



UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE POLI(L-ÁCIDO LÁTICO) POR PROCESSO DE
POLICONDENSAÇÃO DIRETA ASSISTIDA POR COMPLEXOS DE METAIS**

Pedro Guilherme Feitoza Melo

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

2023

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DE POLI(L-ÁCIDO LÁTICO) POR PROCESSO DE
POLICONDENSAÇÃO DIRETA ASSISTIDA POR COMPLEXOS DE METAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito à obtenção do título de Mestre.

Pedro Guilherme Feitoza Melo

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF
2023

RESUMO

O poli(ácido láctico) é um material que vem sendo bastante estudado por utilizar matéria-prima renovável, ser biodegradável e ter propriedades similares aos polímeros baseados em matéria prima fóssil, podendo assim substituí-los em diversos tipos de aplicações. O presente trabalho sintetizou o poli(l-ácido láctico) a partir de um processo de policondensação direta do ácido láctico, avaliando os produtos obtidos no processo com a utilização de catalisadores organometálicos. As análises dos polímeros obtidos foram feitas através do índice de acidez, espectroscopia de infravermelho, viscosidade, termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) e os resultados obtidos evidenciaram que houve o processo de poliesterificação dos monômeros.

Palavras-chave: Ácido láctico; Poliesterificação, Poli(ácido láctico); Policondensação Direta; Catálise Organometálica.

ABSTRACT

Poly(lactic acid) is a material that has been extensively studied because it uses renewable raw materials, is biodegradable and has similar properties to polymers based on fossil raw materials, thus being able to replace them in various types of applications. The present work synthesized poly(L-lactic acid) from a process of direct polycondensation of lactic acid, evaluating the products obtained in the process with the use of organometallic catalysts. The analyzes of the obtained polymers were made through the acid index, infrared spectroscopy, viscosity, thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) and the obtained results showed that there was a process of polyesterification of the monomers.

Keywords: Lactic acid; Polyesterification, Poly(lactic acid); Direct Polycondensation; Organometallic catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção mundial e europeia de plásticos desde 1950 em milhares de toneladas métricas (Adaptado). ^[3]	1
Figura 2. Representação da molécula de polipropileno a partir do monômero propeno. ^[18]	4
Figura 3. Síntese do Poli(tereftalato de Etileno) – PET – via polimerização do etileno glicol e ácido tereftálico. ^[6]	6
Figura 4. Reação de síntese do poliuretano (Adaptado). ^[18]	6
Figura 5. Evolução do crescimento da cadeia polimérica com o tempo de reação através do mecanismo de polimerização por etapas (Adaptado). ^[20]	7
Figura 6. Mecanismo proposto para as reações de esterificação e poliesterificação. ^[19]	8
Figura 7. Mecanismo proposto para as reações de esterificação e poliesterificação tendo como catalisador um composto organometálico de estanho. ^[26]	9
Figura 8. Exemplificação de sistema típico utilizado para reação de policondensação; a: reator; b: Dean-Stark trap; c: condensador; d: termômetro/controlador de temperatura; e: haste de agitação; f: motor da agitação. ^[20]	10
Figura 9. Enantiômeros da molécula de ácido láctico. ^[10]	11
Figura 10. Número de publicações sobre poli(ácido láctico) de 2002 a 2022. (Data base do SciFinder – “polylactic acid”).....	12
Figura 11. Formas estereoquímicas do ácido láctico e poli(ácido láctico). PLLA, poli(L-ácido láctico); PDLLA, poli(D-, L-ácido láctico); PDLA, poli(D-ácido láctico). ^[33]	13
Figura 12. Rotas de síntese do poli(ácido láctico) a partir do ácido láctico. ^[33]	14
Figura 13. Octoato de Estanho. ^[40]	16
Figura 14. Equipamento utilizado para policondensação do ácido láctico. 1-Chapa de aquecimento com Termopar; 2-Banho de óleo; 3-Balão de 500 ml com 5 bocas; 4-Trap Dean-Stark; 5-Condensador; 6-Agitação mecânica; 7-Fluxo de gás nitrogênio.	20
Figura 15. Volume de água retirada durante o tempo de reação de policondensação direta do ácido l-láctico para cada catalisador.	23
Figura 16. Espectro de infravermelho dos polímeros obtidos com cada catalisador.	25
Figura 17. Banda referente à carbonila ($1750-1720\text{ cm}^{-1}$) presente nos produtos analisados; linha tracejada escura referente aos polímeros obtidos (1730 cm^{-1}); linha tracejada clara referente ao ácido l-láctico (1720 cm^{-1}).....	26
Figura 18. Gráfico de DSC dos produtos obtidos.	27
Figura 19. Análise termogravimétrica (TGA) dos produtos obtidos e do reagente utilizado.....	28
Figura 20. Perda de água e temperatura média de degradação obtidos pela análise termogravimétrica dos produtos e do reagente utilizado.	29
Figura 21. Reagente utilizado e produtos obtidos no processo de policondensação direta do ácido l-láctico comercial.	31

Figura 22. Retirada de água durante o processo de polimerização do AL Glicerol.	32
Figura 23. Espectro de infravermelho do AL Glicerol e PLA Glicerol.	33
Figura 24. Análise termogravimétrica do reagente e produto obtido na polimerização do ácido lático obtido na fermentação do glicerol.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos polímeros quanto a alguns dos diferentes tipos de critério (Adaptado). ^[16]	5
Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos processos de síntese do poli(ácido láctico). ^[32]	15
Tabela 3. Solventes e reagentes utilizados na síntese e caracterização dos polímeros.	18
Tabela 4. Catalisadores utilizados no processo de policondensação do ácido láctico.....	18
Tabela 5. Catalisadores utilizados em cada reação.....	21
Tabela 6. Viscosidade cinemática em 25 °C e índice de acidez do reagente e produtos obtidos em cada reação.....	24
Tabela 7. Temperaturas média de transição vítrea (Tg) e cristalização (Tc) dos produtos obtidos.	28
Tabela 8. Temperatura média de degradação para o reagente e produto utilizando o ácido láctico do glicerol.	35

LISTA DE ABREVIATÖES

AL – Ácido Láático
AOCS – *America Oil Chemists Society*
ASTM – *American Society for Testing Materials*
ATR – Refletância Total Atenuada
DBTO – Óxido de Dibutilestanho
DBTDL - Dilaurato de dibutilestanho
DP – Grau de Polimerização
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura
FTIR – Infravermelho Acoplado com Transformada de Fourier
GPC – Cromatografia de Permeação em Gel
IA – Índice de Acidez
KOH – Hidróxido de Potássio
LMC – Laboratório de Materiais e Combustíveis
MBTO - Óxido hidróxido de butilestanho
MeOH – Metanol
PDLA – Poli(D-ácido láático)
PDLLA – Poli(D-,L-ácido láático)
PET – Polietileno Tereftalato
PLA – Poli(ácido láático)
PLLA – Poli(L-ácido láático)
PMMA – Polimetilmetacrilato
PP - Polipropileno
PS – Poliestireno
Rcn-Sn – Ricinoleato de Estanho(II)
Rcn-Ni – Ricinoleato de Níquel(II)
ROP – Polimerização por Abertura do Anel
SnOct – Octoato de Estanho
TGA – Análise Termogravimetria
THF - Tetrahidrofurano
UnB – Universidade de Brasília

Sumário

RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE ABREVIÇÕES	VIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Polímeros	4
3.2 Poliesterificação	6
3.3 Ácido Lático	10
3.4 Poli(ácido lático) – PLA	11
3.5 Catalisadores	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1 Reagentes	18
4.2 Síntese dos polímeros	19
4.2.1 Síntese do polímero com ácido lático comercial	20
4.2.2 Síntese do polímero com ácido lático obtido na fermentação do glicerol	21
4.3 Caracterização dos polímeros	21
4.3.1 Índice de Acidez (IA)	21
4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	22
4.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	22
4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	22
4.3.5 Viscosidade	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 Volume de água retirada durante a reação	23
5.2 Índice de acidez	24
5.3 Viscosidade	24
5.4 Infravermelho	25
5.5 Calorimetria Diferencial de Varredura	26
5.6 Análise Termogravimétrica	28
5.7 Aspecto do Produto Final	30

5.8 PLA Glicerol	31
5.8.1 Retirada de água durante o processo	32
5.8.2 Infravermelho	32
5.8.3 Análise Termogravimétrica	33
6. CONCLUSÃO	36
7. PERSPECTIVAS	37
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

O ser humano tem se beneficiado do uso de materiais poliméricos desde a antiguidade, primeiramente através do uso de borracha natural e resinas, até o desenvolvimento tecnológico que permitiu a síntese de materiais mais modernos a partir do século XIX. Já no século XX, foram desenvolvidos processos de polimerização que permitiram a síntese de compostos mais complexos, com características específicas, como os polímeros plásticos produzidos, principalmente, a partir de matéria-prima não renovável derivada do petróleo.^[1,2] Desde então, a busca pelo aperfeiçoamento dos processos de obtenção e das características dos materiais poliméricos colabora para o crescimento da indústria de materiais e obtenção de produtos mais sofisticados em larga escala.

Os polímeros possuem uma grande versatilidade, podendo ser utilizados em uma ampla variedade de temperaturas, além de apresentar propriedades únicas, como elevada resistência mecânica, resistência à produtos químicos e luz.^[1] São materiais leves, porém apresentam dureza e resistência que variam dependendo das características do material sintetizado, tornando-os excelentes materiais para diversos tipos de aplicação. Essa versatilidade proporcionou um enorme crescimento na produção mundial de plásticos ao longo dos anos, como representado na Figura 1.

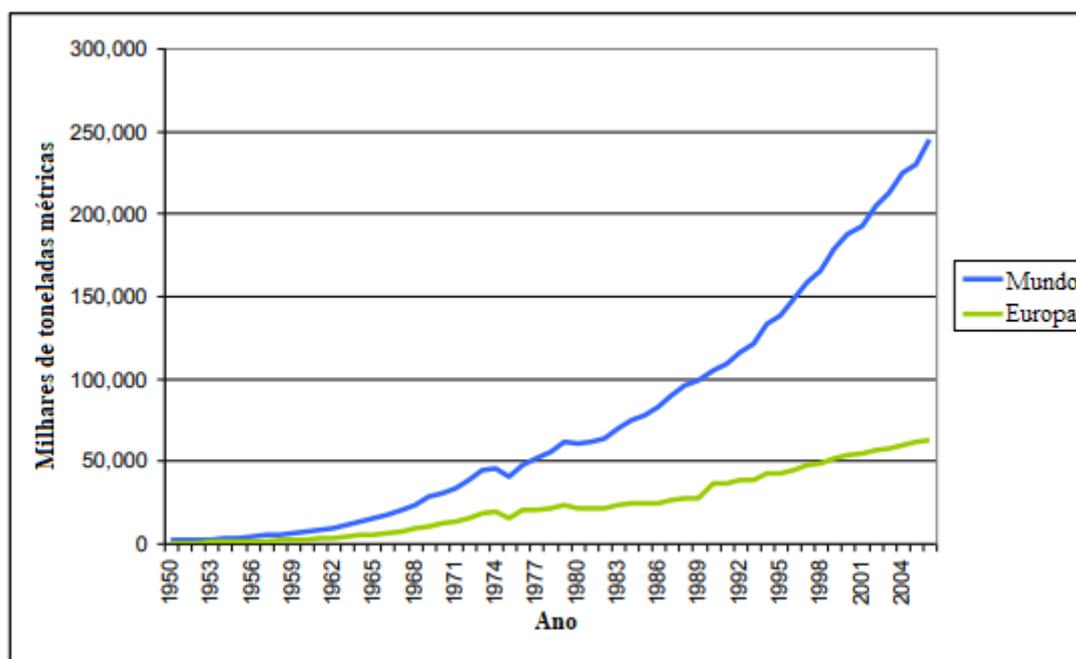


Figura 1. Produção mundial e europeia de plásticos desde 1950 em milhares de toneladas métricas (Adaptado).^[3]

Entretanto, a produção e consumo de produtos plásticos vem se tornando uma grande preocupação mundial devido à demasiada geração de resíduos que são descartados de maneira inadequada e se acumulam nos aterros sanitários

e no meio ambiente, gerando problemas ambientais substanciais.^[4] Os oceanos se tornaram um grande depósito para todos os tipos de materiais, sendo que os plásticos contribuem de maneira significativa para esse problema de poluição. Embora apenas 10% do resíduo sólido produzido mundialmente seja plástico, cerca de 80% dos resíduos que se acumulam nas costas e praias, bem como no fundo e superfície dos oceanos é de plástico. Os problemas ambientais e de saúde associados à poluição com esse material são amplamente reconhecidos mundialmente e decorrem principalmente por se tratar de um material com elevada resistência à degradação, podendo demorar de dezenas a centenas de anos para se decompor.^[5,6]

Buscando uma maneira de minimizar os impactos ambientais provocados pelo descarte inadequado de materiais não-biodegradáveis produzidos de fontes não renováveis, pesquisadores e indústrias vêm investindo no desenvolvimento de pesquisas relacionadas à produção de polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis com características similares aos polímeros derivados do petróleo.^[7-9] Polímeros naturais, biopolímeros e polímeros sintéticos baseados em recursos renováveis são a base do portfólio de plásticos ecoeficientes e sustentáveis. Estes materiais biosustentáveis vão gradualmente substituir a utilização de polímeros à base de petróleo, à medida que se tornam competitivos em termos de custo e desempenho.^[10]

Dentre esses materiais, pode-se destacar o poliácido láctico (PLA) como um material bastante promissor que além de ser biodegradável e reciclável. Alguns tipos de PLA são produzidos industrialmente e podem ser aplicados nas indústrias de embalagens, têxteis, de biomateriais, entre outras.^[11-13]

O PLA é produzido a partir da polimerização do ácido láctico, um material renovável que é obtido principalmente através da fermentação de fontes de carbono. Estudos recentes têm avaliado a produção de ácido láctico através da fermentação de fontes alternativas de carbono, a partir da modificação de microrganismos. Entre esses estudos se destaca o de (MELO *et al.*, 2020) que avalia a produção de ácido láctico utilizando cepas de *Komagataella phaffii*, tendo o glicerol como substrato. A utilização de fontes alternativas de carbono é um excelente método de aproveitamento de coprodutos, como é o caso do glicerol na indústria de biodiesel, tornando-o um produto de maior valor agregado, além de contribuir para uma menor geração de resíduos.^[14,15]

No presente trabalho, foi estudado a síntese do poli(L-ácido láctico) a partir de um processo, mais simples e barato que os utilizados atualmente, de policondensação direta do ácido láctico comercial, avaliando os produtos obtidos no processo com a utilização de catalisadores comerciais de estanho, já utilizados industrialmente em reações de esterificação, e complexos de estanho e níquel produzidos a partir do ligante ricinoleato, sintetizados pelo grupo de pesquisa. Sendo o melhor processo aplicado, posteriormente, ao ácido láctico obtido através da fermentação do glicerol bruto para comparação dos resultados. Os polímeros sintetizados serão avaliados e comparados através da Viscosidade Cinemática, Índice de Acidez (IA), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o uso de catalisadores tipo ácido de Lewis na policondensação direta do ácido láctico.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o poli(l-ácido láctico) através do processo de policondensação direta do ácido láctico.
- Comparar o desempenho dos catalisadores do tipo complexos de íons de metais com o ligante ricinoleato e os catalisadores comerciais para o processo proposto.
- Sintetizar o poli(l-ácido láctico) a partir do ácido láctico obtido da fermentação de glicerol bruto.
- Caracterizar os polímeros obtidos e avaliar sua aplicabilidade com os materiais já produzidos industrialmente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas formadas a partir da repetição de diversas moléculas menores, conhecidas como “monômeros”. Estes são caracterizados por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares.^[16] O prefixo *poli* significa muitos e *mero* significa partes, desta forma, pode-se entender como monômero a estrutura de um único *mero* que se repete ao longo da cadeia de um polímero, o qual possui uma molécula de tamanho elevado composto da repetição de centenas, milhares ou ainda mais moléculas de monômero.^[17] O número de *meros* da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização (DP, sigla do termo em inglês *degree of polymerization*). De maneira geral, a maioria das moléculas poliméricas tem pesos moleculares muito elevados, portanto, a sua descrição através da fórmula molecular é inviável, sendo a molécula de polímero representada como mostra a Figura 2, onde “*n*” simboliza o grau de polimerização.

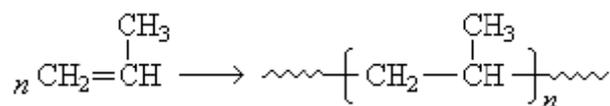


Figura 2. Representação da molécula de polipropileno a partir do monômero propeno.^[18]

Em sua maioria, os polímeros sintetizados industrialmente têm peso molecular entre 10^4 e 10^6 . Os polímeros de baixo peso molecular, na ordem de 10^3 , são denominados oligômeros (“*oligo*”, proveniente do grego, significa poucos ou alguns) e, ao contrário dos polímeros que geralmente são sólidos, estes são produtos viscosos.

Os polímeros podem ser classificados de diversas formas, desde o seu modo de obtenção e preparo até pelas características próprias do polímero, como sua estrutura, número de monômeros, estereoquímica dos grupos funcionais e suas propriedades mecânicas. Com relação ao método de preparação dos polímeros, duas classificações são bastante utilizadas. A primeira, utilizada por W. H. Carothers é baseada na estrutura dos polímeros, e os divide entre polímeros de condensação e adição; a segunda, elaborada por J. P. Flory, classifica os polímeros em polímeros de etapa ou cadeia, baseando-se no mecanismo de polimerização.^[16,17] Os termos condensação e etapa, assim como adição e cadeia são usualmente empregados como sinônimos, sendo utilizados para descrever reações do mesmo tipo. A Tabela 1 descreve os vários tipos de classificação dos polímeros acerca dos diferentes critérios utilizados.

Tabela 1. Classificação dos polímeros quanto a alguns dos diferentes tipos de critério (Adaptado).^[16]

Classificação dos Polímeros	
Critério	Classificação
<i>Ocorrência/Origem</i>	– Natural – Sintético
<i>Linearidade da cadeia polimérica</i>	– Linear – Ramificada – Reticulada
<i>Encadeamento da cadeia polimérica</i>	– Cabeça-cauda – Cabeça-cabeça ou Cauda-cauda – Misto
<i>Taticidade da cadeia polimérica</i>	– Isotático – Sindiotático – Atático
<i>Estrutura química da cadeia polimérica</i>	– Poli-hidrocarboneto – Poliamida – Poliéster – Outros
<i>Fusibilidade</i>	– Termorrígido – Termoplástico
<i>Método de preparação do polímero</i>	– Polímero de adição – Polímero de condensação
<i>Comportamento mecânico</i>	– Plásticos – Fibras – Elastômeros
<i>Variedade de monômeros</i>	– Homopolímero – Copolímero

Os polímeros de adição ou cadeia são formados através de reações onde há primeiramente a formação de espécies reativas, como radicais, cátions ou ânions, pela ação de um iniciador. A polimerização ocorre com a propagação das espécies reativas por meio de sucessivas adições de moléculas de monômero. Desta maneira, os polímeros atingem uma elevada massa molecular já no início da polimerização, enquanto na polimerização por etapas ou condensação, há a formação de cadeias de distintos tamanhos, as quais podem ainda reagir entre si formando novas cadeias e, portanto, a massa molecular do polímero formado é dependente do tempo de reação.^[16-18]

Para Carothers, os polímeros de condensação são aqueles formados a partir de monômeros multifuncionais por meio de reações orgânicas de condensação com a eliminação de moléculas pequenas como a água^[17]. Um exemplo de polímero de condensação é o poliéster formado pela reação de um glicol com um diácido com a eliminação de água, como mostra a Figura 3.

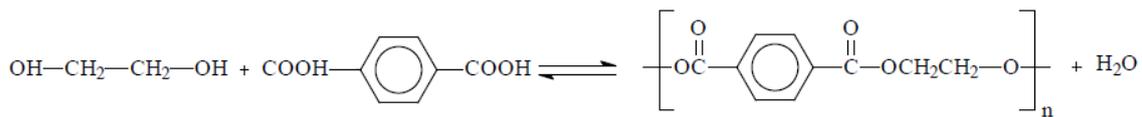


Figura 3. Síntese do Poli(tereftalato de Etileno) – PET – via polimerização do etileno glicol e ácido tereftálico.^[6]

Entretanto, com o avanço dos estudos de polimerização, esta definição de polímero de condensação se mostrou inadequada, visto que no caso dos poliuretanos, que são formados pela reação entre dióis e diisocianatos sem que haja a eliminação de alguma molécula pequena como representado na figura 4.^[16-18] A fim de se evitar a classificação incorreta de poliuretanos e outros polímeros como polímeros de adição, os polímeros de condensação passaram a ser definidos como aqueles que suas unidades de repetição são ligadas entre si por meio de grupos funcionais, tais como ésteres, amidas, uretanos, entre outros.



Figura 4. Reação de síntese do poliuretano (Adaptado).^[18]

Para que um monômero possa reagir de modo a produzir um material polimérico de condensação, é essencial que em sua estrutura apresente funcionalidade maior ou igual a 2, ou seja, é necessário que haja ao menos dois grupos funcionais, em cada monômero, susceptíveis a permitir a ligação entre as unidades de repetição. Havendo funcionalidade exatamente igual a 2, o polímero produzido apresentará estrutura linear, ramificada ou não, dependendo do(s) monômero(s) utilizado(s), e comportamento termoplástico; e caso a funcionalidade da molécula monomérica seja igual ou maior que 3, o polímero apresentará estrutura reticulada e comportamento termorrígido.^[16]

3.2 Poliesterificação

O processo de policondensação é também conhecido como polimerização por etapas pois se refere ao mecanismo de polimerização, onde a massa molecular do polímero obtido aumenta de maneira lenta, por etapas, ao modo que o tempo de reação aumenta.

Em um processo de poliesterificação, como ilustrado na Figura 3, a formação do polímero se inicia pela reação entre uma molécula de diol e uma molécula de diácido, formando o éster que será a unidade de repetição do polímero ou, neste caso, poliéster.^[19,20] Após a reação inicial entre os dois monômeros, forma-se uma molécula com duas unidades monoméricas, conhecida como dímero, que em seguida pode reagir com outra molécula de monômero ou oligômero (dímero, trímero, tetrâmero, etc) formando assim uma molécula com três ou mais unidades monoméricas até que se atinja uma elevada

conversão e, conseqüentemente, um polímero com elevada massa molecular, como representado na Figura 5.

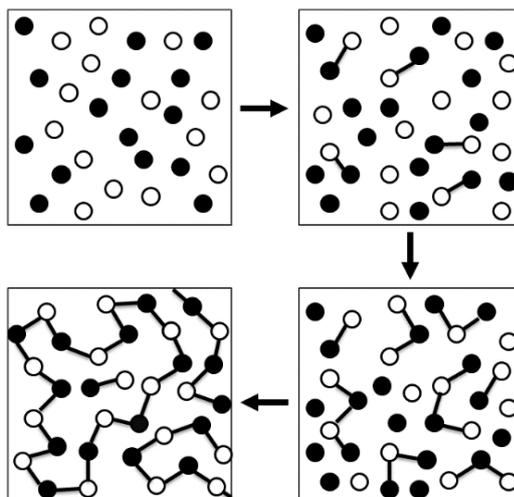


Figura 5. Evolução do crescimento da cadeia polimérica com o tempo de reação através do mecanismo de polimerização por etapas (Adaptado).^[20]

O processo de propagação só é cessado quando a temperatura é reduzida, ou a cadeia polimérica reage com uma molécula monofuncional, como um monoácido ou monoálcool – conhecidos como grupos “terminadores de cadeia” – que tornam a ponta da cadeia incapaz de prosseguir com o processo de polimerização.

Poliésteres têm sido amplamente utilizados como materiais poliméricos, com aplicações como garrafas para refrigerantes e água, até fibras para a indústria têxtil. Dentre os principais poliésteres produzidos atualmente, pode-se destacar o PET, que é um polímero termoplástico semicristalino, caracterizado por possuir elevada resistência mecânica e baixa permeabilidade por gases. Apesar da principal aplicação do PET ser a indústria têxtil, uma grande quantidade desse material é consumida na fabricação de fitas eletrônicas e embalagens para a indústria alimentícia.^[21-23]

As reações de policondensação podem ser vistas como reações orgânicas entre os grupos terminais, deste modo, pode-se analisar a reação de poliesterificação como várias reações sucessivas de esterificação ou transesterificação (quando um dos monômeros é um éster). A síntese de poliésteres pode ser visualizada como uma reação de substituição nucleofílica, com o oxigênio presente no álcool atuando como nucleófilo e atacando o sítio eletrofílico da carbonila presente no ácido, tendo seu mecanismo representado na Figura 6.^[19]

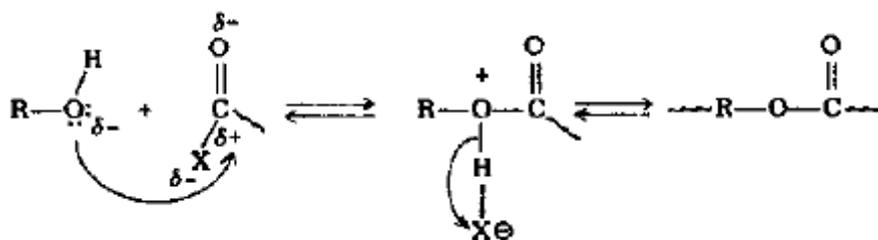


Figura 6. Mecanismo proposto para as reações de esterificação e poliesterificação.^[19]

Embora estas reações possam ser auto catalisadas pela presença do grupo ácido, a reação sem catalisador é bastante lenta, tornando-se necessária a adição de um catalisador para acelerar o processo reacional e obter-se um alto grau de polimerização.^[20] Assim, são bastante utilizados catalisadores ácidos para a reação de poliesterificação, por tornarem a carbonila do grupo ácido carboxílico mais suscetível ao ataque do álcool. Além de catalisadores ácidos de Bronsted-Lowry, outras espécies ácidas como os complexos organometálicos com sítios ácidos de Lewis vêm sendo utilizados na catálise de reações de poliesterificação. Estes catalisadores têm como grande vantagem a possibilidade de modificação das características do catalisador através da mudança do composto ligante ao átomo metálico, proporcionando um aumento na seletividade do produto, reduzindo a formação de coprodutos indesejados.

Nondek e Málek concluíram, através de estudos da atividade catalítica para a reação de ácido isoftálico com etileno glicol, que a atividade catalítica dos íons metálicos decresce na ordem $\text{Sn}^{2+} > \text{Ti}^{4+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$.^[24] Os complexos de estanho vêm sendo bastante aplicados às reações de poliesterificação. Estudos avaliaram a utilização de novos catalisadores de estanho bivalentes para a reação de poliesterificação envolvendo ácido teraftálico e polióis, onde tais catalisadores apresentaram elevada atividade catalítica, similar à de catalisadores comerciais.^[22,25] O mecanismo da reação de esterificação utilizando um composto bivalente de estanho é demonstrado na Figura 7, onde o metal de transição recebe densidade eletrônica do grupo carbonila presente no ácido carboxílico, favorecendo assim o ataque do nucleófilo e o rearranjo da molécula formando um grupo éster e liberando uma molécula de água.

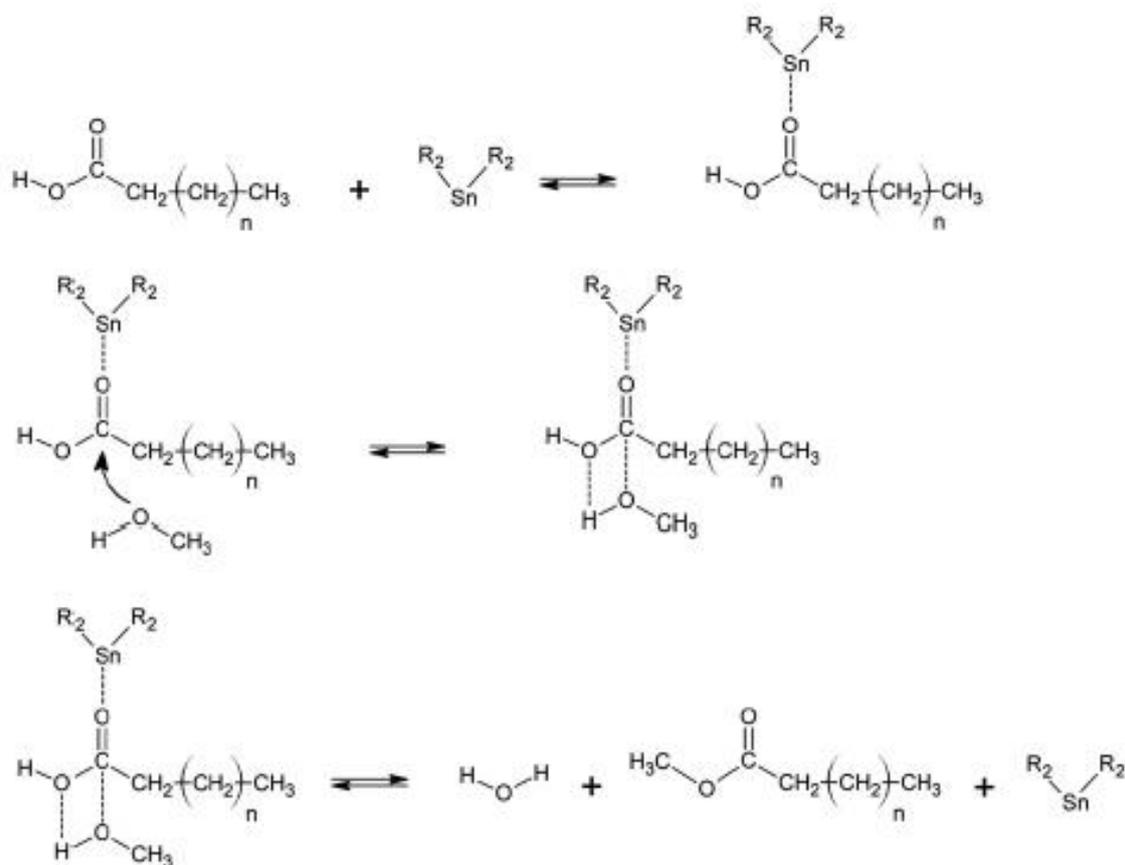


Figura 7. Mecanismo proposto para as reações de esterificação e poliesterificação tendo como catalisador um composto organometálico de estanho.^[26]

As reações de poliesterificação são normalmente realizadas em temperaturas na faixa de 150 a 250 °C. Temperaturas mais altas tendem a promover o aumento na velocidade da reação, bem como a remoção de produtos de baixa massa molar formados no processo de condensação (como a água), o que desloca o equilíbrio reacional de modo a favorecer a formação dos produtos. Contudo, a utilização de temperaturas muito elevadas tem como desvantagens o favorecimento de reações laterais, como a formação de produtos indesejados ou até mesmo a ciclização das cadeias poliméricas.^[20]

Um dos principais desafios nas reações de poliesterificação é a retirada do produto de condensação. Conforme a reação procede, o aumento das cadeias poliméricas faz com que a viscosidade do meio reacional aumente, o que dificulta a remoção de água formada. A fim de contornar tal problema, é necessário a utilização de agitação mecânica para garantir uma melhor transferência de calor no meio reacional e, em muitos casos, utiliza-se uma bomba de vácuo para diminuir a pressão do sistema e facilitar a destilação da água. A Figura 8 mostra um sistema típico utilizado para reações de policondensação.

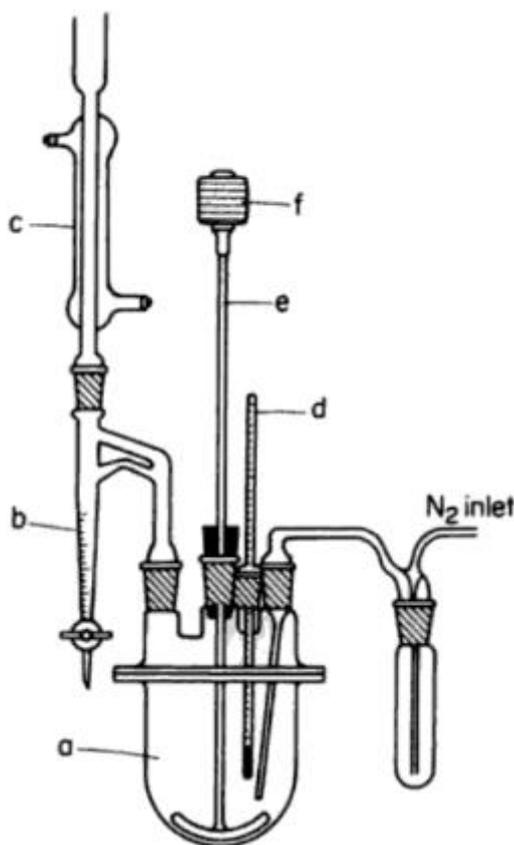


Figura 8. Exemplificação de sistema típico utilizado para reação de policondensação; a: reator; b: Dean-Stark trap; c: condensador; d: termômetro/controlador de temperatura; e: haste de agitação; f: motor da agitação.^[20]

3.3 Ácido Lático

O ácido lático, ácido 2-hidróxipropanóico, é o ácido carboxílico de maior ocorrência na natureza e o mais simples pertencente à família dos α -hidroxiácidos. Foi descoberto em 1780 pelo químico Carl Wilherm Scheele, que isolou o “ácido do leite” do soro de leite azedo, mas somente em 1881 foi produzido comercialmente por Charles E. Avery.^[27]

O ácido lático pode ser obtido através de síntese química ou por meio da fermentação de carboidratos, e por possuir um átomo de carbono quiral, pode ser encontrado em duas formas enantioméricas, como mostra a Figura 9.^[10,27,28] A proporção desses isômeros permite diferentes aplicações para o produto final, o que confere uma elevada importância para a pureza do ácido lático produzido. Desta forma, a exigência de um elevado grau de pureza para aplicações específicas, torna o processo de produção por via fermentativa mais atrativo, uma vez que a síntese química dessa molécula conduz à uma mistura racêmica dos isômeros D- e L-ácido lático.^[27]

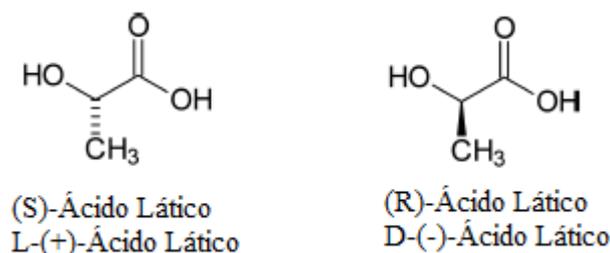


Figura 9. Enantiômeros da molécula de ácido láctico.^[10]

A produção de ácido láctico via fermentação apresenta diversas vantagens quando comparadas com a síntese química, como o baixo custo do substrato, temperatura relativamente baixa, alta pureza, entre outros. Quase todo ácido láctico produzido mundialmente é derivado de processo fermentativo, onde uma fonte de carbono, geralmente carboidratos como o açúcar, é convertido em ácido láctico e outros coprodutos pela ação de microrganismos.^[10,28]

Durante o processo de fermentação, os principais parâmetros considerados são o pH, temperatura e a concentração inicial de substrato e nitrogênio. Esses parâmetros influenciam diretamente no processo e no(s) produto(s) final(is) obtido(s).^[27,28] Embora as condições do processo fermentativo possam favorecer a formação prioritária de ácido láctico, a purificação do ácido láctico produzido é extremamente importante pois o ácido láctico bruto contém diversas impurezas como ácidos, álcool, ésteres, traços de açúcar, entre outros. Estudos mais recentes obtiveram resultados positivos na produção de L-ácido láctico através da fermentação do glicerol bruto, um coproduto da indústria de produção de biodiesel, como fonte única de carbono.^[29,30]

O ácido láctico tem diversos tipos de aplicações, sendo utilizado na indústria de alimentos, farmacêutica, cosmética, médica e de materiais. Nas indústrias de alimentos, farmacêutica e médica, é utilizado principalmente o isômero L-ácido láctico, uma vez que este isômero é capaz de ser assimilado pelo corpo humano.^[28,31] O ácido láctico é usado como acidulante, intensificador de sabor e inibidor de deterioração bacteriana em uma ampla variedade de alimentos processados. Recentemente, a produção de ácido láctico tem despertado bastante interesse como matéria-prima para a produção de poli(ácido láctico), um polímero presente em aplicações médicas e plásticos biodegradáveis, que é visto como um possível substituto, ambientalmente amigável, aos plásticos sintéticos derivados do petróleo.^[27,28,31]

3.4 Poli(ácido láctico) – PLA

Poli(ácido láctico) ou PLA (da sigla em inglês – *Poly(lactic acid)*) é um poliéster alifático, biodegradável e biocompatível, produzido a partir do ácido láctico, uma matéria prima renovável. O PLA é um material que, nos últimos anos, tem atraído bastante atenção por apresentar propriedades mecânicas similares à de polímeros derivados de fontes não renováveis, podendo ser aplicado em diversas áreas da indústria. É um material termoplástico, semicristalino ou

amorfo, com propriedades similares à de plásticos muito utilizados atualmente, como o poliestireno (PS), poli(etileno tereftalato) (PET) e polipropileno (PP). Comparado ao PS, o PLA apresenta alta resistência e tenacidade, além de baixa permeabilidade de gases como o vapor de água e metano.^[4,10,32]

O PLA não pode ser considerado um polímero novo, pois sua síntese foi realizada por Théophile-Jules Pelouze em 1845 e, em 1990, foi produzido pela Cargill Inc. um polímero de alta massa molecular. Embora já exista há vários anos, seu uso era limitado principalmente às aplicações biomédicas, como suturas, implantes e dispositivos de liberação controlada de fármacos, devido ao seu elevado custo e por sua capacidade de bioabsorção. Com os avanços dos estudos e pesquisas, o PLA se tornou um dos principais bioplásticos emergentes no mercado, com um crescente número de pesquisas (como mostra a Figura 10), apresentando excelente disponibilidade e custo atrativo para a indústria, surgindo como um potencial substituto para polímeros provenientes de fontes não renováveis, com potencial de substituição parcial para o PS, PP e PET.^[4,10,12]

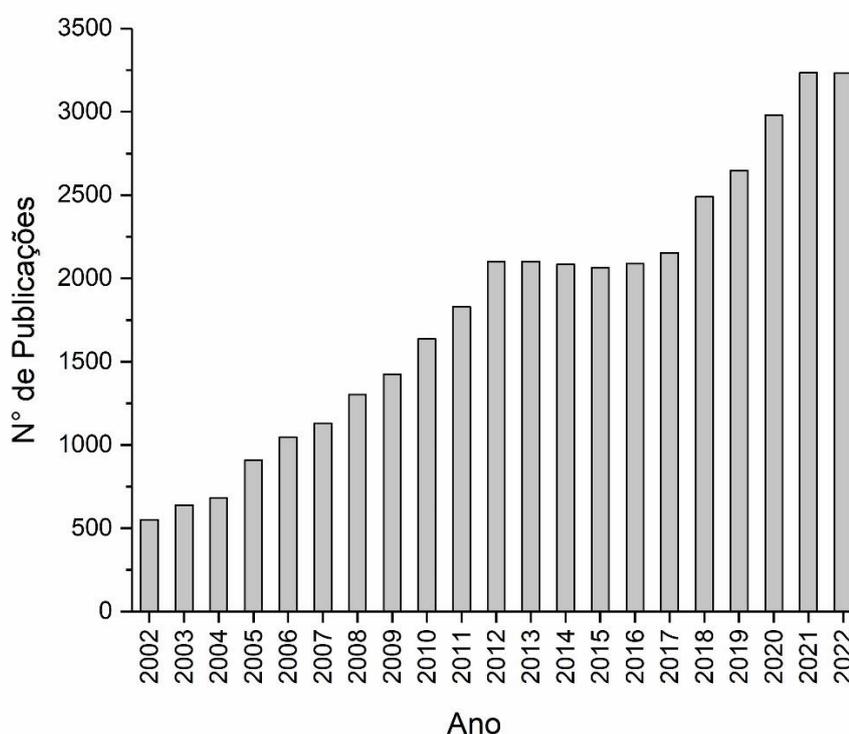


Figura 10. Número de publicações sobre poli(ácido láctico) de 2002 a 2022. (Data base do SciFinder – “polylactic acid”)

Polímeros biodegradáveis são fragmentados em ambientes fisiológicos através da quebra da cadeia macromolecular em cadeias menores e, finalmente, em produtos finais estáveis e simples. Essa degradação pode ocorrer por meio de microrganismos, aeróbicos ou anaeróbicos, processos enzimáticos ou clivagem hidrolítica.^[11] O PLA é degradado por clivagem hidrolítica, com pouco ou nenhum auxílio de enzimas.^[33] Dentro do corpo humano, a cadeia polimérica do PLA pode sofrer cisão, formando oligômeros e, por fim, unidades monoméricas de ácido láctico, em particular o isômero L-ácido láctico, que são reabsorvidas como um intermediário natural no metabolismo.^[10,34]

Devido a possuir dois enantiômeros, D- e L-ácido láctico, podem ser obtidos diferentes polímeros dependendo da mistura de enantiômeros na reação. Polímeros sintetizados com um único enantiômero como matéria prima (PDLA ou PLLA) apresentam uma estrutura mais cristalina devido à sua conformação isotática, já os polímeros obtidos pela mistura racêmica dos enantiômeros do ácido láctico (PDLLA) têm estrutura amorfa como resultado da conformação sindiotática ou atática dos grupos metila na cadeia polimérica.^[34] As diferentes formas estereoquímicas do PLA são mostrados na Figura 11.

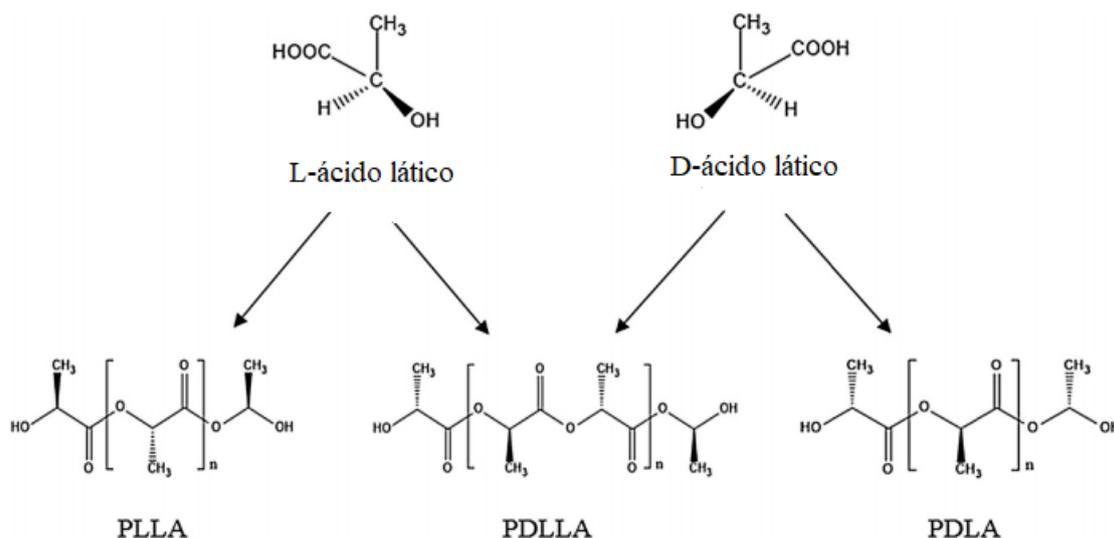


Figura 11. Formas estereoquímicas do ácido láctico e poli(ácido láctico). PLLA, poli(L-ácido láctico); PDLLA, poli(D-, L-ácido láctico); PDLA, poli(D-ácido láctico).^[33]

Além dos homopolímeros, polímeros contendo somente ácido láctico como unidade monomérica, também podem ser sintetizados diversos tipos de copolímeros, contendo em sua cadeia mais de um monômero além do ácido láctico, como por exemplo o metilmetacrilato, formando o PLA/PMMA, a fim de se obter polímeros com características específicas e ampliar as possíveis aplicações do material.^[32,35]

O poli(ácido láctico) tem atraído bastante atenção da indústria de embalagens e biomédica por causa de suas características biodegradável e biocompatível, além de boas propriedades mecânicas e físico-químicas. De maneira geral, PLA é um material rígido e semicristalino. Porém, sua dureza pode ser modificada pela mudança na sua estrutura e processo de fabricação, podendo ser convertido em diversos materiais com propriedades específicas para diversos tipos de utilização, como aplicações biomédicas, especialmente em aplicações ortopédicas, utilização em filmes e embalagens plásticas e fibras de tecido.^[10]

A síntese de PLA é feita através da reação de poliesterificação entre os grupos da molécula de ácido láctico. Como a molécula de ácido láctico apresenta bifuncionalidade tendo um grupo álcool e um grupo ácido carboxílico em sua estrutura, as moléculas de ácido láctico se auto polimerizam formando o PLA. A

síntese de ácido láctico em PLA de elevado peso molecular pode ser realizada através de três rotas de polimerização: policondensação direta, desidratação azeotrópica ou polimerização por abertura do anel de lactídeo como representado na Figura 12.

Na síntese por policondensação direta, o ácido láctico é polimerizado por condensação de modo a obter um pré-polímero de baixo peso molecular, caracterizado por possuir cadeias pequenas, e que, após a adição de agentes de acoplamento de cadeia, pode ser obtido um polímero de alto peso molecular. O baixo peso molecular do polímero é devido a viscosidade do polímero que, conforme aumenta, dificulta a remoção de água, a presença de água, impurezas e formação de anéis de polímero através da reação entre os grupos terminais da mesma cadeia polimérica.^[10,12,33]

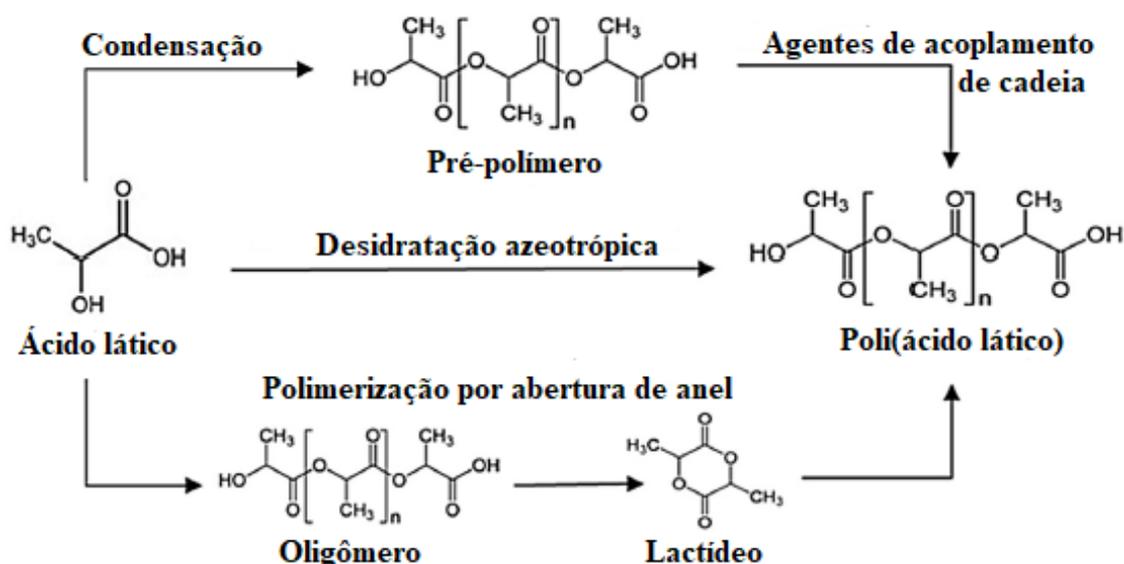


Figura 12. Rotas de síntese do poli(ácido láctico) a partir do ácido láctico.^[33]

A segunda rota é a de produção do PLA por desidratação azeotrópica, desenvolvida por Mitsuy Toatsu Chemicals, onde o ácido láctico e o catalisador são reagidos em sistema de refluxo utilizando um solvente azeotrópico, aprótico e de alto ponto de ebulição, sob pressão reduzida, obtendo como produto final um polímero de elevado peso molecular (maior que 300000). Nessas duas rotas, as reações são reversíveis, portanto, a água formada no processo de condensação geralmente altera o equilíbrio da reação e ocasiona a hidrólise das ligações de éster formadas, dificultando a formação de polímeros de elevado peso molecular.^[12,33]

A terceira rota de produção do PLA é através da produção, purificação e polimerização pela abertura do anel do lactídeo (ROP – sigla do inglês *Ring-open polymerization*) para obtenção de um polímero de alto peso molecular médio (maior que 100000) em um curto tempo de reação. Este método foi o

primeiro capaz de produzir PLA puro de elevado peso molecular. Entretanto, o monômero de lactídeo deve ser produzido por decomposição térmica do oligômero de ácido láctico e altamente purificado antes do processo de polimerização, o que aumenta bastante o custo do processo. [12,35,36] A Tabela 2 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos processos.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos processos de síntese do poli(ácido láctico).^[32]

Método	Vantagens	Desvantagens
<i>Policondensação Direta com solvente</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo custo de produção - Baixa viscosidade (solução) - Baixa temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo ou médio peso molecular - Remoção do solvente - Processo de purificação mais difícil - Susceptibilidade de impurezas do solvente
<i>Policondensação Direta sem solvente</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Peso molecular aceitável - Baixo custo - Processo simples - Sem contaminantes 	<ul style="list-style-type: none"> - Monômero residual - Alta sensibilidade às condições reacionais - Reação de decomposição pela alta temperatura - Longa duração - Aumento significativo da viscosidade - Competitiva reação de formação de lactídeo
<i>Polimerização por abertura do anel de lactídeo</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Atinge ampla faixa de peso molecular - Possibilidade de controle das propriedades do PLA - Controle da razão de unidades D- e L-ácido láctico no polímero - Adequado para produção em larga escala 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado custo relacionado à purificação do monômero - Longa duração - Toxicidade associada ao uso de catalisadores de estanho (para aplicações médicas) - Uso de solventes inflamáveis no processo

O processo de policondensação direta do ácido láctico pode ser dividido em três estágios principais: a remoção do conteúdo de água em excesso, policondensação do pré-polímero e policondensação do PLA de alto peso

molecular. Nos dois primeiros estágios, a remoção de água é importante, mas não limitante, pois a baixa viscosidade do sistema permite uma boa transferência de temperatura na reação, onde ocorre a remoção da quantidade de água em equilíbrio com o ácido láctico, e a formação de oligômeros de cadeia relativamente pequena. Já no terceiro estágio, a remoção da água formada se torna crítica e deve ser removida de maneira eficiente para ser obtido um polímero com elevado peso molecular. Para isso, é importante que haja intensa agitação do meio reacional de modo a homogeneizar a mistura viscosa e promover uma eficiente transferência de calor no sistema. Além disso, é necessário a utilização de um sistema que favoreça a transferência de massa de água, podendo ser alcançado através da utilização de vácuo em uma atmosfera inerte.^[10]

3.5 Catalisadores

O uso de catalisadores é fundamental para acelerar os processos de policondensação. Entretanto, durante o processo de polimerização o catalisador fica, normalmente, impregnado na estrutura do polímero, o que dificulta ou mesmo impossibilita a sua separação.

Os catalisadores mais utilizados no processo de policondensação pela abertura do anel de lactídeo consistem em metais em pó, ácidos e bases de Lewis, compostos organometálicos e diferentes sais de cátions de metais. Um elevado número de catalisadores vem sendo estudados para a polimerização do lactídeo, para os mais diversos tipos de aplicação, como complexos de estanho – SnOct, SnCl₄, Sn(C₆H₆)₄.^[40] Um dos catalisadores mais utilizados na síntese de PLA de alto peso molecular é o octoato de estanho (SnOct) representado na Figura 13. No processo de polimerização do ácido láctico, a polimerização de lactídeo na presença de SnOct é prosseguida com a presença de iniciadores – compostos com grupo hidroxila (-OH), como álcoois.

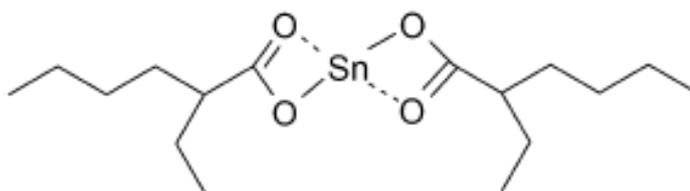


Figura 13. Octoato de Estanho.^[40]

Estudos realizados avaliaram a utilização de ácido p-toluenossulfônico^[36] e SnOct^[13] como catalisadores na síntese do PLA por policondensação direta, com a utilização de pressão reduzida, obtendo como produto um polímero de baixo peso molecular. Também foi obtido PLA de baixo peso molecular em estudos da polimerização azeotrópica do ácido (D-, L-)-láctico utilizando o xileno como solvente azeotrópico.^[34]

Diversos catalisadores organometálicos vêm sendo utilizados em reações de policondensação do PLA. Metais como Sn, Zn, Fe, Al e Ti são empregados na polimerização em massa do ácido láctico e, apesar de acelerar a

polimerização, podem afetar a hidrólise, oxidação, racemização e outros mecanismos de degradação do PLA.^[37]

Os catalisadores de estanho estão entre os mais eficientes e utilizados para o processo de síntese do PLA. Um dos mais eficientes encontrados foram os metais de Sn, como o óxido de estanho (SnO) com relação ao peso molecular do PLA obtido.^[10] Entretanto, traços de alguns catalisadores de estanho, devido à dificuldade de remoção do catalisador e à sua toxicidade, são indesejáveis para utilização em aplicações médicas.^[37] Compostos orgânicos de estanho bivalente e tetravalente apresentam elevada toxicidade, principalmente aqueles com ligantes pequenos como o metilesteno, uma vez que uma menor cadeia alquílica associada ao elemento de estanho possui maior toxicidade.^[41]

Desta forma, o estudo da utilização de novos catalisadores organometálicos, com íons metálicos menos tóxicos à saúde humana, é fundamental para a reação de polimerização de ácido láctico devido, principalmente, à sua utilização nas indústrias de biomateriais e alimentos. Os complexos metálicos obtidos a partir do ácido ricinoleico possuem atividade catalítica para reações de poliesterificação^[38], podendo ser catalisadores promissores na síntese de PLA, pois além de apresentarem baixa toxicidade são produzidos a partir de fontes renováveis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

A Tabela 3 apresenta a listagem dos reagentes e solventes, utilizados na síntese e caracterização dos polímeros poli(l-ácido láctico), sem qualquer processo de purificação prévia.

Tabela 3. Solventes e reagentes utilizados na síntese e caracterização dos polímeros.

Reagente	Marca	Observações
<i>L-ácido láctico (C₃H₆O₃)</i>	SYNTH	Solução Teor 85-90%
<i>Gás Nitrogênio (N₂)</i>	White Martins	Cilindro de gás comprimido
<i>Acetato de Etila (C₄H₈O₂)</i>	Vetec	PA – 99,5%
<i>Álcool Metílico (CH₃OH)</i>	CROMOLINE	PA
<i>Álcool Etílico (C₂H₅OH)</i>	SYNTH	PA – 95%
<i>Álcool Isopropílico (C₃H₇OH)</i>	SYNTH	PA – 99,5%
<i>Tolueno (C₆H₅CH₃)</i>	SYNTH	PA – 99,5%
<i>Fenolftaleína (C₂₀H₁₄O₄)</i>	SYNTH	PA
<i>Biftalato de Potássio (C₈H₅KO₄)</i>	Vetec	PA – 99,5%
<i>Hidróxido de Potássio (KOH)</i>	SYNTH	PA – 85%
<i>Brometo de Potásio (KBr)</i>	Vetec	PA – 99%

Para as reações de policondensação direta do ácido láctico foram utilizados diferentes catalisadores, comerciais e sintetizados no laboratório pelo grupo de pesquisa, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Catalisadores utilizados no processo de policondensação do ácido l-láctico.

Catalisador	Marca	Observações
<i>Óxido hidróxido de butilestanho (MBTO)</i>	Alfa Aesar	95%
<i>Óxido de dibutilestanho (DBTO)</i>	Aldrich	98%
<i>Dilaurato de dibutilestanho (DBTDL)</i>	Aldrich	95%
<i>Ricinoleato de Estanho(II)</i> <i>Ricinoleato de Níquel(II)</i>	Sintetizados pelo grupo de pesquisa	

Os catalisadores de complexos metálicos com ligantes ricinoleato foram sintetizados pelo grupo de pesquisa a partir do óleo de mamona, como descrito por PERES *et al.*^[38]

Para a reação de policondensação direta do ácido l-láctico obtido na fermentação do glicerol bruto, o reagente foi obtido pelo grupo de pesquisa, em parceria com colaboradores, sendo utilizado o sobrenadante do meio de cultivo

bruto após a retirada das células por centrifugação, como descrito por MELO *et al.*^[14,15]

Para o cultivo no biorreator, foi utilizado o meio definido UAB com modificações. A composição (por litro) do meio-base é: 1,8 g/L de ácido cítrico (C₆H₈O₇); 0,02 g/L de cloreto de cálcio dihidratado (CaCl₂ · 2H₂O); 12,4 g/L de fosfato de amônio dibásico ((NH₄)₂HPO₄); 0,5 g/L de sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO₄ · 7H₂O); 0,9 g/L de cloreto de potássio (KCl); A solução estoque de sais vestigiais PTM1 adicionada era composta de 6,0 g/L de sulfato cúprico penta-hidratado (CuSO₄ · 5H₂O); 0,08 g/L de iodeto de sódio (NaI); 3,0 g/L de sulfato de manganês monohidratado (MnSO₄ · H₂O); 0,2 g/L de molibdato de sódio di-hidratado (Na₂MoO₄ · 2H₂O); 0,02 g/L de ácido bórico (H₃BO₃); 0,5 g/L de cloreto de cobalto (CoCl₂); 20 g/L de cloreto de zinco (ZnCl₂); 65 g/L de sulfato férrico hepta-hidratado (FeSO₄ · 7H₂O); 5 mL/L de ácido sulfúrico (H₂SO₄ – 95% - 98%). O meio final é suplementado com 0,2 mg/L de biotina, o pH é ajustado para 5,0 com HCl a 25% e é adicionado 0,2 mL/L de antiespuma Glanapon 2000 (Konc, Bussetti, Viena, Áustria).^[14]

Foram quantificados os compostos glicerol, ácido láctico, ácido acético, etanol e arabitol presentes no sobrenadante. As concentrações de acetato e etanol não foram detectadas e as concentrações de glicerol, ácido láctico e arabitol presentes no sobrenadante foram de aproximadamente 2, 50 e 1 g/L respectivamente.^[14]

4.2 Síntese dos polímeros

As reações de para obtenção dos polímeros de ácido láctico foram realizadas em um sistema, representado na Figura 14, similar ao proposto por PERES.^[36] O sistema reacional consiste em um balão de vidro de 500 mL e 5 bocas, equipado com um sistema de agitação mecânica, fluxo de gás nitrogênio para manter a atmosfera inerte durante a retirada de amostras, trap Dean-Stark com condensador para a retirada de voláteis e remoção de água durante o processo, um boca para a retirada de amostras durante a reação, e a última boca devidamente vedada com rolha de vidro. O reator foi aquecido por meio de uma chapa de aquecimento com banho de óleo, e o controle de temperatura realizado com um termopar colocado no banho de óleo.

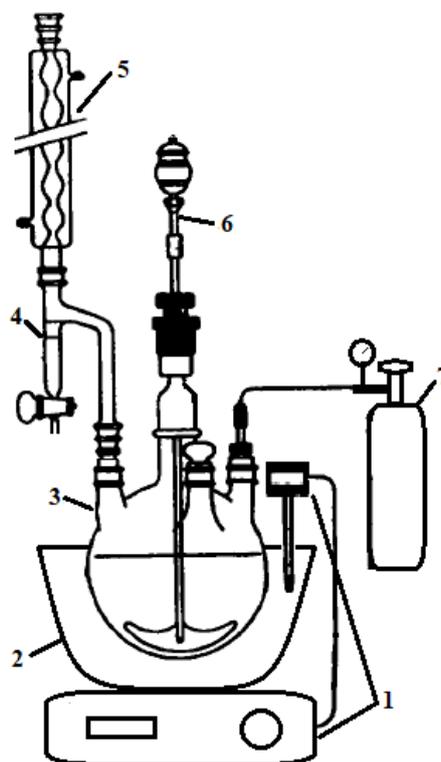


Figura 14. Equipamento utilizado para policondensação do ácido láctico. 1-Chapa de aquecimento com Termopar; 2-Banho de óleo; 3-Balão de 500 ml com 5 bocas; 4-Trap Dean-Stark; 5-Condensador; 6-Agitação mecânica; 7-Fluxo de gás nitrogênio.

4.2.1 Síntese do polímero com ácido láctico comercial

Primeiramente foi realizada a síntese de um pré-polímero através do aquecimento gradual do ácido L-láctico (85%), até atingir a temperatura de 160 °C, sob agitação mecânica constante de 150 rpm e atmosfera inerte, de modo a retirar a água presente no meio e aumentar gradativamente o tamanho de cadeia. Após atingida a temperatura, a reação teve duração de 2h.

Em seguida, foi utilizado o mesmo sistema reacional, sem utilização de vácuo para reduzir a pressão no sistema a fim de se avaliar o processo com redução do custo. A temperatura do meio reacional foi aumentada para 180 °C e mantida a agitação mecânica constante de 150 rpm. Nessa etapa, após atingido à temperatura de 180 °C, houve a adição de 0,5%, em massa, de catalisador ao meio reacional, e a reação teve duração de 4 h. A Tabela 5 mostra os diferentes catalisadores adicionados em cada reação. Foram medidos a quantidade de água removida no Dean-Stark durante o processo e o índice de acidez antes e depois de cada reação.

Tabela 5. Catalisadores utilizados em cada reação

Reação	Catalisador
<i>Reação 1</i>	Sem Catalisador
<i>Reação 2</i>	Óxido hidróxido de butilestanho (MBTO)
<i>Reação 3</i>	Dilaurato de dibutilestanho (DBTDL)
<i>Reação 4</i>	Óxido de dibutilestanho (DBTO)
<i>Reação 5</i>	Ricinoleato de Estanho(II) (Rcn-Sn)
<i>Reação 6</i>	Ricinoleato de Níquel(II) (Rcn-Ni)

Na abertura da válvula do trap Dean-Stark, para retirada do excesso de água, foi aberto o fluxo de gás nitrogênio de modo a manter a atmosfera reacional inerte.

4.2.2 Síntese do polímero com ácido láctico obtido na fermentação do glicerol

O reagente obtido na fermentação do glicerol foi produzido pelo grupo de pesquisa parceiro. Este apresentava como principal componente o ácido l-láctico em baixa concentração, aproximadamente 50 gramas por litro, devido ao controle de pH durante a fermentação, que deve ser limitado para que a acidez do meio não prejudique o crescimento celular. Desta forma, antes do processo de policondensação direta, o reagente foi concentrado retirando-se o excesso de água por meio de aquecimento a 120 °C até atingir o volume ideal.

Na síntese utilizando o ácido láctico proveniente da fermentação do glicerol foi utilizado o mesmo processo que o utilizado para o reagente comercial, entretanto, foi utilizado apenas o catalisador que obteve os melhores resultados na avaliação dos produtos obtidos com o reagente comercial.

4.3 Caracterização dos polímeros

Os polímeros foram caracterizados por diversos métodos de modo a avaliar sua estrutura, composição, propriedades físico-químicas e térmicas.

4.3.1 Índice de Acidez (IA)

O índice de acidez das amostras de pré-polímero e polímero foram determinadas por titulação ácido-base, utilizando como titulante uma solução de hidróxido de potássio em metanol com concentração 0,1 M, padronizada com biftalato de potássio e solução de fenolftaleína 1% em etanol. As amostras foram realizadas em alíquotas de aproximadamente 0,20 g de material e diluídas em solução 1:1 de isopropanol e tolueno, segundo a norma AOCS Cd 3d-63.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas utilizando espectrômetro com transformada de Fourier (FT-IR) da marca Shimadzu modelo IR-Prestige-21 utilizando método de aquisição com o acessório célula de refletância total atenuada (ATR) da Pike Technologies ou pastilha de KBr seco. O equipamento apresenta resolução de 4 cm^{-1} , e as análises foram feitas na região de comprimento de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

4.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu modelo DSC-60. O procedimento foi realizado utilizando 5 mg de amostra, com variação de temperatura de -30 °C a 30 °C , taxa de aquecimento de 1 °C/min e fluxo de gás nitrogênio. Foram realizados 3 aquecimentos, sendo analisado o terceiro aquecimento para cada amostra.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de termogravimétricas foram realizadas no equipamento da Shimadzu modelo TGA-60. O procedimento foi realizado utilizando entre 5 e 7 mg de amostra, com variação da temperatura de 30 °C a 400 °C , taxa de aquecimento de 5 °C/min e fluxo de 50 ml por minuto de gás nitrogênio.

4.3.5 Viscosidade

As medidas de viscosidade dos polímeros e reagentes foram obtidas através da utilização do viscosímetro de bolha de Gardner (“U” até “Z-6”), seguindo os parâmetros das normas ASTM D 154, D 555, D 1131, D 1545, D 1725, FTMS 141a-Method 4271 e AOCS Method Ka6. A viscosidade tem valor aproximado à medida em Stokes a temperatura de 25° C .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas diferentes reações, cada uma com um catalisador, de modo a se analisar os produtos obtidos em cada reação. Foi possível observar que foram obtidos produtos com características distintas para cada catalisador utilizado, e os resultados são apresentados a seguir.

5.1 Volume de água retirada durante a reação

O volume de água condensada retirada no Dean-Stark foi medido durante toda a reação, e os resultados são apresentados na Figura 15.

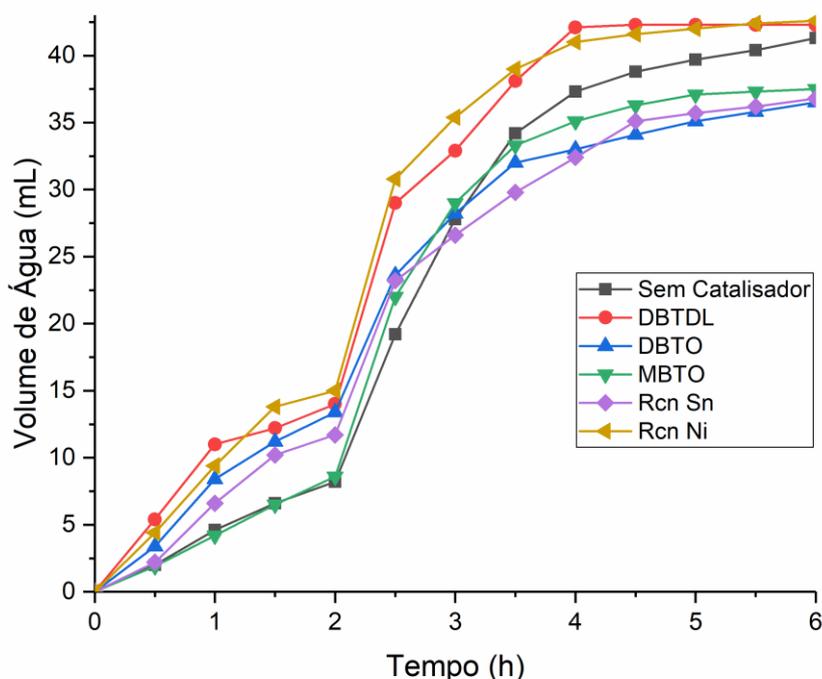


Figura 15. Volume de água retirada durante o tempo de reação de policondensação direta do ácido l-lático para cada catalisador.

O volume de água retirado apresenta perfis parecidos em cada reação, onde é possível observar a influência do aumento da temperatura do meio de 160 °C para 180 °C – entre 2h e 2,5h – na retirada de água. Além disso, a retirada de água é favorecida pela diminuição da viscosidade do meio reacional com o aumento da temperatura. Pelo gráfico é possível observar que na reação utilizando o DBTDL como catalisador o valor máximo de água retirada no processo é atingido mais rapidamente, apontando que o tempo reacional é bastante reduzido pela ação do catalisador.

5.2 Índice de acidez

O índice de acidez é uma medida direta da quantidade de ácidos presentes na amostra de polímero, expresso pela quantidade em miligramas de titulante necessária para neutralizar um grama de amostra. Conforme a reação de policondensação do ácido láctico prossegue, há uma diminuição do índice de acidez do meio reacional, ocasionado pela reação entre os grupos ácidos e os grupos álcoois presentes na molécula do monômero. Portanto, é possível estimar que uma diminuição no índice de acidez dos produtos é caracterizada por uma reação mais completa entre os monômeros de ácido láctico. Os resultados obtidos para o índice de acidez dos polímeros obtidos em cada reação são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Viscosidade cinemática em 25 °C e índice de acidez do reagente e produtos obtidos em cada reação.

Composto	Índice de Acidez (I.A.)	Viscosidade Cinemática (mm²/s)
<i>Ácido l-láctico</i>	449,38	<<< 627
<i>Sem Catalisador</i>	331,01	884 – 1070
<i>DBTDL</i>	306,36	6340 – 9850
<i>DBTO</i>	329,35	4630 – 6340
<i>MBTO</i>	330,71	≈ 884
<i>Rcn-Sn</i>	337,98	627 – 884
<i>Rcn-Ni</i>	314,43	1070 – 1290

Comparando o índice de acidez dos produtos com o do reagente utilizado, é possível observar que o índice de acidez diminuiu bastante após o processo de polimerização, sendo que as reações utilizando os catalisadores DBTDL e Rcn-Ni apresentaram um menor valor de I.A., sugerindo que uma maior quantidade de sítios ácidos foi consumida para a formação dos ésteres.

5.3 Viscosidade

Foram determinadas as viscosidades cinemáticas do reagente, ácido l-láctico 85%, bem como as dos polímeros obtidos nas reações realizadas. A viscosidade de polímeros depende de fatores como seu peso molecular, tensão de cisalhamento e temperatura. Desta forma, é esperado que as viscosidades dos polímeros sintetizados aumentem, conforme as cadeias poliméricas são formadas e crescem, o que pode ser observado na Tabela 6, através dos valores obtidos para a viscosidade das amostras analisadas, onde a viscosidade dos polímeros obtidos é significativamente maior que a do monômero de ácido l-láctico utilizado como reagente inicial. Colocando os polímeros em ordem decrescente de viscosidade podemos observar que DBTDL > DBTO > Rcn Ni > Sem Catalisador > MBTO > Rcn Sn.

Foi possível observar que a viscosidade aumentou consideravelmente quando comparado ao reagente de partida (ácido l-lático), sendo que a reação utilizando o DBTDL como catalisador foi a que apresentou um produto com maior viscosidade, entre 6340 e 9850 mm² s⁻¹, evidenciando se tratar de um polímero com maior peso molecular.

5.4 Infravermelho

A análise dos grupos funcionais presentes na amostra foi realizada através da espectroscopia de infravermelho. Percebe-se uma grande semelhança entre os espectros dos polímeros obtidos sem catalisador e com catalisador, entretanto, há diferenças significativas entre os espectros dos polímeros e do reagente.

Por meio da comparação dos espectros dos polímeros com o espectro do ácido lático utilizado como reagente, representados na Figura 16, nota-se a diminuição da banda de deformação axial que evidencia a presença do grupo hidroxila (-OH) presente nos grupos álcoois e ácidos carboxílicos, entre 3500-3000 cm⁻¹.

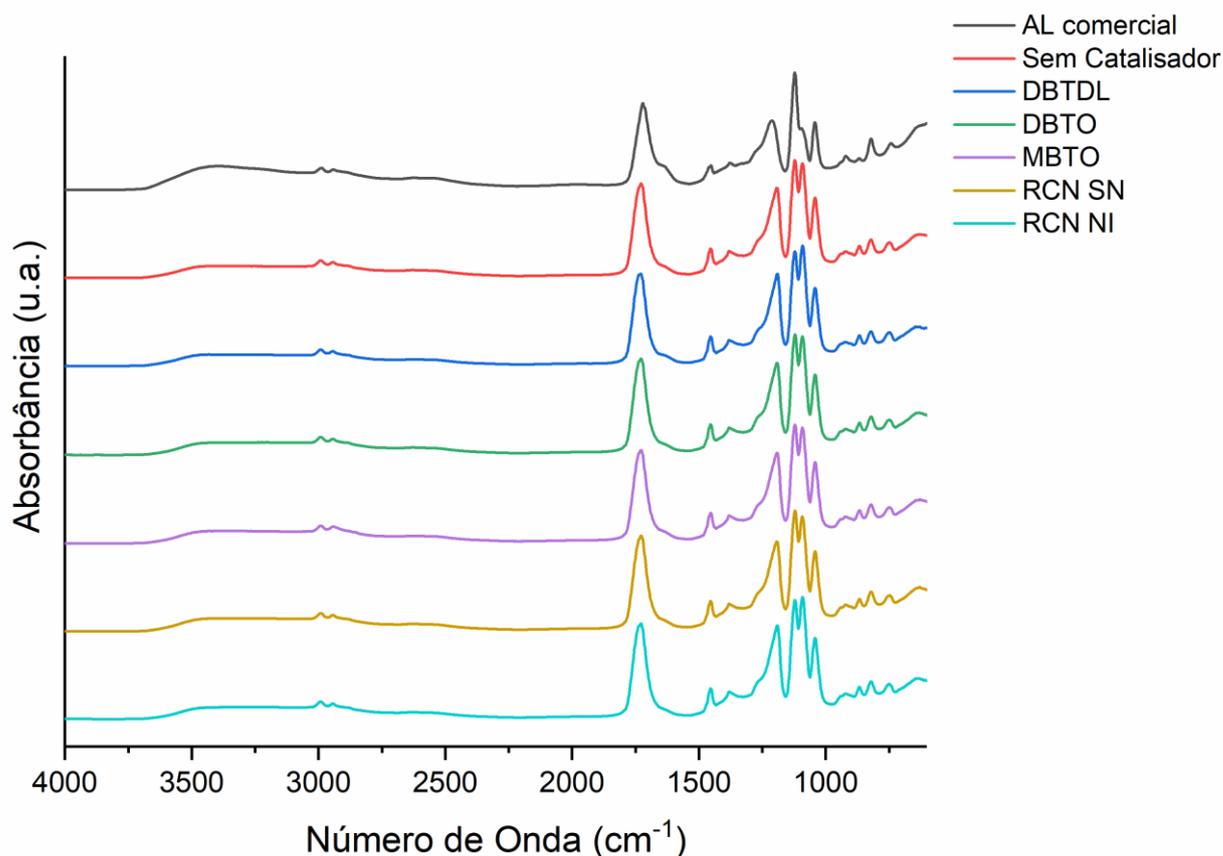


Figura 16. Espectro de infravermelho dos polímeros obtidos com cada catalisador.

Também é possível notar o deslocamento da banda característica de deformações axiais de grupos C=O como mostra a Figura 17. O número de onda da banda de 1720 cm^{-1} referente ao ácido carboxílico presente na molécula de ácido láctico, é deslocado para aproximadamente 1730 cm^{-1} (se aproximando de 1750 cm^{-1}) referente ao éster formado na reação de polimerização. A largura da banda indica que há a sobreposição de bandas referentes à carbonila de ácido carboxílico não reagido e de éster formado nos produtos obtidos. Também é possível observar a banda entre $1150 - 1085\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C–O–C.

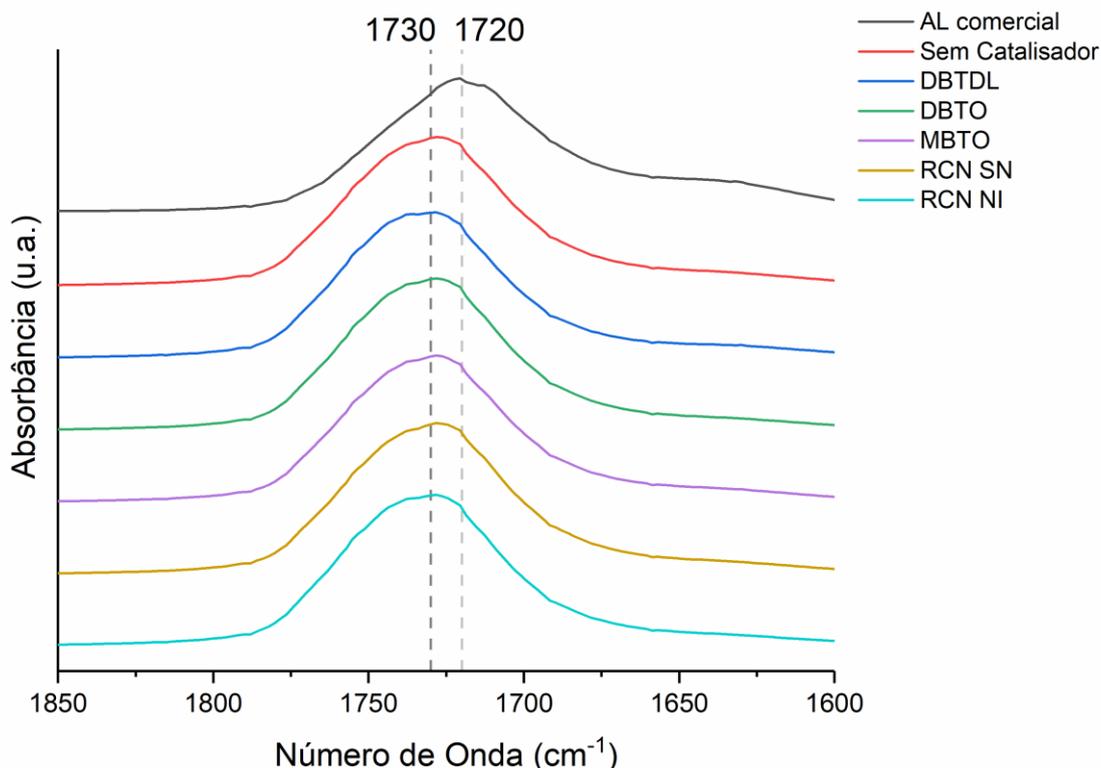


Figura 17. Banda referente à carbonila ($1750\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$) presente nos produtos analisados; linha tracejada escura referente aos polímeros obtidos (1730 cm^{-1}); linha tracejada clara referente ao ácido l-láctico (1720 cm^{-1}).

5.5 Calorimetria Diferencial de Varredura

Foram feitas as análises de DSC de amostras dos polímeros obtidos para se determinar a transição vítrea e ponto de fusão dos polímeros produzidos. Foram feitos 2 aquecimentos em cada amostra, sendo descartado o primeiro aquecimento e analisado apenas o último, de modo a estabilizar e apagar a história térmica do material.

Primeiramente, foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10 °C/min , entretanto, não foi possível observar nitidamente as temperaturas de transição vítrea e fusão dos produtos obtidos. Para isso, diminuiu-se a taxa de

aquecimento da análise para 1 °C/min, e as curvas obtidas para os polímeros estão apresentadas na Figura 18.

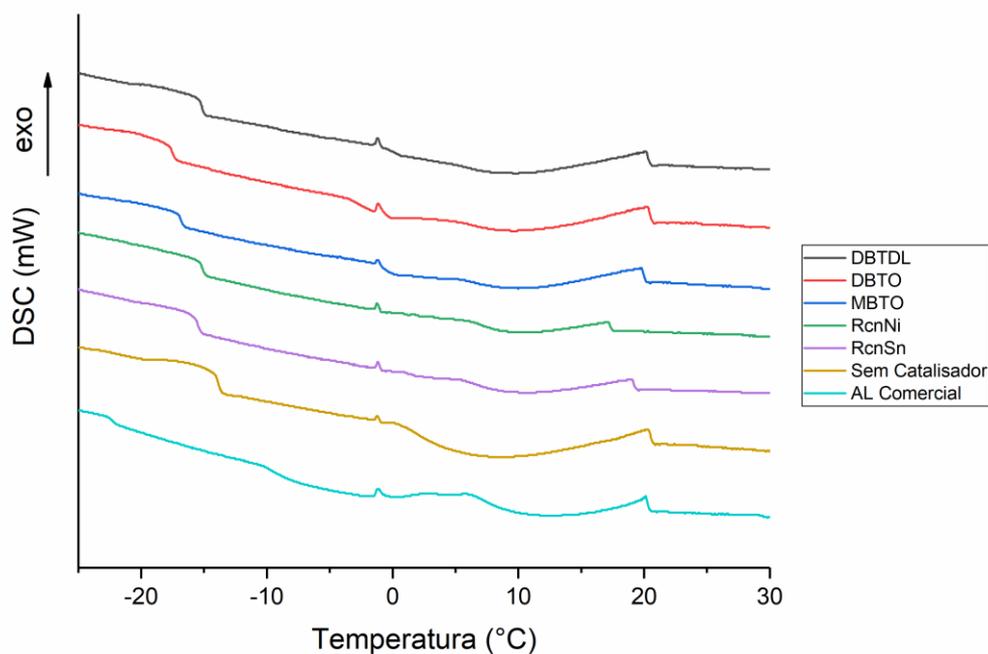


Figura 18. Gráfico de DSC dos produtos obtidos.

A curva de DSC dos polímeros produzidos apresentou uma variação na linha base na faixa de -13 °C a -17 °C que pode ser devido ao ponto de transição vítrea, que é uma transição de segunda ordem na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico do material sofre uma mudança repentina, ocasionando essa mudança na linha base da curva. Também é possível observar um pico exotérmico (por volta de -1,20 °C) referente à cristalização do material. Não é possível determinar com exatidão a temperatura de fusão da amostra devido ao elevado grau de polidispersidade dos polímeros obtidos, caracterizado pela larga banda de fusão e sinal de baixa intensidade na curva de DSC. A temperatura média de cristalização e de transição vítrea são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Temperaturas média de transição vítrea (Tg) e cristalização (Tc) dos produtos obtidos.

Composto	Tg (°C)	Tc (°C)
Ácido l-lático	-	-1,18
Sem Catalisador	-13,85	-1,25
DBTDL	-15,16	-1,19
DBTO	-17,50	-1,17
MBTO	-16,82	-1,20
Rcn Sn	-15,51	-1,17
Rcn Ni	-15,11	-1,25

No DSC do reagente ácido lático (AL Comercial) não foi possível observar uma queda na linha base da curva, característica do ponto de transição vítrea.

5.6 Análise Termogravimétrica

Foi realizada a análise termogravimétrica dos produtos obtidos e reagente utilizado nas reações com e sem catalisador, e o gráfico é mostrado na Figura 19.

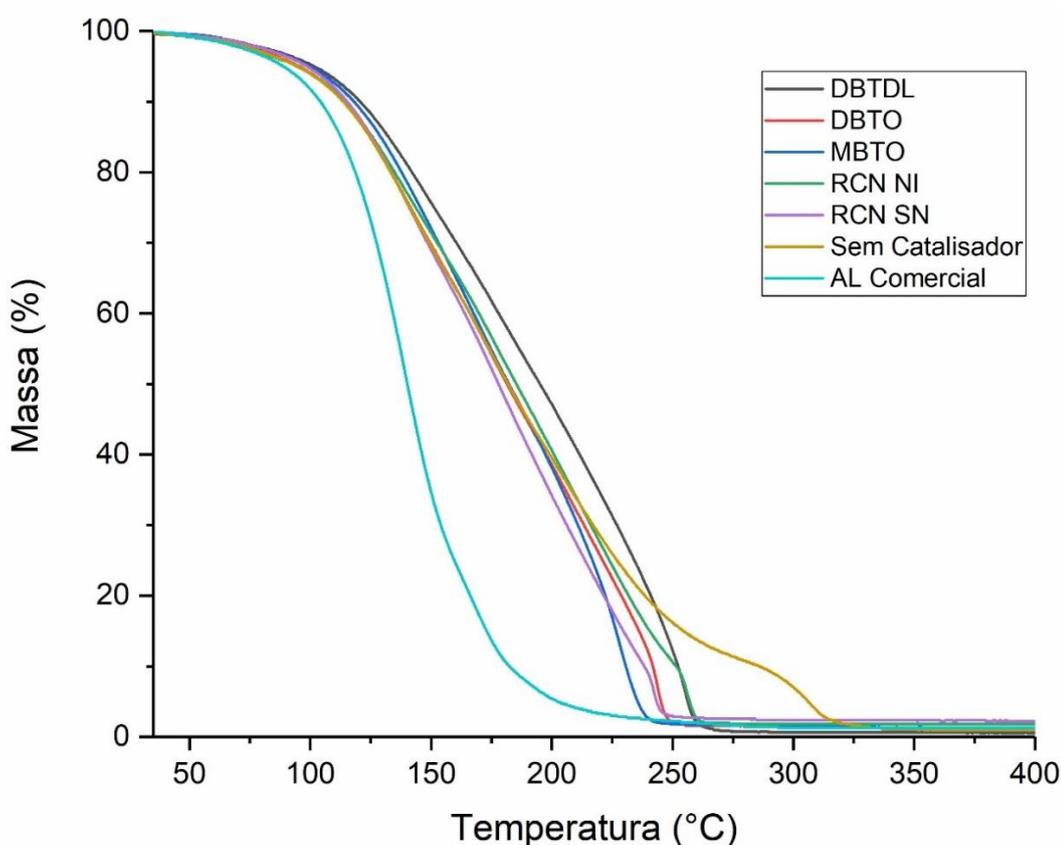


Figura 19. Análise termogravimétrica (TGA) dos produtos obtidos e do reagente utilizado.

A partir do gráfico de TGA, nota-se um aumento na temperatura de decomposição dos polímeros quando comparado com o ácido lático comercial utilizado como reagente, indicando que a reação ocorreu e que o produto obtido tem maior estabilidade térmica. Entretanto, o valor ainda está distante da temperatura de degradação do PLA comercial de aproximadamente 335 °C encontrado por Signori *et al.*^[39] o que pode ser devido ao menor tamanho de cadeia do polímero.

Pela análise termogravimétrica é possível notar que o produto das reações utilizando catalisadores comerciais apresentaram uma perda de massa mais homogênea que o produto obtido utilizando catalisadores metálicos com o ligante ricinoleato. O produto obtido com o catalisador DBTDL foi o que apresentou maior estabilidade térmica, indicando que o polímero apresenta maior peso molecular. A reação sem catalisador foi a que apresentou uma degradação mais desordenada, não sendo possível determinar com exatidão o ponto médio de temperatura de degradação térmica.

Foi determinado o ponto médio de degradação térmica dos produtos obtidos através da primeira derivada da curva de TGA, e a massa perdida relativa à água presente nos produtos (entre 35 °C e 105 °C), e os dados são apresentados na Figura 21.

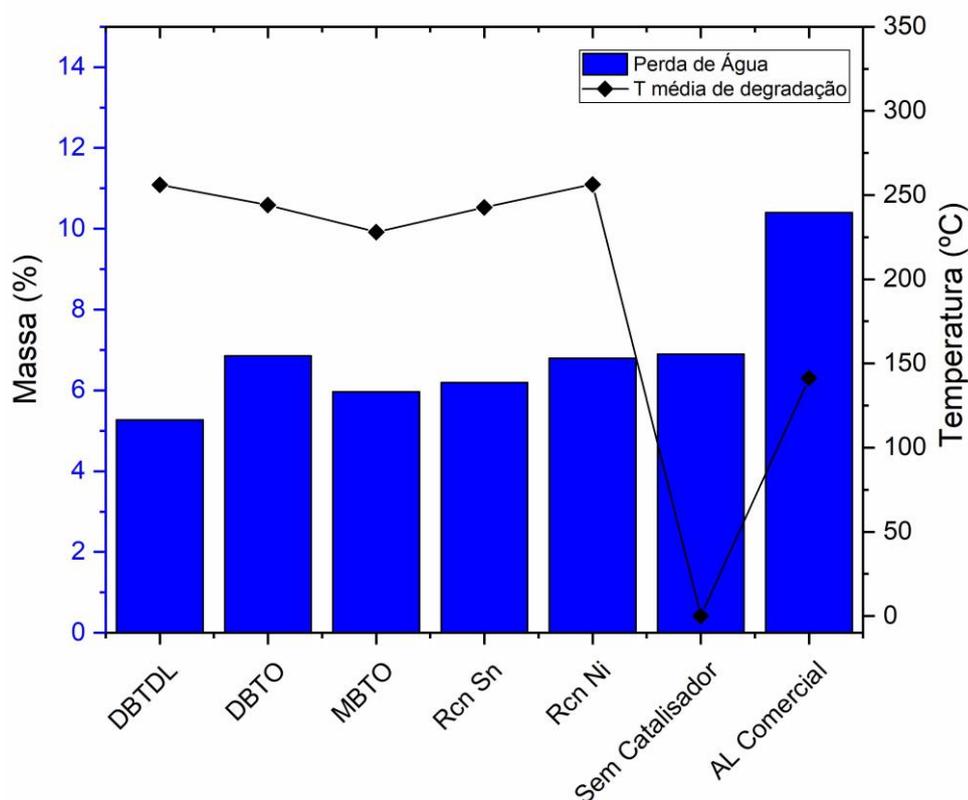


Figura 20. Perda de água e temperatura média de degradação obtidos pela análise termogravimétrica dos produtos e do reagente utilizado.

Os produtos obtidos com os catalisadores DBTDL e Rcn-Ni foram os que apresentaram maior estabilidade térmica média (256 °C) e o primeiro foi o que apresentou uma menor quantidade de perda de água, de aproximadamente 5,3%.

5.7 Aspecto do Produto Final

Os produtos obtidos apresentaram bastante diferença com relação ao aspecto visual. É possível observar tanto diferenças de coloração quanto diferenças de turbidez nos polímeros obtidos. Enquanto os polímeros das reações sem catalisador e com os catalisadores MBTO e Rcn-Ni apresentaram uma maior translucidez, os polímeros obtidos na reação com os catalisadores DBTDL, DBTO e Rcn-Sn apresentaram maior turbidez, caracterizada pela presença de partículas finas suspensas na solução, como mostrado na Figura 21. A presença dessas partículas finas gerando turbidez do produto pode ser um indicativo de que as partículas formadas apresentam um maior tamanho de cadeia do que os produtos mais translúcidos.



Figura 21. Reagente utilizado e produtos obtidos no processo de policondensação direta do ácido l-lático comercial.

5.8 PLA Glicerol

Foi realizada uma reação utilizando como reagente o ácido l-lático obtido através da fermentação do glicerol bruto (AL Glicerol) e o catalisador que apresentou os melhores resultados nas reações com o reagente comercial, que foi o DBTDL, de modo a avaliar a possibilidade da policondensação direta do AL Glicerol obtido sem prévia purificação.

O produto obtido pela polimerização do ácido lático do glicerol apresentou aparência distinta do obtido com o reagente comercial com coloração muito escura e aspecto mais sólido, entretanto, o produto apresentou característica bastante higroscópica, absorvendo a umidade do ambiente quando aberto. O produto obtido não é solúvel em cloreto de metileno e acetato de etila, e parcialmente solúvel em solução de isopropanol-tolueno (1:1).

5.8.1 Retirada de água durante o processo

A retirada de água durante o processo de polimerização do ácido láctico do glicerol foi medida durante todo o processo e é demonstrado na Figura 22. A curva de retirada de água do processo apresentou comportamento similar ao ácido láctico comercial, entretanto é possível observar que a quantidade de água retirada do meio foi bem maior, indicando se tratar de um reagente menos concentrado e com maior presença de compostos voláteis.

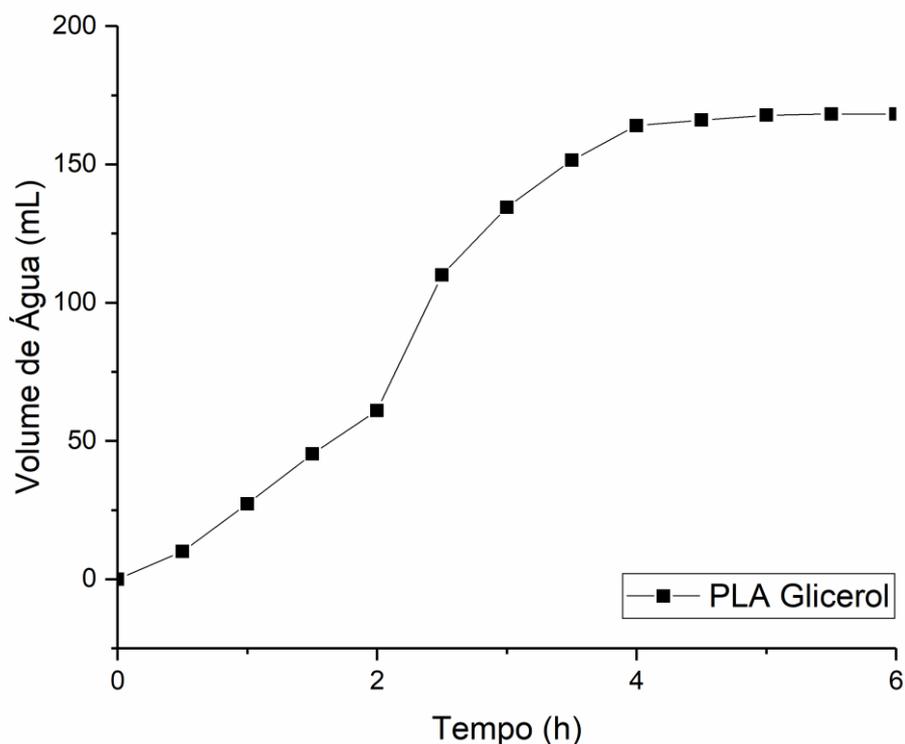


Figura 22. Retirada de água durante o processo de polimerização do AL Glicerol.

5.8.2 Infravermelho

Os espectros de infravermelho obtidos para o ácido láctico do glicerol (AL Glicerol) e polímero produzido com ele (PLA Glicerol) são apresentados na Figura 23.

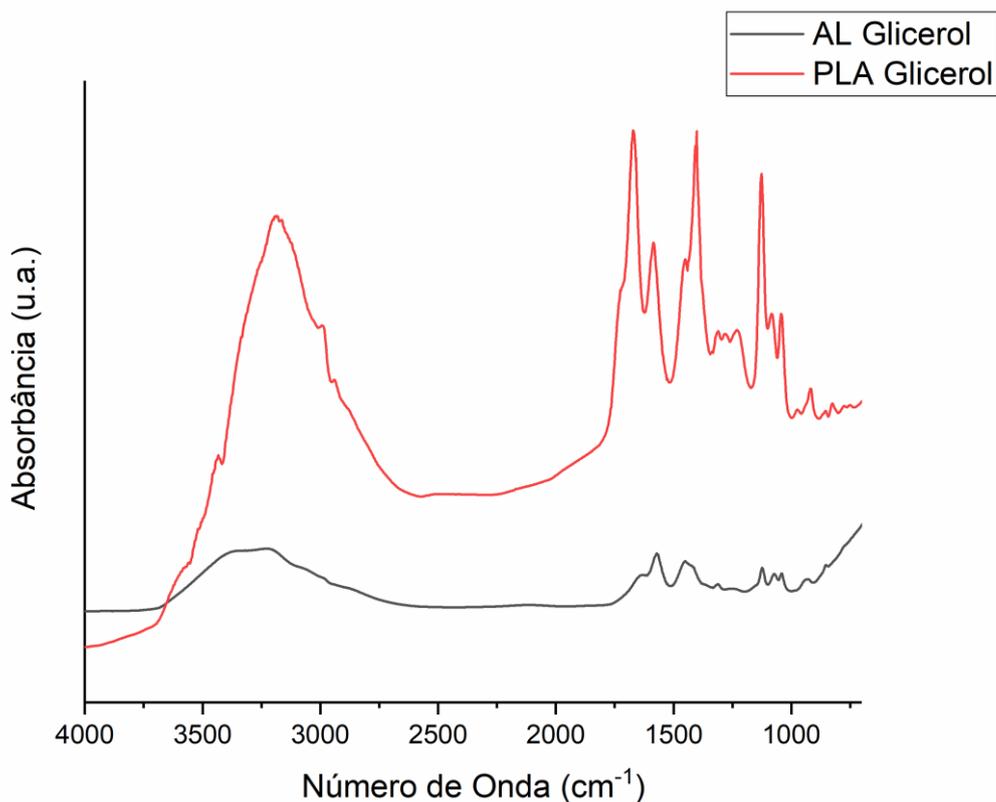


Figura 23. Espectro de infravermelho do AL Glicerol e PLA Glicerol.

É possível observar pelo gráfico que os espectros de infravermelho do reagente e do produto são bastante diferentes quando comparados com o comercial. Não foi possível observar o sinal característico de deformações axiais de grupos C=O, em 1750 cm^{-1} , referente ao éster formado na reação de polimerização. Isso pode ser devido à presença de outros grupos que se sobrepõem ao sinal deslocando-o, como ácidos carboxílicos, amidas e cetonas que podem ter se formado com a degradação das impurezas presentes no meio. O produto final obtido tem caráter bastante higroscópico, e é possível observar o aumento da banda relativa aos grupamentos -OH (entre 3500 e 3000 cm^{-1}) sugerindo um aumento quantitativo desses grupos podendo ser causado também pela absorção de água do ambiente.

Os sinais fortes entre 1500 e 1000 cm^{-1} sugerem que pode haver compostos com enxofre presentes no meio, que podem interferir de maneira negativa no processo de polimerização, bem como dificultar sua purificação.

5.8.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica do produto obtidos na reação de polimerização do ácido láctico do glicerol foi realizada, e o gráfico é mostrado na Figura 24.

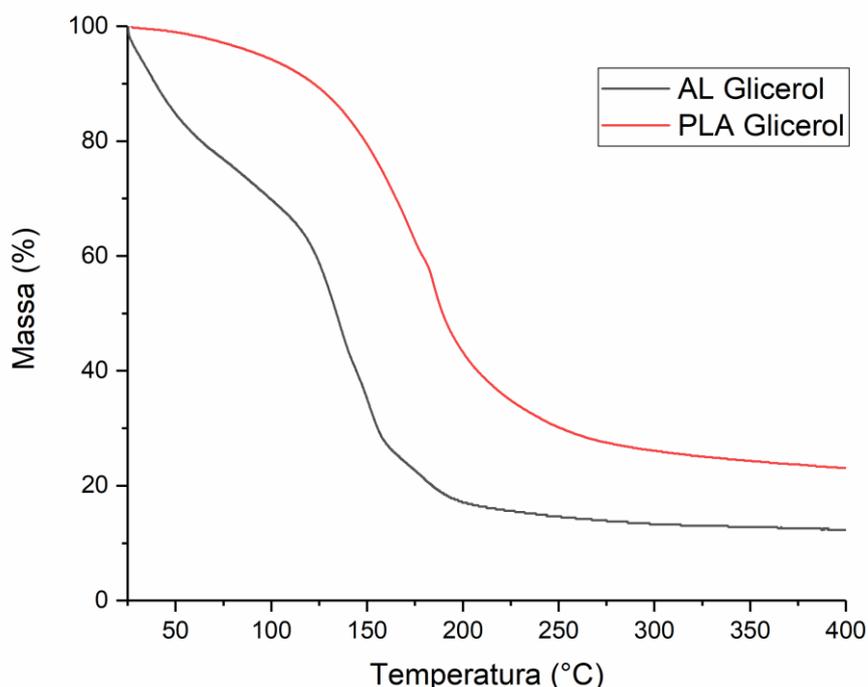


Figura 24. Análise termogravimétrica do reagente e produto obtido na polimerização do ácido lático obtido na fermentação do glicerol.

Pela curva do gráfico de TGA é possível observar que tanto o reagente quanto o produto obtido no processo apresentaram uma porcentagem de massa final – 12,57% e 23,09% respectivamente – maior que os produtos utilizando o reagente comercial. Também é possível observar que o reagente utilizado apresentou uma grande perda entre 35 °C e 105 °C, geralmente relacionada à perda de água. A partir disso, nota-se que há a presença de diferentes compostos, tanto voláteis quanto estáveis termicamente, que podem interferir na reação de polimerização.

A análise termogravimétrica do produto PLA Glicerol demonstrou uma maior estabilidade térmica que o reagente utilizado, caracterizado pela menor perda de massa no início da análise termogravimétrica, bem como na maior quantidade de massa ao final do processo. Houve também um aumento da temperatura média de degradação após o processo de polimerização, como mostra a Tabela 8. Apesar desse aumento, é possível constatar que a temperatura média de degradação tanto do polímero quanto do reagente se encontram abaixo da temperatura reacional, indicando que houve degradação do material durante o processo de polimerização.

Tabela 8. Temperatura média de degradação para o reagente e produto utilizando o ácido lático do glicerol.

Composto	T degradação (°C)
<i>AL Glicerol</i>	135 - 151
<i>PLA Glicerol</i>	179,9

6. CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou o potencial de aplicação de um processo de policondensação direta do ácido l-lático, utilizando diferentes catalisadores metálicos. As análises dos polímeros obtidos, através do índice de acidez, infravermelho e viscosidade evidenciam que ocorreu o processo de poliesterificação dos monômeros, e para cada catalisador utilizado foi obtido um produto distinto.

Apesar da reação utilizando o catalisador Rcn-Ni apresentar bons resultados e características similares ao catalisador DBTDL em algumas análises, como no caso do índice de acidez, e o produto apresentar uma temperatura de degradação média maior que das outras reações, o produto obtido não apresentou um valor alto de viscosidade, indicando que o produto apresenta baixo peso molecular. Desta forma, a reação utilizando o catalisador DBTDL se mostrou a mais promissora, apresentando um produto mais viscoso e com aparência mais opaca que os outros, indicando que o polímero formado tem maior cadeia polimérica. Entretanto, foi possível observar que no processo de policondensação direta não foi possível a obtenção de polímeros com elevado peso molecular, devido principalmente à dificuldade de remoção da água formada no processo conforme a viscosidade do meio reacional aumenta.

O produto obtido pela polimerização do ácido lático proveniente da fermentação do glicerol se mostrou bastante diferente do obtido com o reagente comercial. As análises físico-químicas do produto sugeriram que apesar de haver o aumento da estabilidade térmica do material houve também a degradação de parte do material, ocasionado por se tratar de uma mistura complexa de compostos. Desta forma, para que seja possível a obtenção de um produto polimérico com propriedades melhores é necessário que seja feita a purificação do ácido lático proveniente da fermentação do glicerol.

7. PERSPECTIVAS

Como perspectivas para trabalhos futuros podemos destacar a otimização do processo utilizando como catalisador o R_{Cn-Ni} , a fim de se obter um polímero com maior peso molecular. Por se tratar de um metal com menor custo e menor toxicidade que o estanho, a utilização do catalisador de níquel pode ser um substituto ideal para a obtenção de um produto com melhor aplicação nas áreas médica e farmacêutica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANDRADY, A. L.; NEAL, M. A. *Applications and societal benefits of plastics*. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 364(1526), 1977–1984. 2009.
- [2] GORNI, A. *A EVOLUÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS AO LONGO DO TEMPO*. Revista Plástico Industrial. 2019.
- [3] SHEN, L.; HAUFE, J.; PATEL, M. K. *Product overview and Market projection of emerging bio-based plastics*. PRO-BIP, 245. 2009.
- [4] BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. *Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes*. REMAP. 6. 2011.
- [5] WABNITZ, C.; NICHOLS, W. J. *Editorial: Plastic Pollution: An Ocean Emergency*. Marine Turtle News Letter. 20. 2010.
- [6] WEBB, H.; ARNOTT, J.; CRAWFORD, R.; IVANOVA, E. *Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate)*. Polymers, 5(1), 1–18. 2012.
- [7] YOSHIMURA, Y.; NOJIRI, M.; ARIMOTO, M.; ISHIMOTO, K.; ASO, Y.; OHARA, H.; YAMANE, H.; KOBAYASHI, S. *Green polymer chemistry: One-pot, metal-free synthesis of macromonomer via direct polycondensation of lactic acid and its radical polymerization to graft and comb polymers*. Polymer, 90, 342–350. 2016.
- [8] MÜLHAUPT, R. *Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality*. Macromolecular Chemistry and Physics, 214(2), 159–174. 2012.
- [9] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. *Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World*. Journal of Polymers and the Environment, 10(1/2), 19–26. (2002)
- [10] AURAS, R. A.; LIM, L. T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. *Poly(Lactic Acid) : Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010
- [11] GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. *Poly(lactic acid) fiber: An overview*. Progress in Polymer Science, 32(4), 455–482. 2007.
- [12] GARLOTTA, D.; *A literature review of poly(lactic acid)*. Journal of Polymers and the Environment, 9(2), 63-84.
- [13] LASPRILLA, A. J. R. *Síntese do poli-ácido láctico a partir do ácido láctico para aplicação biomédica*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. 2011.
- [14] TAMIRES MOREIRA MELO, N. et al. *Evaluation of Product Distribution in Chemostat and Batch Fermentation in Lactic Acid-Producing Komagataella*

phaffii Strains Utilizing Glycerol as Substrate. **Microorganisms**, v. 8, n. 5, p. 781, 22 maio 2020.

[15] MELO, N. et al. Effect of Pyruvate Decarboxylase Knockout on Product Distribution Using *Pichia pastoris* (*Komagataella phaffii*) Engineered for Lactic Acid Production. **Bioengineering**, v. 5, n. 1, p. 17, 16 fev. 2018.

[16] MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros – 2. ed. rev. e ampl.* São Paulo: Edgard Blücher. 2004.

[17] ODIAN, G. *Principles of Polymerization, Fourth Edition*. Chapter 1. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2004.

[18] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais. 2001.

[19] CARRAHER, C. E. *Polymer Chemistry, Sixth Edition Revised and Expanded*. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

[20] COWIE, J. M. G.; ARRIGHI, V. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Third Edition..* Florida: CRC Press. 2007.

[21] SCHEIRS, J.; LONG, T. E. *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. New Jersey: Wiley Series in Polymer Science. 2003.

[22] OLIVEIRA, A. B. ; SUAREZ, PAULO ; BASSO, N. R. S. ; EINLOFT, S. . *TEREPHTHALIC ACID, NEOPENTYL GLYCOL AND TRIMETHYLOLPROPANE POLYESTERIFICATION USING VERSATILE AND HIGHLY EFFICIENT TIN COMPLEXES AS CATALYSTS PRECURSORS*. Main Group Metal Chemistry, Londres, v. 24, n.7, p. 435-438, 2001.

[23] KINT, D.; MUÑOZ-GUERRA, S. *A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate)*. Polymer International, 48(5), 346–352. 1999.

[24] NONDEK, L.; MÁLEK, J. *Esterification of Benzenecarboxylic Acids with Ethylene Glycol, 11*. Makromol. Chem., 178, 2211-2221. 1977.

[25] SUAREZ, P. A. Z.; OLIVEIRA, A. B.; JORGE, I. F.; BASSO, N. R. S.; EINLOFT, S. *Synthesis and characterization of new bivalent tin chelate of 3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone and its use as catalyst for polyesterification*. Polymer Bulletin, 45, 341-344, 2000.

[26] CASAS, A.; RAMOS, M. J.; RODRÍGUEZ, J. F.; PÉREZ, A. *Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils*. Fuel Processing Technology, 106, 312-325. 2013.

[27] NARAYANAN, N.; ROYCHOUDHURY, P. K.; SRIVASTAVA, A. *L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization*. Eletronic Journal of Biotechnology, 7, 2, 167-179. 2004.

- [28] OLIVEIRA, R. A.; KOMESU, A.; ROSSELL, C. E. V.; FILHO, R. M. *Challenges and opportunities in lactic acid bioprocess design — From economic to production aspects*. Biochemical Engineering Journal, 133, 219-239. 2018.
- [29] ANASTÁCIO, G. S.; SANTOS, K. O.; SUAREZ, P. A. Z.; TORRES, F. A. G.; DE MARCO, J. L.; PARACHIN, N. S. *Utilization of glycerin byproduct derived from soybean oil biodiesel as a carbon source for heterologous protein production in Pichia pastoris*. Bioresource Technology, 152, 505-510, 2014.
- [30] DE LIMA, P. B. A.; MULDER, K. C. L.; MELO, N. T. M.; CARVALHO, L. S.; MENINO, G. S.; MULINARI, E.; DE CASTRO, V. H.; DOS REIS, T. F.; GOLDMAN, G. H.; MAGALHÃES, B. S.; PARACHIN, N. S. *Novel homologous lactate transporter improves L-lactic acid production from glycerol in recombinant strains of Pichia pastoris*. Microbial Cell Factories, v. 15, p. 158, 2016.
- [31] WANG, Y.; TASHIRO, Y.; SONOMOTO, K.; *Fermentative production of lactic acid from renewable materials: Recent achievements, prospects, and limits*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 119, 1, 10-18. 2015.
- [32] HAMAD, K.; KASEEM, M.; AYYOUB, M.; JOO, J. DERI, F. *Poly(lactic acid) blends - The future of green, light and tough*. Progress in Polymer Science, 85, 83-127. 2018.
- [33] RIVERO, C. P.; HU, Y.; KWAN, T. H.; WEBB, C.; THEODOROPOULOS, C.; DAOUD, W.; LIN, C. S. K. *Bioplastics From Solid Waste*. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, 1–26. 2017.
- [34] PROIKAKIS, C. S.; TARANTILI, P. A.; ANDREOPOULOS, A. G.; *Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Poly(lactic Acid)*. Journal of Elastomers and Plastics, 34, 49-63. 2002.
- [35] KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K.; PARVAIZ, M. R.; *Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA-PBAT blend and its nanocomposites*. Bioresource Technology, 101, 8406-8415. 2010.
- [36] PIVSA-ART, S.; TONG-NGOK, T.; JUNNGAM, S.; WONGPAJAN, R.; PIVSA-ART, W. *Synthesis of Poly(D-lactic acid) Using a 2-Steps Direct Polycondensation Process*. Energy Procedia, 34, 604-609. 2013.
- [37] BAKIBAEV, A. A.; GAZALIEV, A. M.; KABIEVA, S. K.; FEDORCHENKO, V. I.; GUBA, G. Y.; SMETANINA, E. I.; DOLGOV, I. R.; GULYAEV, R. O. *Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating*. Procedia Chemistry, 15, 97-102. 2015.
- [38] PERES, E. U. X.; UMPIERRE, A. P.; SUAREZ, P. A. Z. *Synthesis of carboxylate complexes and evaluation of their catalytic activities for polyesterification of castor oil (Ricinus communis) with terephthalic acid*. Acta Scientiarum. Technology, 37(3), 419-424. 2015.
- [39] SIGNORI, F.; COLTELLI, M. B.; BRONCO, S. (2009). *Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and*

their blends upon melt processing. Polymer Degradation and Stability, 94(1), 74–82. 2009.

[40] GUPTA, A. P.; KUMAR, V. *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. European Polymer Journal, 43, 4053–4074. 2007.*

[41] BORGES, R. M. *Determinação de Sn em leite humano por espectrometria de absorção atômica no forno de grafite. Dissertação de Mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2008.*

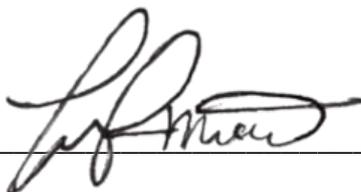
DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Declaro que a presente dissertação é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 29 de março de 2023.

Assinatura do/a discente: _____



Programa: PPGQ

Nome completo: PEDRO GUILHERME FEITOZA MELO

Título do Trabalho: SÍNTESE DE POLI(L-ÁCIDO LÁTICO) POR PROCESSO DE POLICONDENSAÇÃO DIRETA ASSISTIDA POR COMPLEXOS DE METAIS

Nível: (X) Mestrado () Doutorado

Orientador/a: PAULO ANSELMO ZIANI SUAREZ