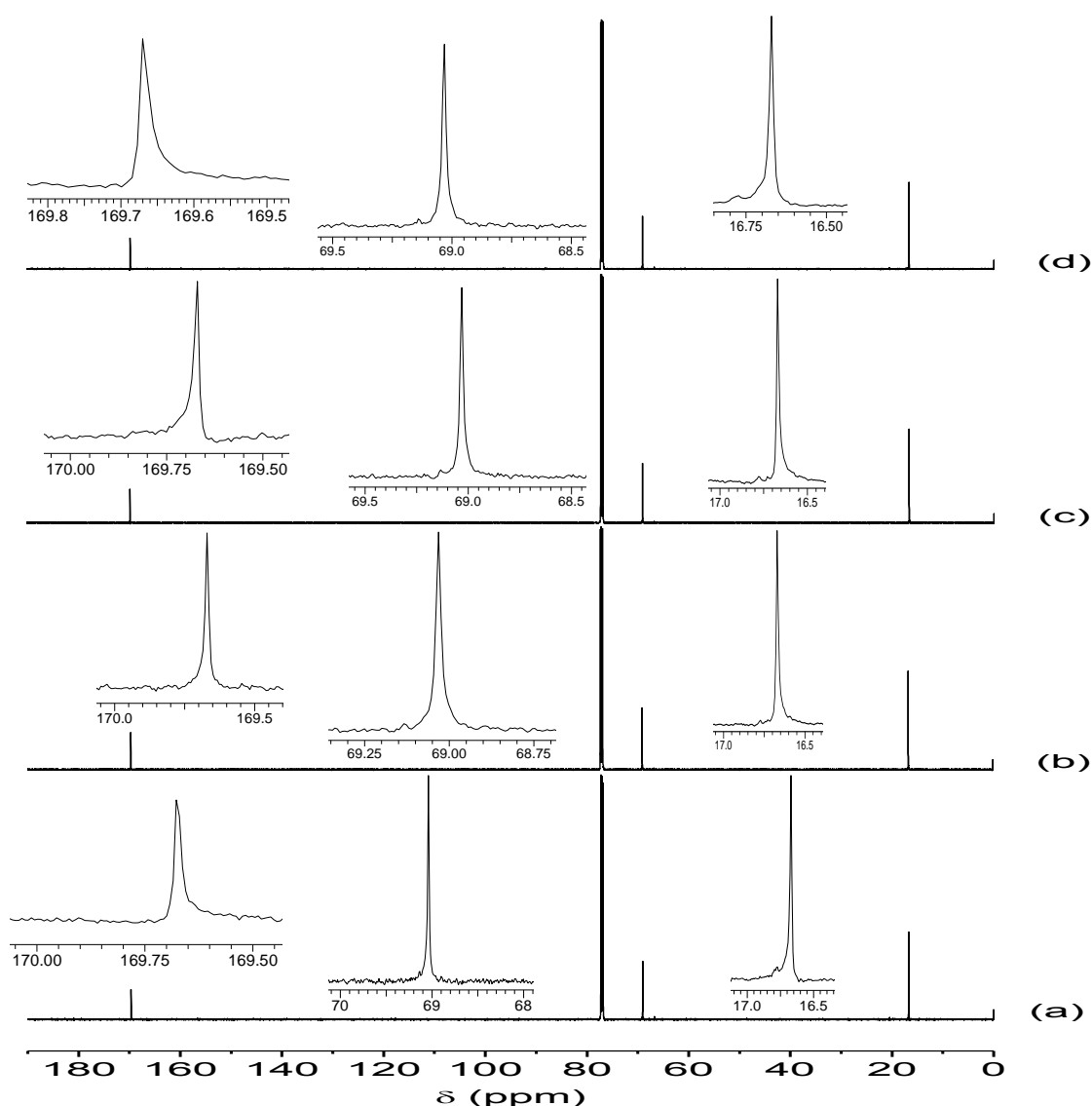


Figura 59. RMN de ^{13}C dos polímeros obtidos catalisados por (a) alumina pura e por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C.

A fim de comprovar a existência da forma cristalina do *PLA*, dados de difração de raios X também foram adquiridos dos polímeros obtidos por catálise utilizando sílica e alumina puras como suportes catalíticos para o H_3PW . Os padrões de DRX dos polímeros obtidos são representados nas **Figuras 60 e 61**, para sílica e alumina, nesta ordem. Em ambos é possível observar dois picos intensos em $2\theta = 19,1^\circ$ e $16,7^\circ$, de plano hkl (203) e (110/200), respectivamente, e dois picos menos intensos em torno de $2\theta = 22,4$ e $14,8^\circ$, de planos hkl (015) e (010), respectivamente. Os padrões de DRX relacionados à sílica como suporte exibem uma diminuição gradual, contudo de forma

moderada, da intensidade dos picos em $2\theta = 19,1^\circ$ e $16,7^\circ$. Já para a alumina, a intensidade dos sinais, nessa mesma região, apresenta uma característica interessante: a intensidade dos picos referentes ao polímero catalisado por alumina pura é muito maior do que aqueles catalisados por 20% H_3PW/Al_2O_3 submetido a diferentes temperaturas de calcinação. Os resultados sugerem que há a formação de um dos isômeros cristalinos do *PLA*, tanto para a catálise realizada por sílica e alumina puras quanto para aquelas que utilizam os mesmos sólidos como suportes catalíticos para o H_3PW .

As **Tabelas 15 e 16** mostram os dados obtidos por polarimetria dos polímeros obtidos após catálise realizada por sílica e alumina, utilizadas de forma pura ou como suportes para o H_3PW . Os dados evidenciam que para os polímeros catalisados por sílica há uma diminuição da porção *L*-lática na cadeia polimétrica em detrimento da *D*-lática a medida que a temperatura de calcinação dos catalisadores aumenta, exceto para as amostras calcinadas a $400^\circ C$ na qual é observado um aumento da conversão no sentido do isômero *L*-lático. O inverso é observado para as amostras catalisadas por alumina.

Tabela 15. Dados de polarimetria dos polímeros obtidos por meio da reação catalisada por H_3PW/SiO_2 .

Amostras	α^{25}	P.O. (%)
Sílica pura	-147,9	94,81
Sílica 200	-115,7	74,17
Sílica 300	-115,1	73,78
Sílica 400	-129,3	82,88

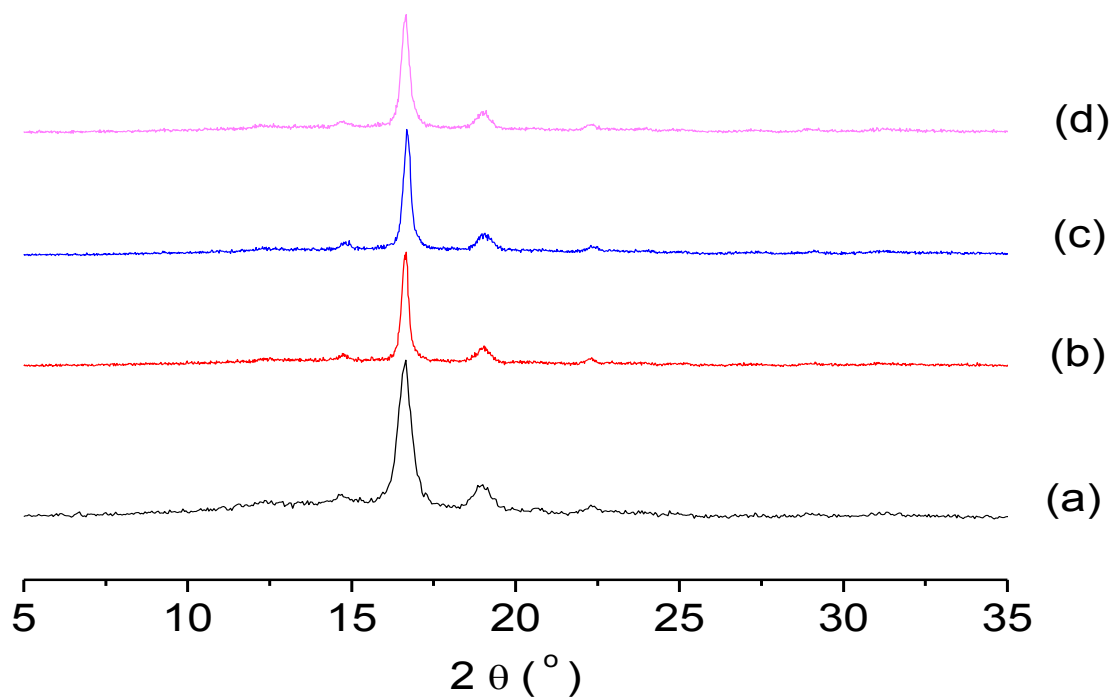


Figura 60. DRX dos polímeros obtidos catalisados por (a) sílica pura e por 20% H_3PW/SiO_2 calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 $^{\circ}C$.

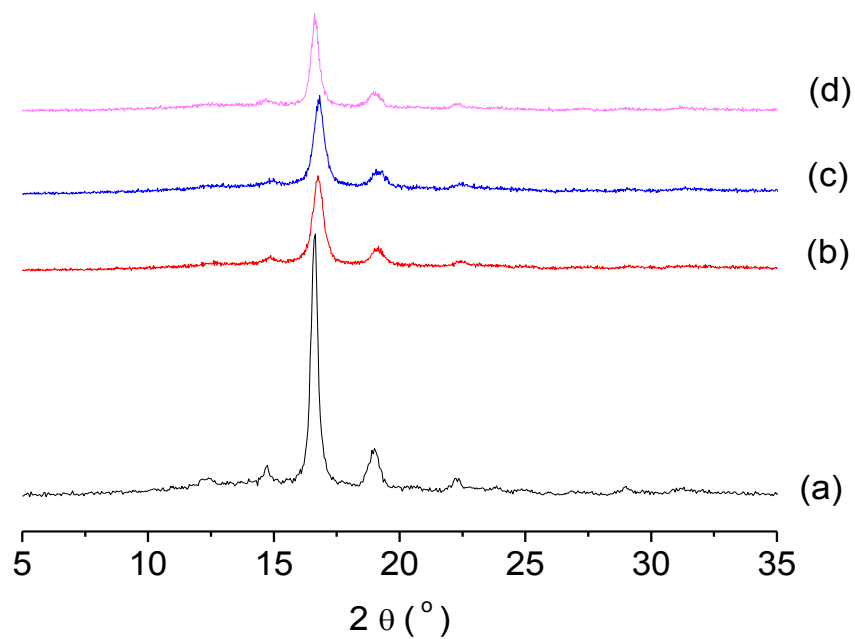


Figura 61. DRX dos polímeros obtidos catalisados por (a) alumina pura e por 20% H_3PW/Al_2O_3 calcinado a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 $^{\circ}C$.

Tabela 16. Dados de polarimetria dos polímeros obtidos por meio da reação catalisada por H₃PW/Al₂O₃.

Amostras	α^{25}	P.O. (%)
Alumina pura	-131,7	84,42
Alumina 200	-136,7	87,63
Alumina 300	-149,6	95,90
Alumina 400	-147,9	94,81

De acordo com Airoid e colaboradores, os grupos silanóis podem ser removidos da superfície da sílica quando esta é submetida a elevadas temperaturas.¹⁹⁷ Nesse caso, os grupos hidroxila condensam para formar ligações siloxanos, com liberação de moléculas de água. Quando a sílica é aquecida a temperaturas acima de 200 °C tem-se início a condensação dos grupos silanóis e a formação dos grupos siloxanos, menos reativos. O aumento contínuo da temperatura até aproximadamente 400 °C promove a reação de desidroxilação dos grupos silanóis que tende a ser reversível na presença de umidade caso a temperatura não exceda os 400 °C. O aquecimento a aproximadamente 800 °C promove uma desidroxilação total e irreversível na superfície da sílica, tornando o material com elevado caráter hidrofóbico e com baixa tendência à amorfização. A **Figura 62** exibe um esquema simplificado do processo de desidratação.

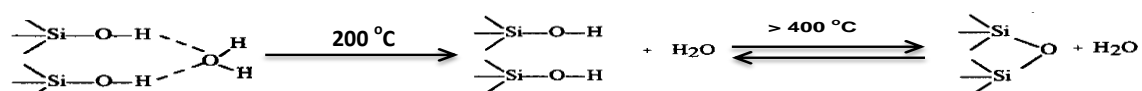


Figura 62. Esquema simplificado do processo de desidratação da superfície da sílica.¹⁹⁷

Dessa forma, é possível inferir que a presença dos grupos hidroxilas na superfície da sílica promove uma maior tendência à formação de cadeias poliméricas utilizando o *D,L*-ácido láctico como monômero de partida. Ao aumentar a temperatura de calcinação dos catalisadores há a promoção de diversas desidroxilações na superfície dos grupos silanóis ainda livres após o processo de impregnação, liberando

moléculas de água no meio. Como já discutido anteriormente, a presença de água no meio reacional desloca o equilíbrio no sentido contrário ao de formação das cadeias poliméricas. Além disso, a água funciona como uma impureza, aumentando o caráter racêmico do produto final. Entretanto, quando o catalisador é aquecido a 400 °C, há uma forte tendência de que a água tenha sido completamente removida do sistema, o que facilitaria a reação de polimerização. Entretanto, ainda não é possível explicar a forte tendência à adsorção de moléculas *L*-láticas em detrimento às *D*-láticas no catalisador suportado. O que se observa é que a presença das hidroxilas facilita de alguma forma a polimerização da porção *L*-lática, formando cadeias heteroatáticas com baixa tendência à racemização.

Já para os polímeros catalisados por alumina pura e 20% H₃PW/Al₂O₃, a elevação da temperatura de calcinação dos catalisadores promoveu um aumento da isotaticidade do polímero, sendo capaz de determinar o grau de estereorregularidade do *PLA*, o que fez com que houvesse um aumento da estereosseletividade para um estereoisômero em particular: o *L*-lático.

Provavelmente esse comportamento pode ser atribuído a um crescimento do caráter ácido de Lewis a medida que a temperatura de calcinação dos catalisadores aumenta, auxiliada por uma melhor homogeneização do heteropoliácido na superfície da alumina. Com isso, o enriquecimento heteroatático do polímero como resultado da inserção alternativa das unidades (*L,L*) e (*D,D*) do lactídeo durante a propagação da cadeia polimérica foi possível. É razoável assumir que, por questões cinéticas, como observado por Zhong e colaboradores, é possível que o aumento da acidez de Lewis promova uma polimerização mais rápida da porção *L*-lática do que a porção *D*-lática da mistura *D,L*-ácido lático, o que resultaria em um aumento gradual do isômero *D*-ácido lático no sistema reacional, sem reagir.⁵⁶ Talvez um maior tempo de reação poderia auxiliar na polimerização da porção *D*-lática a fim de formar um polímero altamente sindioatático ou atático, com porções equivalentes entre os dois enantiômeros.

É importante ressaltar que quase todos os polímeros obtidos apresentaram características físicas muito próximas daquelas descritas na literatura associadas à obtenção do *PLLA*, principalmente com relação à coloração.^{107,108}

Como se observa nas **Figuras 63, 64 e 65**, os polímeros obtidos tanto por catálise a partir do carbono, quanto a partir de sílica e alumina (puros ou como suportes para o H₃PW) eram sólidos brancos cristalinos, com reduzido tamanho de partículas e baixo teor de umidade, exceto para as amostras obtidas por catalisadores

previamente calcinados a 300 °C, cujos produtos apresentaram coloração levemente amarelada. De acordo com a literatura, a mudança da cor branca para a cor amarela no *PLA* indica o início de degradação da cadeia polimérica.^{99,107,108}

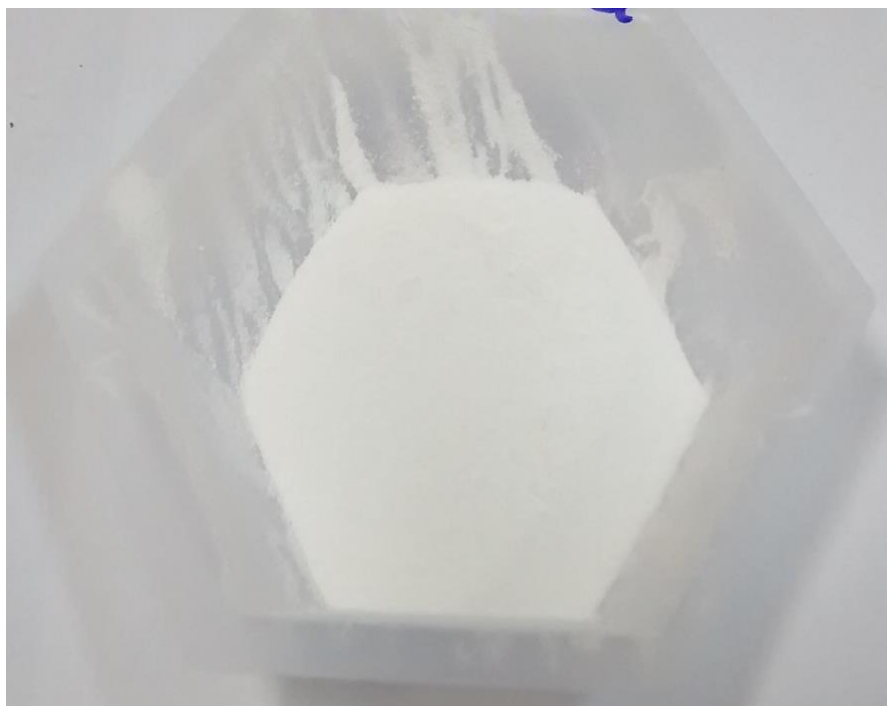


Figura 63. Polímero obtido após catálise por 20% H_3PW/C por um período reacional de 15 h. Temperatura reacional = 180 °C. Temperatura de calcinação do catalisador = 400 °C.

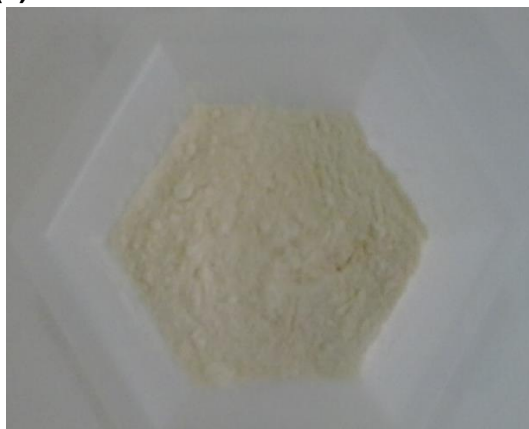
(a)



(b)



(c)



(d)



Figura 64. Polímeros obtidos após catálise por (a) sílica pura e por 20% H_3PW/SiO_2 previamente calcinados a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C. Tempo reacional de 15 h. Temperatura reacional = 180 °C.

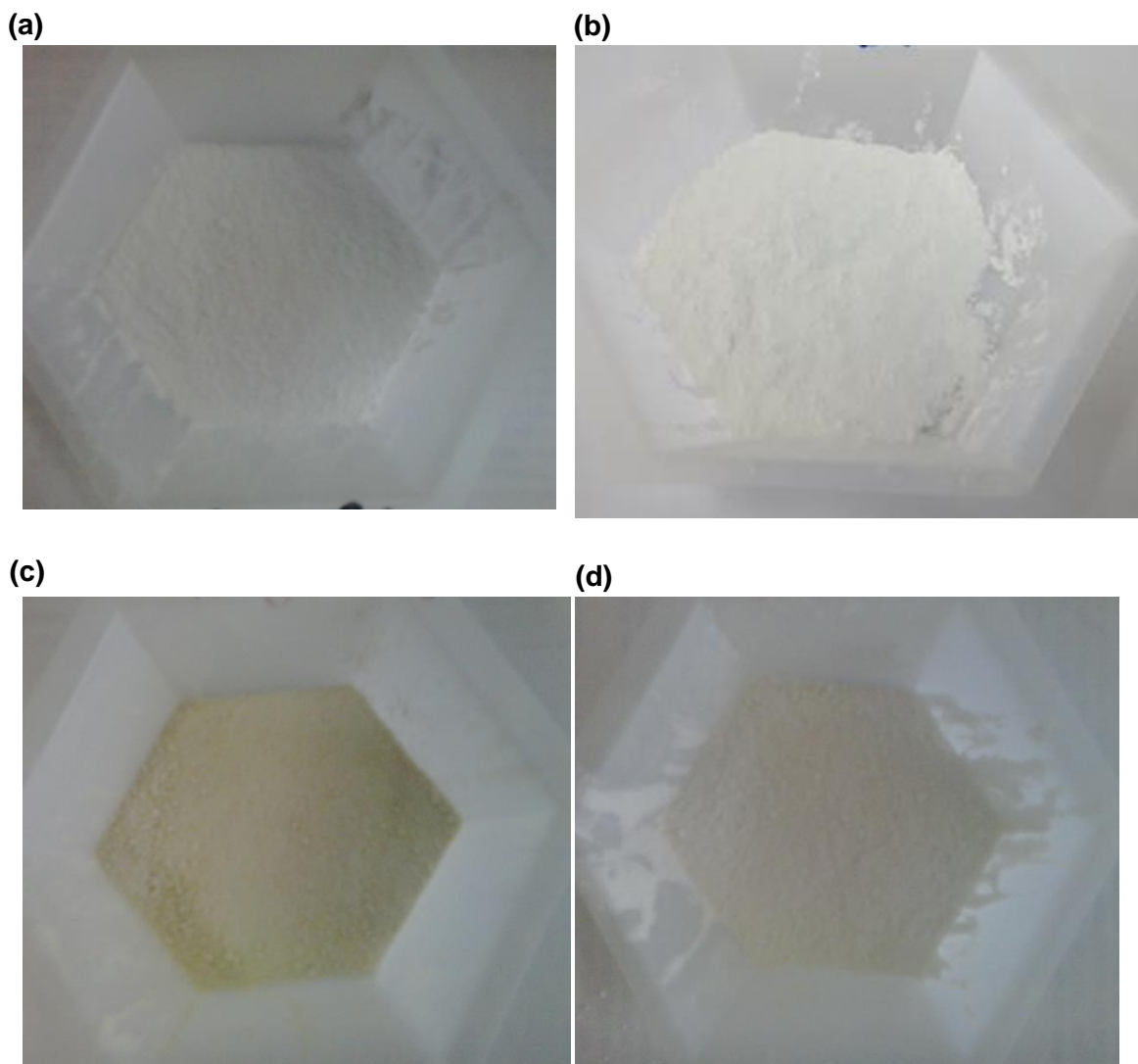


Figura 65. Polímeros obtidos após catálise por (a) alumina pura e por $20\%H_3PW/Al_2O_3$ previamente calcinados a (b) 200; (c) 300 e (d) 400 °C. Tempo reacional de 15 h. Temperatura reacional = 180 °C.

Conclusão

4. Conclusões e Perspectivas

A impregnação do heteropoliácido de Keggin na superfície do carbono ativado foi realizada utilizando diferentes teores do HPA com diferentes temperaturas de calcinação. Foi observado que a interação do H_3PW com o carbono se torna maior quanto maior for a temperatura de calcinação das amostras, fato esse confirmado pelos resultados mostrados nos espectros de FT-IR e nos padrões de DRX. Além disso, os espectros de MAS RMN de ^{31}P mostraram que em baixas concentrações do heteropoliácido há provavelmente mais de uma espécie adsorvida na superfície do carbono ativado além do íon $(PW_{12}O_{40})^{-3}$, o qual funciona como carga de compensação. As análises de DRX evidenciaram que as amostras suportadas com teores de 40% de HPA mostraram elevado grau de dispersão dos cristalitos de H_3PW , comportamento que se repete mesmo em altas temperaturas de calcinação, exceto para temperaturas próximas a 500 °C na qual se observa a total degradação do heteropoliácido. Os resultados das análises texturais sugerem que o heteropoliácido de Keggin impregnado no carbono ativado influencia diretamente no valor da área superficial do carbono devido ao bloqueio dos poros pelas partículas do heteropoliácido. Além disso, ao aumentar a temperatura de calcinação um aumento da área superficial dos catalisadores impregnados é observado devido à liberação de moléculas fisicamente adsorvidas, o que disponibiliza uma maior quantidade de poros a serem adsorvidos pelo nitrogênio.

O heteropoliácido de Keggin, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, suportado em carbono ativado mostrou ser altamente seletivo e estereoespecífico na produção do poli(*L*-ácido láctico) sem gerar subprodutos aparentes utilizando, para tal, a mistura racêmica (equimolar) *D,L*-ácido láctico como monômero de partida, fato este que ajuda a diminuir, em elevado grau, o custo de produção do polímero.

Os resultados das análises térmicas a partir das curvas de TG/DTG/DSC identificaram como as melhores condições reacionais de policondensação catalítica aquelas que se adotam o tempo reacional de 15 h, com a adição de 0,1% m/m de catalisador, em relação ao monômero do ácido láctico, na porcentagem de 20% de H_3PW/C , previamente calcinado a 400 °C. O melhor resultado foi alcançado mantendo a temperatura reacional constante de 180 °C após a adição do catalisador. Além disso, as curvas de TG/DTG mostraram que não há perda significativa na atividade catalítica do heteropoliácido suportado após a reação de polimerização, permanecendo praticamente constante mesmo após ser reutilizado por três vezes. Os resultados das

análises por DSC estão de acordo com os dados observados na literatura, com polímeros cuja matriz é formada por uma mistura de *PLLA* e *PDLA* contendo entre 70 e 80% de *PLLA*, com um mecanismo de polimerização do tipo catiônica.

Os espectros de FT-IR dos polímeros obtidos exibiram um comportamento muito parecido ao do *PLLA* de alta pureza descrito na literatura. Comportamento este confirmado pelos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , que mostraram sinais típicos do poli(L-ácido láctico), atribuindo ao catalisador suportado a seletividade observada no produto final.

Os resultados de polarimetria justificam de forma quantitativa o favorecimento do isômero *L* na cadeia polimérica, cuja pureza está em torno de 70%. Os dados de difração de raios X dos polímeros evidenciaram uma estrutura cristalina, com picos centrados entre $2\theta = 14^\circ$ e $2\theta = 23^\circ$ indicando que os polímeros obtidos apresentam bom grau de especificidade para um dos enantiômeros do ácido láctico, o que confirma, portanto, os resultados de polarimetria.

As imagens de MEV sugerem que após a reação catalítica, certa quantidade de polímero permaneceu ao redor das partículas do heteropoliácido mesmo após o tratamento térmico aplicado, talvez funcionando como uma “semente cristalina”, o que auxilia no crescimento de novas cadeias poliméricas no momento da reutilização do catalisador.

A utilização de sílica e alumina, puras ou como suportes para a dispersão do H_3PW , nas reações de policondensação do *D,L*-ácido láctico foi realizada. Dados de RMN de ^1H da sílica sugerem que o polímero catalisado por sílica pura possivelmente apresenta certa quantidade de monômeros na estrutura final, contudo a resolução dos seus sinais indicam um polímero com características mais homogêneas do que as apresentadas pelos polímeros obtidos a partir da catálise por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{SiO}_2$ e até mesmo por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{C}$, submetidos a diferentes temperaturas de calcinação. Os dados de RMN de ^{13}C dos polímeros catalisados por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{SiO}_2$ demonstram que a medida que se eleva a temperatura de calcinação dos catalisadores suportados há um aumento da intensidade dos sinais referentes ao isômero *D*, sugerindo um leve crescimento da racemização durante a polimerização para amostras obtidas com catalisadores submetidos a elevadas temperaturas de calcinação.

Para os polímeros obtidos por catálise a partir de alumina pura e 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a ausência de sinais em torno de 3,6 e 3,9 ppm nos espectros de RMN de ^1H indicam que os materiais catalisados por amostras suportadas apresentam pouca ou nenhuma racemização, dados estes confirmados pelos espectros de RMN

de ^{13}C adquiridos da mesma faixa de polímeros estudada. A ausência dos sinais referentes ao isômero *D* nos espectros de RMN de ^{13}C nos espectros pertencentes aos polímeros catalisados por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 200 e 300 °C, indicam pouca ou nenhuma racemização dos polímeros obtidos, fato este considerado importantíssimo para a obtenção de polímeros enantiopuros a partir de reagentes racêmicos.

Os padrões de DRX obtidos das amostras catalisadas por sílica e alumina, indicam a formação de um dos isômeros cristalinos do *PLA*, tanto para a catálise realizada por sílica e alumina puras quanto para aquelas que utilizam os mesmos sólidos como suportes catalíticos para o H_3PW , devido a presença de dois picos intensos em $2\theta = 19,1^\circ$ e $16,7^\circ$, de plano hkl (203) e (110/200), respectivamente, e dois picos menos intensos em torno de $2\theta = 22,4$ e $14,8^\circ$, de planos hkl (015) e (010), respectivamente.^{192,193}

Resultados de polarimetria evidenciam que para os polímeros catalisados por sílica há uma diminuição da porção *L*-lática na cadeia polimérica em detrimento da *D*-lática a medida que a temperatura de calcinação dos catalisadores aumenta, exceto para as amostras calcinadas a 400 °C na qual é observado um aumento da conversão no sentido do isômero *L*-lático. O inverso é observado para as amostras catalisadas por alumina.

Dessa forma, é possível afirmar que o estudo cinético das reações de policondensação é algo altamente interessante no sentido de controlar de forma eficiente a racemização da cadeia polimérica para a construção de enantioblocos com diferentes teores das porções *L* e *D*-láticas, a fim de formar materiais com graus variados de degradabilidade, fato este fundamental na indústria de materiais plásticos, em geral. Além disso, o emprego de diferentes monômeros na catálise heterogênea seria interessante, com o intuito de produzir uma grande variedade de polímeros empregados cotidianamente com reduzido custo de produção.

5. Referências

1. Chen, G.; Ushida, T.; Tateishi, T.; *Macromol. Biosci.*, **2002**, *2*, 67–77.
2. Cheng, Y.; Deng, S.; Chen, P.; Ruan, R.; *Front. Chem. China*, **2009**, *4*, 259–264.
3. Bozell, J. J.; Petersen, G. R., *Green Chem.*, **2010**, *12*, 539–554.
4. Gottschalk, C.; Frey, H.; *Macromolecules* **2006**, *39*, 1719–1723.
5. Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E.; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1841–1846.
6. Lasprilla, A. J. R; Martinez, G. A. R.; Lunelli, B. H.; Jardini, A. L.; Filho, R. M.; *Biotechnol. Adv.*, **2012**, *30*, 321-328.
7. Gupta, B.; Revagade, N.; Hilborn, J.; *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 455–82.
8. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S.; *Macromol. Biosci.*, **2004**, *4*, 835–864.
9. Lovald, S. T.; *J. Craniofacial. Surg.*, **2009**, *20*, 389–398.
10. Dearnaley, G.; Asher, J.; Peacock, A. T.; Allen, S. J.; Watkins, R. E. J.; *Surf. Coat. Technol.*, 2007, *201*, 8070–8075.
11. Li, S. M.; Garreau, H.; Vert, M.; *J Mater. Sci: Mater. Med.* **1990**, *1*, 131–139.
12. Sodergard, A.; Stolt, M., *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, *27*, 1123–1163.
13. Lunt, J.; *Polym. Deg. Stab.* **1998**, *59*, 145–152.
14. Linnemann, B., Sri Harwoko, M., and Gries, T., *Chem Fibers Int.*, **2003**, *53*, 426.
15. Gupta, A. P; Kumar, V.; *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 4053–4074.
16. Cicero, J. A.; Dorgan, J. R.; Garrett, J.; Runt, J.; Lin, J. S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *86*, 2839–2846.
17. Nampoothiri, K. M.; Nair, N. R.; John, R. P.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 8493–8501.
18. Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 2114–2122.

19. Zha, Q-F., Hu, X., Guo, Y., Wu, M., Li, Z., Zhang, Y., *New Carbon Materials*, **2008**, 23(4), 356-360.
20. Inkinen, S.; Hakkarainen, M.; Albertsson, A. C.; Sodergard, A.; *Biomacromolecules*, **2011**, 12, 523–532.
21. Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M.; *Appl. Catal., A*, **2001**, 222, 63-77.
22. Timofeeva, M. N.; *Appl. Catal., A*, **2003**, 256, 19-35.
23. Qiao, Y.; Hou, Z.; *Curr. Org. Chem.*, **2009**, 13, 1347-1365.
24. Chimienti, M. E.; Pizzio, L. R.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N.; *Appl. Catal., A* **2001**, 208, 7.
25. Mukai, S. R.; Masuda, T.; Ogino, I.; Hashimoto, K.; *Appl. Catal., A* **1997**, 165, 219.
26. Choi, J. S.; Song, I. K.; Lee, W. Y.; *Catal. Today*, **2000**, 56, 275.
27. Sepúlveda, J. H.; Yori, J. C.; Vera, C. R.; *Appl. Catal., A*, **2005**, 288, 18.
28. ZHAO, X.; HAN, Y.; SUN, X.; WANG, Y.; *Chinese J. Catal.*, **2007**, 28 (1), 91.
29. Schwegler, M. A.; Vinke, P.; Van der Eijk, M.; Van Bekkum, H.; *Appl. Catal., A* **1992**, 80, 41.
30. Woditsch, P., Koch, W., *Sol. Energ. Mate. Sol. Cells*, **2002**, 72, 11-26.
31. Ramezani, Z., Orouji, A. A., *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2014**, 19, 124-129.
32. Bourhis, K., Massera, J., Petit, L., Koponen, J., Fargues, A., Cardinal, T., Hupa, L., Hupa, M., Dussauze, M., Rodriguez, V., Ferraris, M., *Materials Research Bulletin*, **2015**, 70, 47-54.
33. Martin, K. R., *Journal of Nutrition, Health and Aging*, **2007**, 11(2), 94–98.
34. Lee, J., D., *Química Inorgânica não tão concisa*; Tradução da 5ª Edição, Blucher, Inglaterra, São Paulo, **1999**.
35. Liebau, F., *Structural Chemistry of Silicates – Structure, Bonding, and Classification*; Springer-Verlag Ed., Berlin, **1985**.

36. Karbowski, T., Saada, M., Rigolet, S., Ballandras, A., Weber, G., Bezverkhyy, I., Soulard, M., Patarin, J., Bellat, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 11454-11466.
37. Canham, L., *Adv. Mater.*, **1995**, *7*(12), 1033–1037.
38. Khung, Y.-L., Graney, S., Voelcker, N., *Biotechnol. Prog.*, **2006**, *22*, 1388–1393.
39. Yoon, K. R., Koh, Y. J., Choi, I. S., *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, *24*, 207–210.
40. Schubert, U., Husing, N., Lorenz, A., *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 2010.
41. McInnes, S. J. P., Thissen, H., Choudhury, N. R., Voelcker, N. H., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2009**, *332*, 336-344.
42. http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD_CHAVE=238462 acessado dia 27/10/2015.
43. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, Janeiro, **2015**.
44. ABAL – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Anuário Estatístico 2009. São Paulo, **2010**.
45. Bates, A. J.; *Food. Chem. Toxicol.*, **2000**, *38*(1), S29–S36.
46. Smith, M. A. C., *Rev. Bras. Psiquiatr.*, **1999**, *21*, 2.
47. Santosa, P. S., Santos, H. S., Toledo, S. P., *Mat. Res.*, **2000**, *3*(4), 104-114.
48. Li, M., Chen, M., Chen, C., *Polymer*, **2015**, *64*(1), 234-239.
49. Hornnirun, P., Marshall, E. L., Gibson, V. C., White, A. J. P., Williams, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2688-2689.
50. Bouyahyi, M., Roisnel, T., Carpentier, J. F., *Organometallics*, **2012**, *31*, 1458-1466.
51. Zhang, W., Wang, Y., Wang, L., Redshaw, C., Sun, W-H. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *750*, 65-73.
52. Guillaume, S. M., Kirillov, E., Sarazin, Y., Carpentier, J-F., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 7988-8003.

53. Darensbourg, D. J., Karroonnirun, O., *Organometallics*, **2010**, 29, 5627-5634.
54. Normand, M., Dorcet, V., Kirillov, E., Carpentier, J. F., *Organometallics*, **2013**, 32, 1694-1709.
55. Roymuhury, S. K., Chakraborty, D., Ramkumar, V., *European Polymer Journal*, **2015**, 70, 203–214.
56. Zhong, Z., Dijkstra, P. J., Feijen, J., *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 4692-4695.
57. Nomura, N., Ishii, R., Akakura, M., Aoi, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5938.
58. Jacobsen, E. N., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 421-431.
59. Pope, M. T., *Polyoxometalate Molecular Science*, Springer-Science, Washington D.C., 2003.
60. Pope, M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
61. Kozhevnikov, I. V., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 171.
62. Kozhevnikov, I. V., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 262, 86–92.
63. Brown, G. M.; NOE-Spirlet, M. R.; Busing, W. R.; Levy, H. A.; *Acta Cryst.*, **1977**, B33, 1038.
64. Nomiya, K., Takahashi, T., Shirai, T., Miwa, M., *Polyhedron*, **1987**, 6, 213-218.
65. Suib, S. L., *New and Future Developments in Catalysis: Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts*, Elsevier, USA, **2013**.
66. Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Kob, N. E.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 228.
67. López, X., Carbó, J. J., Bo, C., Poblet, J. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7537-7571.
68. Pope, M. T.; *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1973.
69. Mioc, U. B.; Dimitrijevic, R. Z.; Davidovic, M.; Nedic, Z.; Mitrovick, M. M.; Colomban, P.; *J. Mater. Sci.*, **1994**, 29, 3705.

70. Delgado, O.; Dress, A.; Muller, A.; Pope, M. T.; *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, 1th ed.; Springer, Kluwer, Dordrecht, **1994**.
71. Serwicka, E. M.; Bruckman, K.; Haber, J.; *Appl. Catal.*, **1991**, *73*, 153.
72. Micek-Ilnicka, A.; *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **2009**, *308*, 1.
73. Fournier, M.; Feumi-Jantou, C.; Rabia, C.; Herve, G.; Launau, S.; *J. Mater. Chem.*, **1992**, *2*, 971.
74. Chimienti, M. E.; Pizzio, L. R.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N.; *Appl. Catal., A* **2001**, *208*, 7.
75. Dias, J. A.; Caliman, E.; Dias, S. C. L.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, *288*, 18.
76. Misono, M., *Chem. Commun*, **2001**, 1141-1152.
77. Wu, Y.; Ye, X. K.; Yang, X. G.; Wang, X. P.; Chu, W.L.; Hu, Y. C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, *35*, 2546-2560.
78. Calvino-Casilda, V.; Lopez-Peinado, A. J.; Duran-Valle, C. J.; Martin-Aranda, R. *M. Catal. Rev. Sci. Eng*, **2010**, *52*, 325–380.
79. Caliman, E; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Almeida, L. S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *132*, 103-111.
80. Llorens, J.; Pera-Titus, M.; *Colloids Surf., A*. **2009**, *350*, 63.
81. Schwegler, M. A.; Vanbekkum, H.; *Appl. Catal.*, **1991**, *74*, 191-204.
82. Dupont, P.; Védrine, J. C.; Paumard, E.; Hecquet, G.; Lefebvre, F.; *Appl. Catal., A*, **1995**, *129*, 217-227.
83. Dupont, P.; Lefebvre, F.; *Appl. Catal., A*, **1996**, *114*, 299-307.
84. Carothers, W. H.; Arvin, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2560–2570.
85. Pitt, C. G.; Gratzl, N. H.; Kimmel, G. L.; Surles, J.; Sohindler, A.; *Biomaterials*, **1981**, *2*, 215–220.
86. Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E.; *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, *35*, 338–356.

87. Gorbach, S. L., *Ann. Med.*, **1990**, *22*, 37-41.
88. Chahal, S. P.; Starr, J. N., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 40, 7th ed.; Wiley-VCH, **2011**.
89. Janssen, K. P. F., Paul, J. S., Sels, B. F., Jacobs, P. A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, *170*, 1222–1227.
90. Holm, M. S., Saravanamurugan, S., Taarning, E., *Science*, **2010**, *328*, 602–605.
91. Serrano-Ruiz, J. V.; Dumesic, J. A., *Green Chem.*, **2009**, *11*, 1101–1104.
92. Dusselier, M.; Wouwe, P.; Dewaele, A.; Makshida, E.; Sels, B.; *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 1415.
93. Torres, C.; Otero, C. *Enzyme Microb. Technol.* **2001**, *29*, 3–12.
94. Espartero, J. L., Rashkov, I., Li, S. M., Manolova, N., Vert, M., *Macromolecules* **1996**, *29*, 3535-3539.
95. Pereira, C. S. M., Silva, V. M. T. M., Rodrigues, A. E., *Green Chem.*, **2011**, *13*, 2658–2671.
96. Bendix, D., *Polym. Degrad. Stab.*, **1998**, *58*, 129-135.
97. Vink, E. T. H.; Rábago, K. R.; Glassner, D. A.; Gruber, P. R., *Polym Degrad Stab.*, **2003**, *80*, 403–419.
98. Dorgan, J. R.; Lehermeier, H.; Mang, M.; *J. Polym. Envi.* **2000**, *8*, 1-9.
99. Garlotta, D.; *J. Polym. Environ.*, **2001**, *9*, 63–84.
100. Misono, M., *Catal. Today*, **2009**, *144*, 285–291.
101. Devassy, B. M., Lefebvre, F., Halligudi, S.B., *J. Catal.* **2005**, *231*, 1–10.
102. Cicero, J. A.; Dorgan, J. R.; Garrett, J.; Runt, J.; Lin, J. S., *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2839–2846.
103. Maharana, T.; Mohanty, B.; Negi, Y. S. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 99–124.

104. Auras, R. A., Singh, S. P., Singh, J. J., *Packag. Technol. Sci.* **2005**, *18*, 207–216.
105. Lehermeier, H., Dorgan, J., Way, J. D., *J. Membr. Sci.* **2001**, *190*, 243–51.
106. Sinclair, R. G., *Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry A*, **1996**, *33(5)*, 585-597
107. Urayama, H., Moon, S. I., Kimura, Y., *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 137–143.
108. Tsuji, H., Ikada, Y., *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3483–3499.
109. Achmad, F.; Yamanishi, K.; Liu, Z. Y.; Kokugan, T. J., *Chem. Eng. Jpn.* **2009**, *42*, 632–635.
110. Ovitt, T., Coates, G.W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 4686–4692.
111. Lim, L. T., Auras, R., Rubino, M., *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 820-852.
112. Grodzinski, J. J., *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 395.
113. Albertsson, A.C., Varma, I. K., *Adv. Polym. Sci.*, **2002**, *157*, 1.
114. Albertsson, A.C., Varma, I. K., *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466.
115. Khang, G., Choe, J. H., Rhee, J. M., Le, H. B., *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 1253.
116. Barakat, I., Dubois, P., Grandfils, C., Jerome, R., *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 294.
117. Yamaoka, T., Takahashi, Y., Ohta, T., Miyamoto, M., Murakami, A., Kimura, Y., *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 1513.
118. Deng, X., Yuan, M., Li, X., Liu, L., Jia, W. X., *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2557.
119. Li, Y., Kissel, T., *J. Control. Release* **1993**, *27(3)*, 247.

120. Stolt, M., Viljmaa, M., Sodergard, A., Tormala, P., *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 196.
121. Ryner, M., Albertsson, A. C., *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 601.
122. Pospiech, D., Komber, H., Jehnichen, D., Haussler, L., Eckstein, K., Scheibner, H., Janke, A., Kricheldorf, H. R., Petermann, O., *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 439.
123. Maia, M., Klein, E. S., Monje, T. V., Pagliosa, C., *Rev. Bras. Cir. Plást.* **2010**, *25*, 566-572.
124. Narayanan, N., Roychoudhury, P. K., Srivastava, A., *Electronic Journal of Biotechnology*, **2004**, *7*, 167-179.
125. Garcia, C. K., Goldstein, J. L., Pathak, R. K., Anderson, R. G. W., Brown, M. S., *Cell*, **1994**, *76*, 865-873.
126. Metzler, D. E., *Biochemistry*, Vol. 2; Elsevier Science, California, USA; **2003**, pp 966-973.
127. Ikada, Y., Tsuji, H., *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 117–132.
128. Middleton, J. C., Tipton, A. J., *Biomaterials* **2000**, *21*, 2335–2346.
129. Yaszemski, M. J., Payne, R. G., Hayes, W. C., Langer, R., Mikos, A. G., *Biomaterials* **1996**, *17*, 175–185.
130. Sukanuma, J., Alexander, H., *J. Appl. Biomater.* **1993**, *4*, 13–27.
131. Durselen, L., Hehl, G., Simnacher, M., Kinzl, L., Claes, L., *Clin. Biomech.* **2001**, *63*, 222–228.
132. Aoki, M., Miyamoto, S., Okamura, K., Yamashita, T., Ikada, Y., Matsuda, S., *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2004**, *71B*, 252–259.
133. Efthimiadou, E. K.; Tziveleka, L. A.; Bilalis, P.; Kordas, G., *International Journal of Pharmaceutics*, **2012**, *428*, 134– 142
134. Cosco, D.; Paolino, D.; Angelis, F.; Cilurzo, F.; Celia, C.; Marzio, L.; Russo, D.; Tsapis, N.; Fattal, E.; Fresta, M., *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **2015**, *89*, 30–39.

135. Sampath, S. S., Garvin, K., Robinson, D. H., *Int. J. Pharm.*, **1992**, 78, 165–174.
136. Huang, Y. Y.; Chung, T. W.; Tzeng, T., *International Journal of Pharmaceutics*, **1997**, 156, 9–15.
137. Gottlow, J., Laurell, L., Nyman, S., Hugosonm, A., Raval, N., Fornell, J., Johard, G., *J. Dent. Res.* **1993**, 72, 825.
138. Amano, Y., Ota, M., Sekiguchi, K., Shibukawa, Y., Yamada, S., *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol.* **2004**, 97, 155–163.
139. <http://www.klsmartin.com/products/implants-and-implant-systems/cmfr/resorbable-ostheosynthesis/the-implants/?L=2> acessado em 09/01/2014.
140. Pietrzak, W. S., *Tissue Eng.* **2000**, 6, 425–433.
141. F. A. Barber, F. A., *Orthop. Special Ed.* **1998**, 4, 1111–1117.
142. Matsusue, Y., Yamamuro, T., Oka, M., Shikinami, Y., Hyon, S. H., Ikada, Y., *J. Biomed. Mater. Res.* **1992**, 26, 1553–1567.
143. Valantin, M. A., Aubron-Olivier, C., Ghosn, J., Laglenne, E., Pauchard, M., Schoen, H., Bousquet, R., Katz, P., Costagliolab, D., Katlama, C., *AIDS* **2003**, 17, 2471–2477.
144. Woerle, B., Hanke, W., Sarder, G., *J. Drugs Dermatol.* **2004**, 3, 385–389.
145. <http://www.natureworksllc.com/news-and-events/press-releases/2005/2-1-05-NatureWorks-LLC-is-New-Name> acessado em 10/01/2014.
146. <http://www.purac.com/EN/Bioplastics/PLA-applications/High-heat-packaging.aspx> acessado em 10/01/2014.
147. Auras, R., Lim, L. T., Selke, S. E. M., Tsuji, H., *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, 1ª Ed., New Jersey, **2010**, 457.
148. Almeida, L. S.; Campos, J. M. C.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO POLI(ÁCIDO LÁTICO) UTILIZANDO ÁCIDO 12-

TUNGSTOFOSFÓRICO SUPTADO EM CARBONO ATIVADO COMO CATALISADOR HETEROGÊNICO. Patent BR, PI-10 2012 031179-8, **2012**.

149. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Prado, A. G. S.; *Catal. Today*, **2005**, 107-108, 816.
150. Ciola, R.; *Fundamentos de Catálise*, 1^a Ed., Editora Moderna, São Paulo, **1981**.
151. Gregg, J. S.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2^a ed., Academic Press, **1982**.
152. Bhorodwaj, S. K.; Dutta, D. K.; *Applied Clay Sci.* **2011**, 53, 2, 347.
153. Ferreira, P.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E.; *Catal. Commun.*, **2011**, 12, 573.
154. Nikunj, B.; Anjali, P. J.; *J. Mol. Catal., A* **2005**, 238, 223.
155. Firouzabadi, H., Iranpoor, N., Jafari, A., Jafari, M. R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 247, 14-18.
156. Oliveira, C. F.; Dezaneti, L. M.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Alvim, K. S. P.; *Appl. Catal., A* **2010**, 372, 153.
157. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Almeida, L. S.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, 132, 103.
158. Júnior, O. S. L.; Cavalcanti, R., M.; Barros, I. C. L.; *Quim. Nova*, Vol. 36, No 9, **2013**, 1348-1353.
159. Timofeeva, M. N.; Maksimovskaya, R. I.; Paukshtis, E. A.; Kozhevnikov, I. V.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**, 102, 73.
160. Pawelec, B.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G.; Greenwood, A.; Vasudevan, P. T.; *Appl. Catal., A* **2001**, 206, 295.
161. Nieto-Márquez, A.; Toledano, D.; Lazo, J. C.; Romero, A.; Valverde, J. L.; *Appl. Catal., A* **2010**, 373, 192.
162. Webb, A. Paul; *Analytical Methods in Fine Particle Technology; Micromeritics*; **1997**, 63.

163. Alcaniz-Monge, J.; Trautwein, G.; Parres-Esclapez, S.; Macia-Agullo, J. A.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *115*, 440.
164. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Meurin, G.; *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*; Academic Press, França, **1999**.
165. Scatchard, G.; *Ann. New York Acad. Sci.*, **1949**, *51*, 660.
166. Pomonis, P. J.; Petrakis, D. E.; Landavos, A. K.; Kolonia, K. M.; Armatas, G. S.; Sklari, S. D.; Dragani, P. C.; Zarhala, A.; Stathopoulos, V. N.; Sdoukos, A. T.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *69*, 97.
167. Armatas, G. S.; Petrakis, D. E.; Pomonis, P. J.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *83*, 251.
168. Izumi, Y.; Hasebe, R.; Urabe, K.; *J. Catal.*, **1983**, *84*, 402.
169. Drago, R. S.; Dias, J. A.; Maier, T. O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7702.
170. Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J.; *Macromolecules*, **1992**, *25*(5), 6419.
171. McMurry, J., *Química Orgânica*; Thomson Learning: São Paulo, 6ª Edição, **2005**, Vol. 1, pp. 772-774.
172. Ren, H.; Ying, H.; Ouyang, P.; Xu, P.; Liu, J., *J. Mol. Catal., A*. **2013**, *366*, 22-29.
173. Piffts, D.; Petzetakis, N.; Sakellariou, G.; Pitsikalis, M.; Baskaran, D.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N., *Macromolecules* **2009**, *42*, 3340-3346.
174. Kricheldorf, H. R., Dunsing, R., *Die Makromolekulare Chemie* **1986**, *187*(7), 1611–1625.
175. Wang, C.; Li, H.; Zhao, X., *Biomaterials* **2004**, *25*, 5797–801
176. Kricheldorf, H. R.; Boettcher, C., *J. of Macromol. Science — Pure and Applied Chemistry*, **1993**, *A30*, 441–448.

177. Raquez, J. M.; Habibi, Y.; Murariu, M.; Dubois, P., *Progress in Polymer Science*, **2013**, *38*, 1504–1542.
178. Kricheldorf, H. R.; Dunsing, R., *Polymer Bulletin*, **1985**, *14*, 491-495.
179. Appavoo, D.; Omondi, B.; Guzei, I.; Wyk, J. L.; Zinyemba, O.; Darkwa, J., *Polyhedron*, **2014**, *69*, 55–60.
180. Gupta, A. P.; Kumar, V.; *European Polymer Journal*, **2007**, *43*, 4053–4074.
181. Stolt, M.; Marco, A. S.; *Macromolecules* **1999**, *32(20)*, 6412–6417.
182. Kricheldorf H. R., *Chemosphere* **2001**, *43*, 49–54.
183. Lunt, J., *Polym. Deg. Stab.* **1998**, *59*, 145-152.
184. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R., *Introdução à Espectroscopia*, Tradução da 4ª Ed. norte-americana; Cengage Learning Ed., São Paulo, **2013**.
185. Ding, L.; Jin, W.; Chu, Z.; Chen, L.; Lu, X.; Yuan, G.; Song, J.; Fan, D.; Bao, F., *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14*, 1274-1278.
186. Wang, W., Wu, L., Huang, Y., Li, B-G., *Polym Int* **2008**, *57*, 872–878.
187. Sarasua, J. R., Prud'homme, R. E., Wisniewski, M., Borgne, A. L., Spassky, N., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3895-3905.
188. Cheng, M., Attygalle, A. B., Lobkovsky, E. B., Coates, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11583–11584.
189. Liu, Y., Dong, W. S., Liu, J. Y., Li, Y. S., *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 2244-2251.
190. Gamer, M. T., Roesky, P. W., Palard, I., Hellaye, M. L., Gullaume, S. M., *Organometallics*, **2007**, *26*, 651-657.
191. Yi, Q., Wen, X., Li, L., He, B., Nie, Y., Wu, Y., Zhang, Z., Gu, Z. *European Polymer Journal*, **2009**, *45*, 1970-1978.
192. Pan, P., Zhu, B., Kai, W., Dong, T., Inoue, Y., *Macromolecules*, *41 (12)*, **2008**, 4296-4304.

193. Tábi, T., Sajó, I. E., Szabó, F., Luyt, A. S., Kovács, J. G., *eXPRESS Polymer Letters*, 4(10), **2010**, 659–668.
194. Gregorova, A., *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*, InTech, Chapters published January 23, **2013**.
195. Bower, B. I., *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, New York, **2002**.
196. Bigg, D. M.; *Society of Plastics Engineers — Annual Technical Conference*, 54(2), **1996**, 2028–2039.
197. Airoid, C., Farias, R. F., *Quím. Nova*, **2000**, 23, 496.

Anexo I

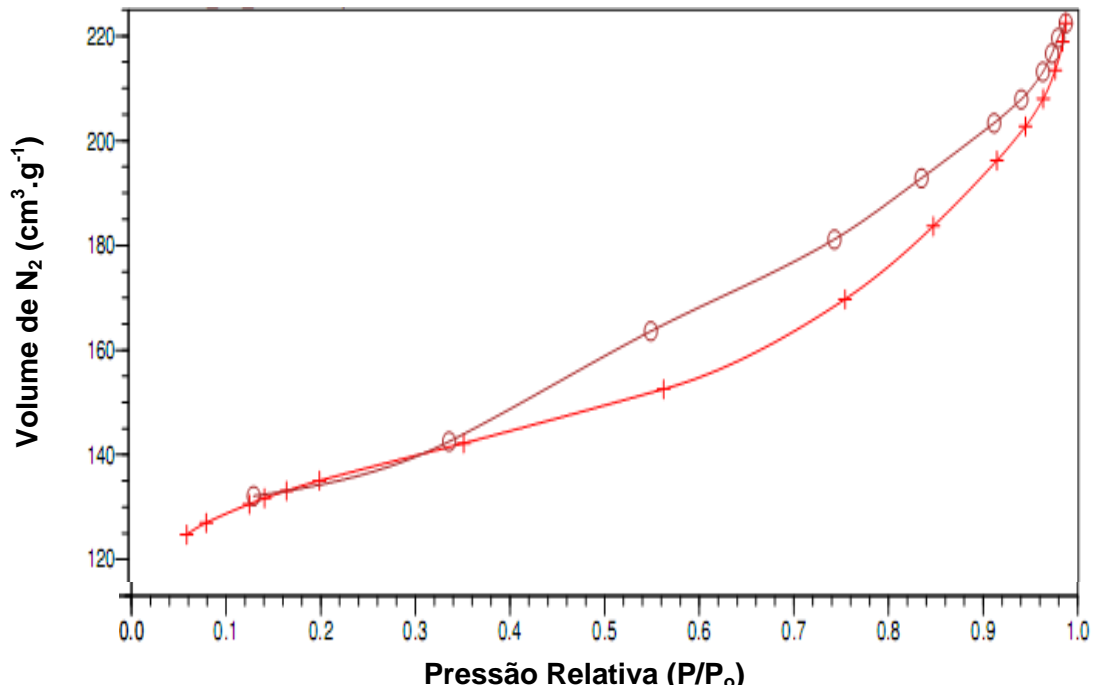
Exemplos de catalisadores utilizados na síntese do PLA.

Catalisadores	Autores	Referência
Carbenos <i>N</i> -heterocíclico de prata	Samantaray	Samantaray, M. K., Katiyar, V., Roy, D., Pang, K., Nanavati, H., Stephen, R., <i>Eur J Inorg Chem.</i> 2006 , <i>15</i> , 2975–84.
Triflato de alumínio	Kunioka e colaboradores	- Kunioka, M., Wang, Y., Onozawa, S. Y., <i>Macromol Symp.</i> 2005 , <i>224(1)</i> , 167–180.
Alcóxido de lítio	Kricheldorf e colaboradores	- Kricheldorf, H. R., Boettcher, C., <i>Die Makromol Chem.</i> 1993 , <i>194(6)</i> , 1665–1669.
	Huang e colaboradores	Huang, B. H., Lin, C. N., Hsueh, M. L., Athar, T., Lin, C., <i>Polymer</i> 2006 , <i>47(19)</i> , 6622–6629.
Metóxido de cálcio	Zhong e colaboradores	Zhong, Z., Ankone, M. J. K., Dijkstra, P. J., Birg, C., Westerhausen, M., Feijen, J., <i>Polym Bull</i> , 2001 , <i>46(1)</i> , 51–57.
Alcóxido de titânio	Kim e colaboradores	Kim, Y., Verkade, J. G., <i>Macromol. Rapid. Commun.</i> , 2002 , <i>23(15)</i> , 917–921.
Alcóxido de lantanídeo	Spassky e colaboradores	Spassky, N., Simic, V., Montaudo, M. S., Hubert, P., <i>Macromol. Chem. Phys.</i> , 2000 , <i>201(17)</i> , 2432–2440.
Metóxido de Di- <i>n</i> -butilestanho (Bu ₃ SnOMe)	Kricheldorf e colaboradores	Kricheldorf, H. R., Boettcher, C., Tonnes, K. U., <i>Polymer</i> , 1992 , <i>33</i> , 2817–2824.

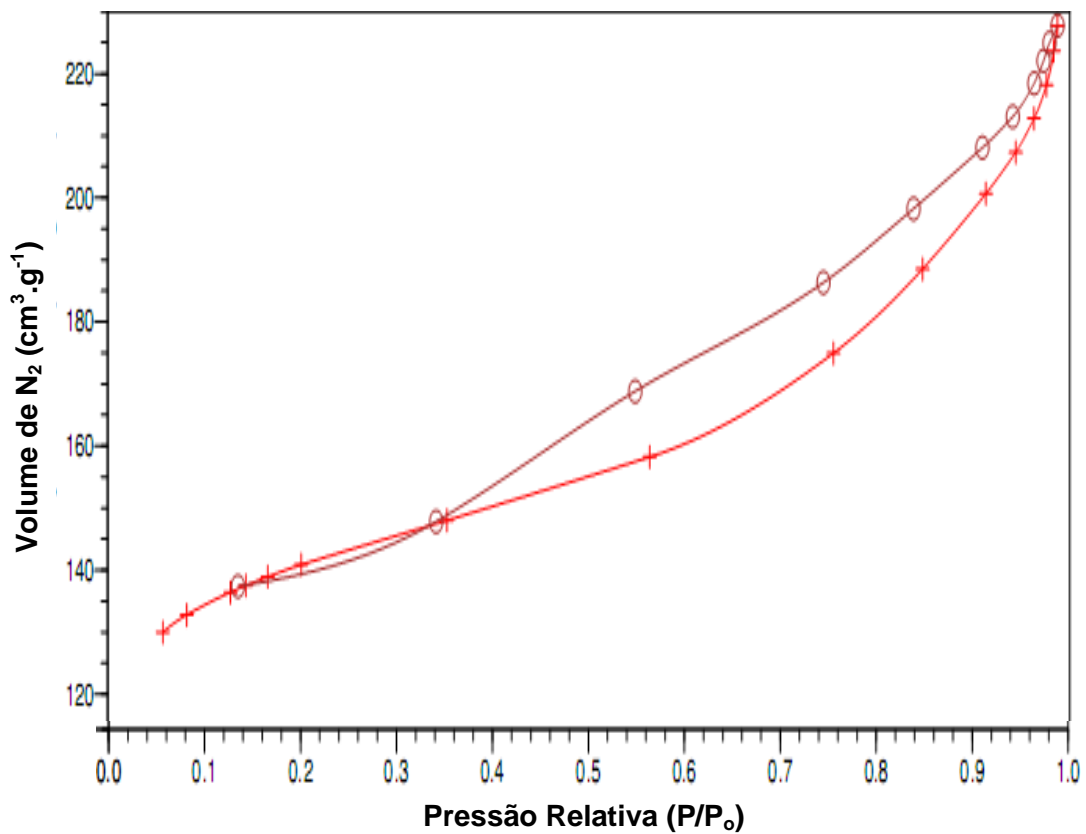
Isopropóxido de alumínio	Philippe e colaboradores	Philippe, D. P., Robert, J. R., <i>Chem. Phys.</i> , 1997 , 198(6), 1985–1995.
Alcóxidos de magnésio e zinco	Wu e colaboradores	Wu, J. C., Huang, B. H., Hsueh, M. L., Lai, S. L., Lin, C. C., <i>Polymer</i> , 2005 , 46(23), 9784–9792.
Dimetóxido de dibutilestanho (IV) (Bu ₂ Sn(OMe) ₂)	Stassin e colaboradores	Stassin, F., Jérôme, R., J. <i>Polym. Sci. Part. A Polym. Chem.</i> , 2005 , 43(13), 2777–2789.
Alcóxido de alumínio	Tina e colaboradores	Tina, M., Ovitt, T. M., Geoffrey, W., Coates, G. W., <i>J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.</i> , 2000 , 38(S1), 4686–4692.
Alcóxidos de ferro(II)	McGuinness e colaboradores	McGuinness, D. S., Marshall, E. L., Gibson, V. C., Steed, J. W., <i>J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.</i> , 2003 , 41(23), 3798–3803.
Alcóxido férrico	Wang e colaboradores	Wang, X., Liao, K., Quan, D., Wu, Q., <i>Macromolecules</i> , 2005 , 38, 4611–4617.
Butóxido de estanho(II)	Kowalski e colaboradores	Kowalski, A., Libiszowski, J., Duda, A., Penczek, S., <i>Macromolecules</i> , 2000 , 33, 1964–1971.
Complexos de Cu, Zn, Co e Ni e base de Schiff	Sun e colaboradores	Sun, J., Shi, W., Chen, C., Liang, C., <i>J. Appl. Polym. Sci.</i> , 2002 , 86, 3312–3315.
Diisopropilamida de lítio (LDA)	Luximon e colaboradores	Luximon, A. B., Jhurry, D., Spassky, N., Pensec, S., <i>Polymer</i> , 2001 , 42, 9651–9656.
Cloreto de lítio	Xie e colaboradores	Xie, W., Chen, D., Fan, X., Wang, P. G., Cheng, R., <i>J.</i>

		<i>Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.</i> , 1999 , <i>37</i> , 3486–3491.
Bis(2,2-dimetil-3,5-heptanodionato-O,O') de zinco	Nijenhuis e colaboradores	Nijenhuis, A. J., Grijpma, D. W., Pennings, A. J., <i>Polym. Bull.</i> , 1991 , <i>26(1)</i> , 71–77.
Organotrítio complexos	Yang e colaboradores	Yang, Y., Li, S., Cui, D., Chen, X., Jing, X., <i>Organometallics</i> , 2007 , <i>26</i> , 671–678.

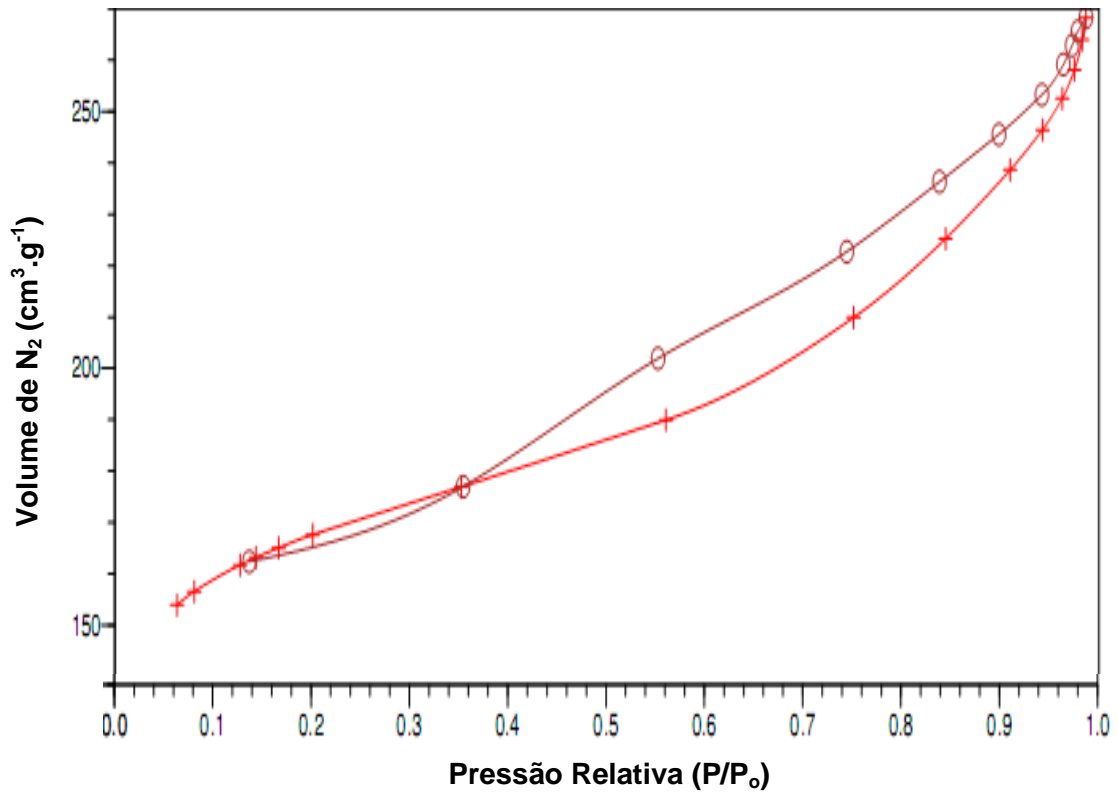
Anexo II



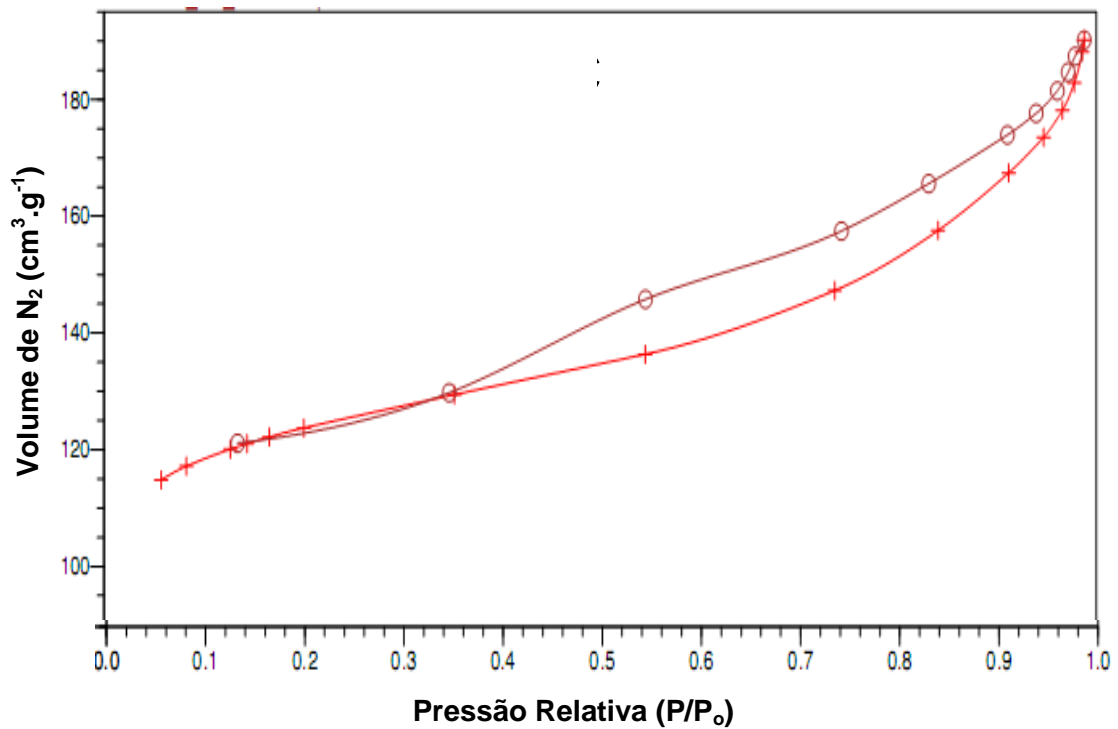
Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 20% de H₃PW/C calcinado a 200 °C.



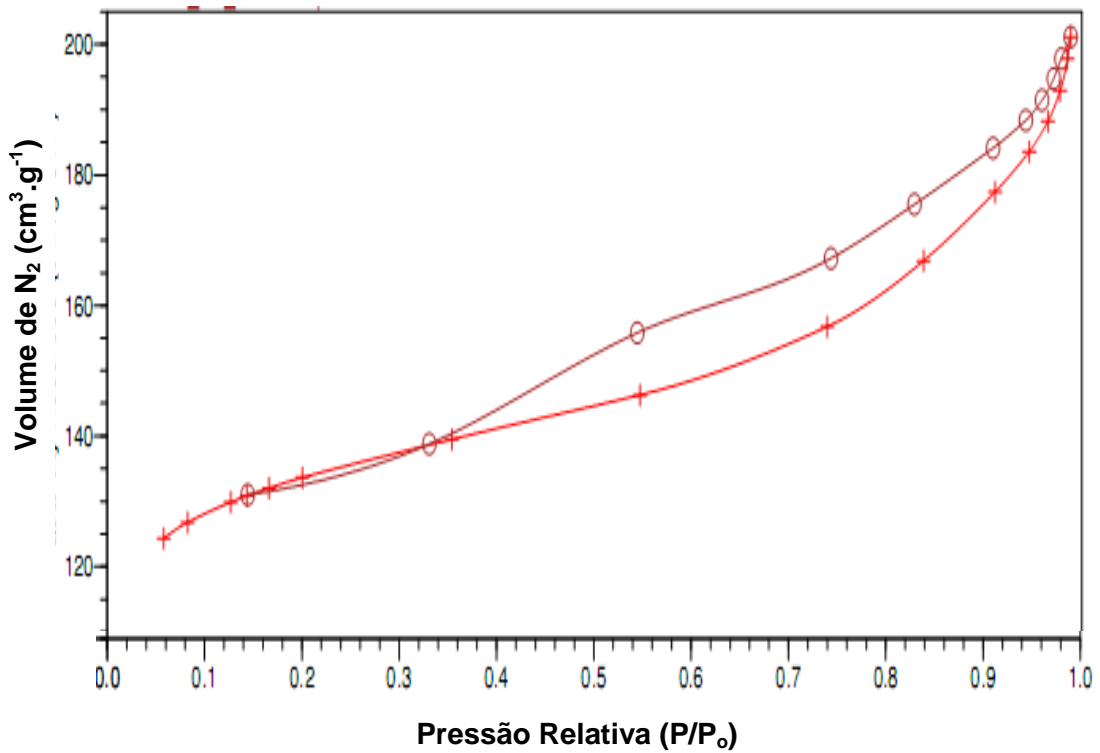
Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 20% de H₃PW/C calcinado a 300 °C.



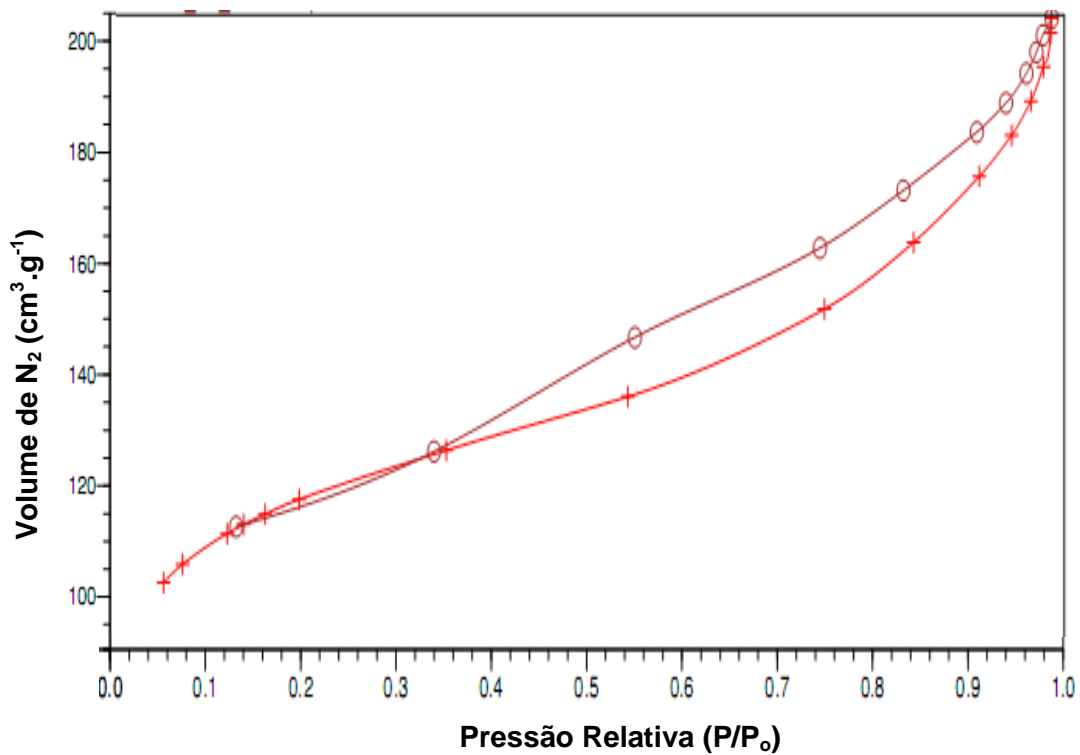
Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 20% de H₃PW/C calcinado a 400 °C.



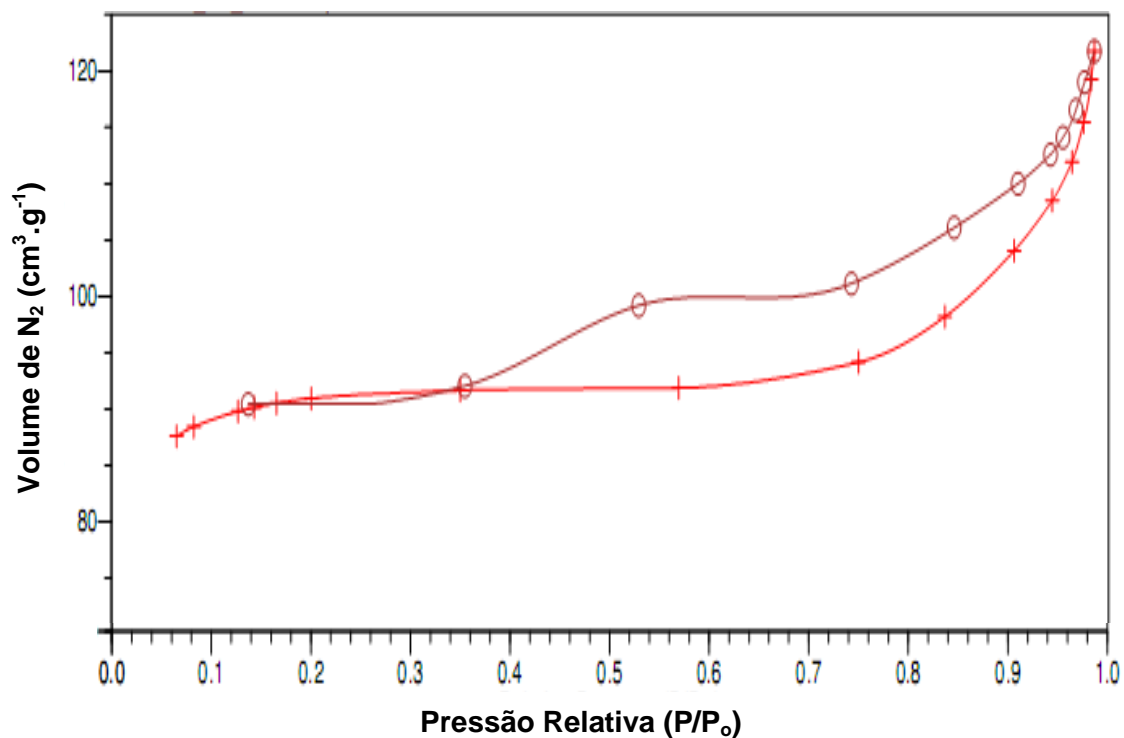
Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 30% de H₃PW/C calcinado a 200 °C.



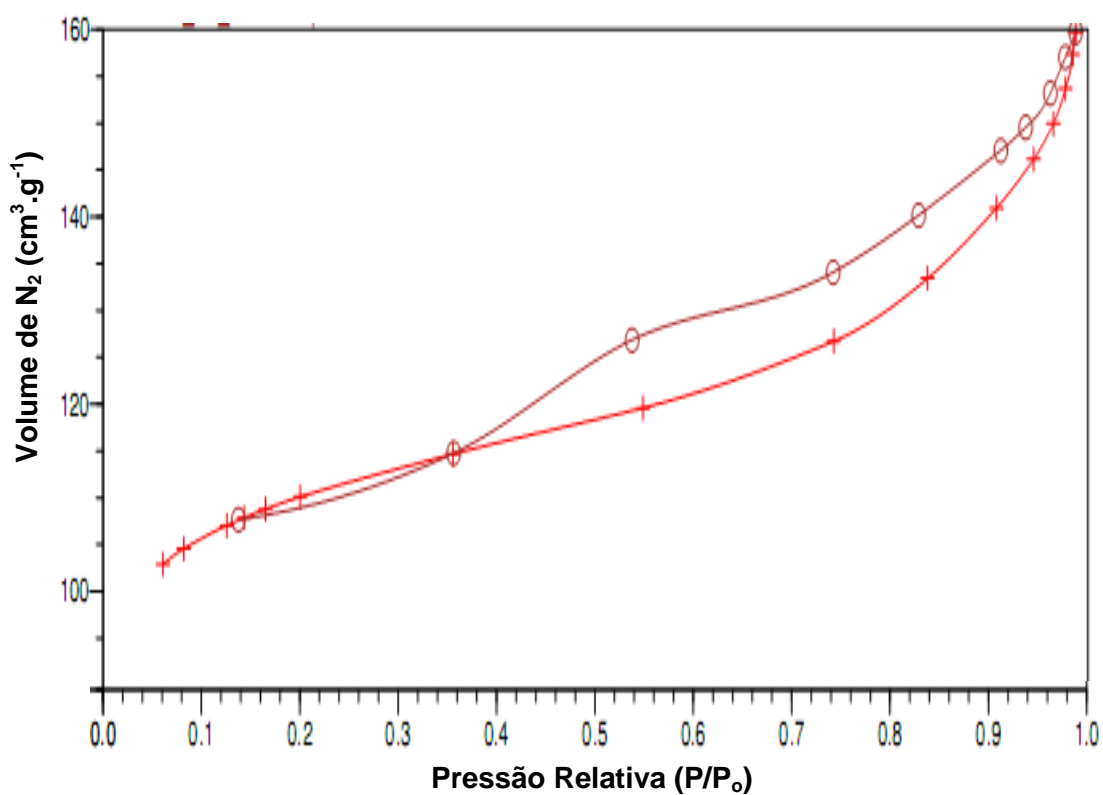
Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 30% de H₃PW/C calcinado a 300 °C.



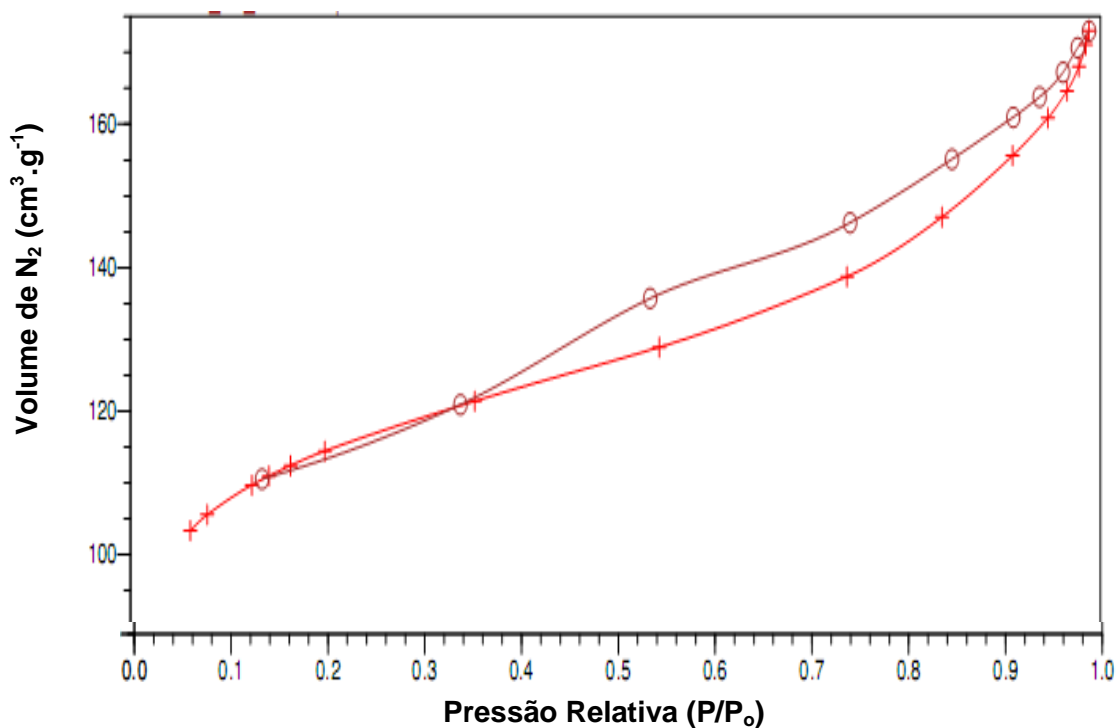
Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 30% de H₃PW/C calcinado a 400 °C.



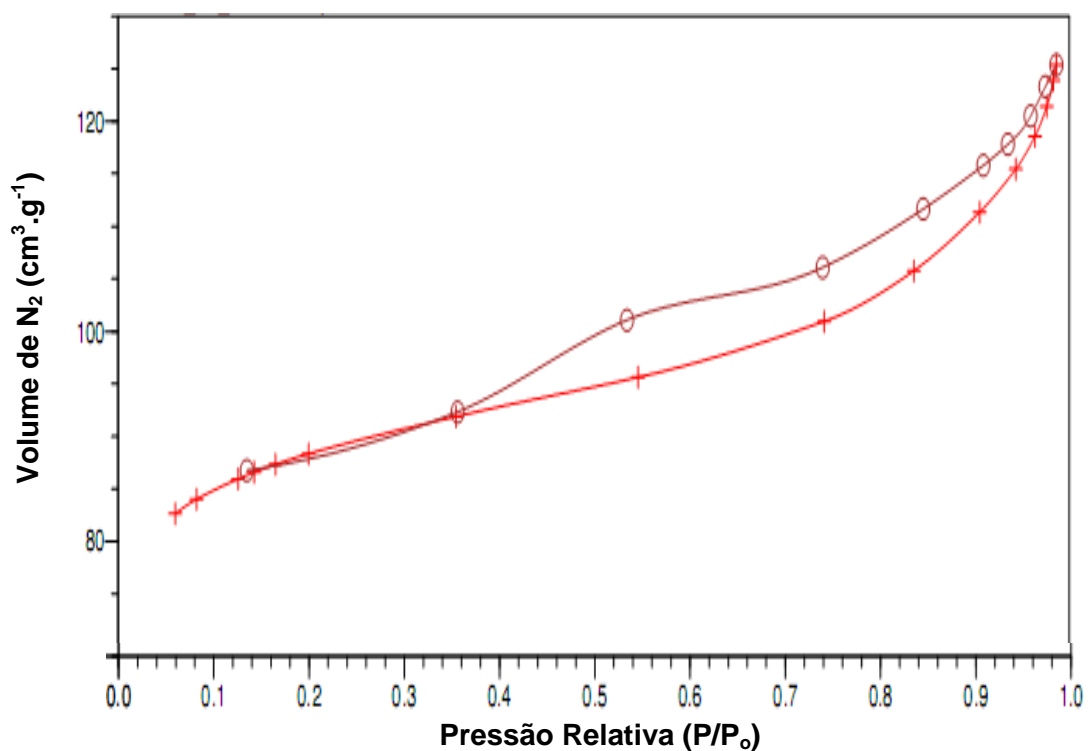
Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 40% de H₃PW/C calcinado a 200 °C.



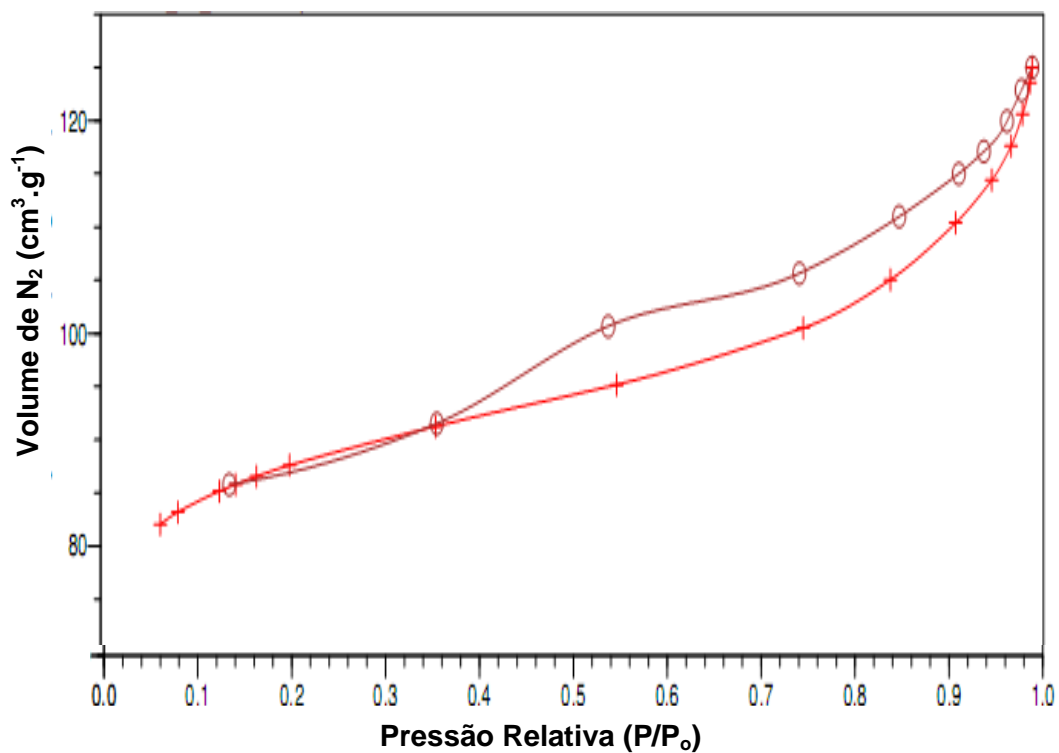
Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 40% de H₃PW/C calcinado a 300 °C.



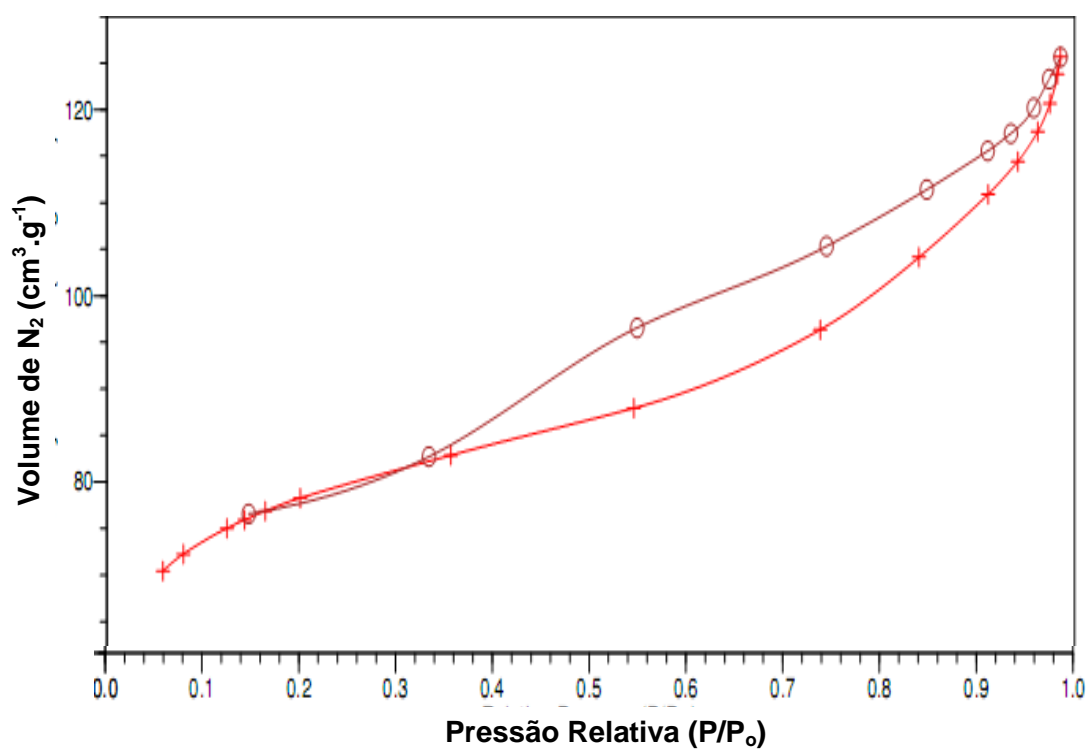
Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 40% de H₃PW/C calcinado a 400 °C.



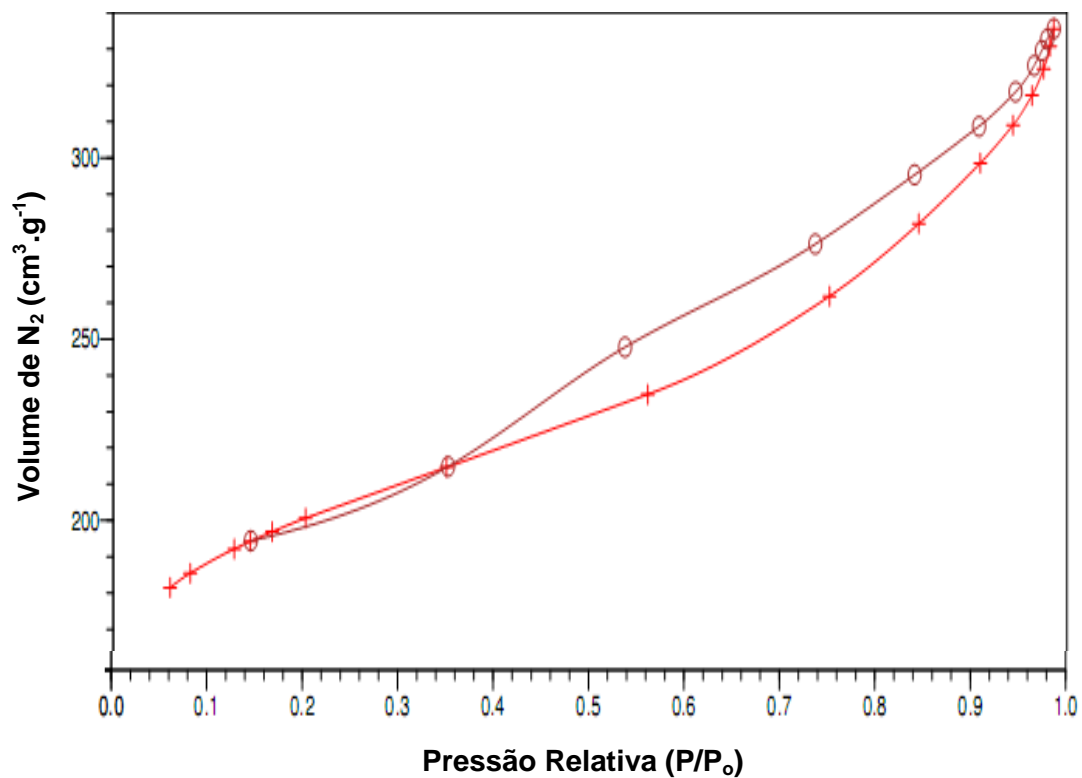
Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 50% de H₃PW/C calcinado a 200 °C.



Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 50% de H₃PW/C calcinado a 300 °C.



Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 50% de H₃PW/C calcinado a 400 °C.



Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador carbono ativado puro sem tratamento térmico.

Anexo III

Armatas e colaboradores desenvolveram a equação de BET a fim de estimar os valores de C e do volume da monocamada adsorvida em diferentes materiais considerando todo o intervalo $0 < (P/P_o) < 1$, usando o tratamento do tipo Scatchard. O método consiste em rearranjar a tradicional equação de BET:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_o}\right)}{\left[1 + (C - 1)\left(\frac{P}{P_o}\right)\left[1 - \left(\frac{P}{P_o}\right)\right]\right]}$$

(Eq. i)

na forma,

$$V[1 - (P/P_o)] / ((P/P_o)) = CV_m - (C - 1)V[1 - (P/P_o)]$$

(Eq. ii)

onde V é a quantidade de nitrogênio adsorvido na superfície do sólido, (P/P_o) é a pressão relativa, C é a constante relacionada ao calor de adsorção e V_m é o volume da monocamada. Com isso, é possível fazer um gráfico de $V [1 - (P/P_o)] / (P/P_o)$ versus $V [1 - (P/P_o)]$, o qual fornecerá informações sobre o valor de C (inclinação da reta) e sobre o valor da monocamada, independentemente um do outro. O ponto de maior inclinação da curva, conhecido como *l-point*, projeta no eixo horizontal (eixo x), $V [1 - P/P_o]$, exatamente o valor da monocamada, V_m . Portanto, nesse ponto:

$$V [1 - (P/P_o)] = V_m \quad \text{(Eq. iii)}$$

• **Cálculo da densidade de Keggin:**

$$\text{Densidade de Keggin} = \frac{(\%H_3PW/100) \times 6.02 \cdot 10^5}{BET_{cat} \times 2880}$$

• **Cálculo de cobertura**

$$\text{Cobertura} = \frac{\%H_3PW \times 6.02 \cdot 10^{23} \times 1.13 \cdot 10^{18}}{BET_{carbono} \times 2880 \times \%C}$$