



**UnB**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE POLÍMEROS DE ÁCIDO LÁTICO UTILIZANDO  
CATALISADORES SUPORTADOS EM SILICA, ALUMINA E SÍLICA-  
ALUMINA**

JULIENE OLIVEIRA CAMPOS DE FRANÇA

ORIENTADORA: SÍLVIA CLÁUDIA LOUREIRO DIAS

Brasília, DF

2020



JULIENE OLIVEIRA CAMPOS DE FRANÇA

**SÍNTESE DE POLÍMEROS DE ÁCIDO LÁTICO UTILIZANDO  
CATALISADORES SUPORTADOS EM SILICA, ALUMINA E SÍLICA-  
ALUMINA**

Defesa de Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em Química  
*stricto sensu* do Instituto de Química da  
Universidade de Brasília – UnB, sob orientação  
da Prof<sup>a</sup>. Dra<sup>a</sup> Sílvia Cláudia Loureiro Dias.

**BRASÍLIA - DF**

**2020**

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Juliane Oliveira Campos de França**, matrícula nº **18/0071726**, intitulada **“SÍNTESE DE POLÍMEROS DE ÁCIDO LÁTICO UTILIZANDO CATALISADORES SUPORTADOS EM SÍLICA, ALUMINA E SÍLICA-ALUMINA”**, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 17 de fevereiro de 2020.

Prof.<sup>a</sup> Dra. Sílvia Cláudia Loureiro Dias  
Presidente de Banca

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria José Araújo Sales  
Membro Titular

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos  
Membro Titular IQ/UnB

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva  
Membro Suplente

Em 17 de fevereiro de 2020.

“Desperto um belo dia no mundo e me atribuo um único direito: exigir do outro um comportamento humano. Um único dever: o de nunca, através de minhas opções, renegar minha liberdade.”

Frantz Fanon

## Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais (Elenice e Guilherme) por terem me apoiado incondicionalmente durante todos esses anos, financiando minha educação e nos provendo tudo que fosse imprescindível para o nosso desenvolvimento como ser humano. Obrigada por aceitarem viver como nossos pais, abdicando constantemente da sua individualidade e juventude. Minha formação acadêmica não é comparável à minha formação pessoal, provida por vocês. Agradeço ao meu pai, que apesar de ser homem numa sociedade machista, mostrou a mim e às minhas irmãs, a importância de nos emanciparmos como pessoas e de nos respeitarmos. Obrigada por ser nosso professor, pai, amigo, e por cultivar em nós uma consciência crítica e orgânica. À minha mãe que, de longe, é a mulher mais forte e bonita que eu conheço. Obrigada por ser essa pessoa incrível que, colocou à faca entre os dentes desde cedo para conseguir se sustentar, e mesmo diante das injustiças que veio a sofrer, nunca deixou que o ressentimento permanecesse no seu coração. Agradeço à senhora por mostrar como é possível ser boa, mesmo quando a vida não o é.

Agradeço também as minhas irmãs, Andréia, Mariana, Fabiana e Sabrina por me mostrarem constantemente o verdadeiro significado de amizade. Acredito que nossos laços transcendem a relação sanguínea, e, mesmo se não fossemos irmãs eu as encontraria por aí para sermos boas amigas. Agradeço a Deus por ter me cercado de pessoas boas e vocês sem sombra de dúvidas são algumas delas.

Tia Lúcia, tia Luciene e tia Daiane! Sou só gratidão pelo apoio incondicional e por todos os anos de amizade e companheirismo. Obrigada por todo o apoio e consideração. Obrigada a você também Lariel, por ser praticamente a sexta irmã que Deus me concebeu. Mesmo como primas, seu apoio também moldou o meu caminho para chegar até aqui.

Aos amigos que me acompanharam na minha longa trajetória universitária, meus mais sinceros agradecimentos. Vocês são especiais (cada um a sua maneira) e eu sou muito feliz por ter dividido tantos momentos com vocês. Sei que nos esforçamos para seguir em frente nesse curso e para segurar nosso emocional mesmo diante dos problemas e dificuldades que, eventualmente, foram surgindo. Eu agradeço pelas inúmeras vezes, que mesmo não sabendo, vocês foram o meu ponto de apoio. Fazer parte do LabCat e conhecer cada um de vocês, desde os professores (Zeca e Sílvia) à vocês (Carol, Giovana, Déborah, Maria Clara, Laís, Mayara, Mateus, Gabriel, Samy, André, Pedro e Pablo) foi um enorme prazer.

Gostaria de agradecer especialmente ao menino Mateus, que é o meu braço direito desde que cheguei ao laboratório. Muito obrigada pela paciência e por todo o cuidado em me

ajudar sempre que eu precisei. Obrigada por ser um ótimo amigo e um excelente químico (porque eu já me beneficieei muito de todo o seu conhecimento).

Agradeço à professora Maria José, por ter sido sempre tão solícita e paciente em me ajudar, mesmo antes de me conhecer. A senhora foi muito importante para a conclusão desse trabalho, com todas as suas dicas e explicações.

Por fim, agradeço aos meus orientadores (professora Sílvia e professor Zeca) por sempre nos tratarem como família e por serem tão compreensivos e altruístas. Vocês são exemplos do quão possível é, ser competente e responsável, de forma humilde e leve. Acho que durante meus muitos anos de UnB, não havia conhecido professores tão empáticos como vocês. Conviver com vocês, foi muito gratificante. Aprendi muito todo esse tempo, e não foi apenas no quesito pesquisa. A vocês, meus mais sinceros agradecimentos.

*Juliane O. C. de França*

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Resumo

O poliácido láctico (PLA) é um polímero bastante versátil principalmente por ser um biopolímero biodegradável e biocompatível, isto é, ele pode se degradar em moléculas facilmente metabolizadas no corpo humano ou no ambiente. O PLA pode ser sintetizado via duas rotas principais: polimerização por abertura de anel (ROP) ou policondensação. A ROP produz polímeros de massas molares elevadas e propriedades mecânicas melhores do que a policondensação, com a desvantagem de utilizar catalisadores a base de estanho(II) que podem apresentar certa toxicidade quando sobram resíduos no PLA, principalmente, para fins médicos. Em contrapartida, os polímeros obtidos por policondensação costumam apresentar propriedades mecânicas limitadas e menores massas molares, mas, demandam condições de síntese mais amenas, além de precursores de mais baixo custo. O uso de catalisadores se faz necessário em ambas as rotas, principalmente no que concerne à produção de um polímero com elevada massa molar e estereo regularidade, que pode lhe conferir importantes propriedades físicas e mecânicas, possibilitando seu uso em variadas aplicações. Assim, o presente trabalho teve como pauta a aplicação de catalisadores heterogêneos de ácido 12-tungstosfórico (HPW) suportados em sílica, alumina e sílica-alumina na reação de policondensação do ácido L-láctico e do ácido D,L-láctico. Os polímeros obtidos utilizando o ácido D,L-láctico como precursor apresentaram resultados interessantes, como massa molar intermediária para os catalisadores de 20% HPW/sílica e 20% HPW/alumina, com valores acima de  $10.000 \text{ g mol}^{-1}$ . Os resultados de DRX e polarimetria indicam excesso do enantiômero L na composição do polímero, resultado praticamente não reportado na literatura para PLA obtido a partir de misturas racêmicas, o que sugere que os catalisadores foram enantiosseletivos. O PLA obtido a partir do ácido L-láctico e catalisado pela sílica-alumina apresentou massa molar acima de  $18.000 \text{ g mol}^{-1}$  além de também ter a formação majoritária do isômero L.

**Palavras-chave:** poliácido láctico, PLA, policondensação, ácido 12-tungstosfórico suportado, sílica, alumina, sílica-alumina, catalisadores heterogêneos, estereorregularidade, enantiosseletividade.

## Abstract

Poly(lactic acid) (PLA) is a very versatile polymer mainly because it is biodegradable and biocompatible biopolymer, i.e., it is degraded in molecules easily metabolized in the human body or in the environment. PLA can be synthesized through two main routes: ring opening polymerization (ROP) or polycondensation. ROP produces higher molar mass polymers with better mechanical properties than those produced by polycondensation, with the disadvantage of using tin(II) based catalysts, which may have certain toxicity when residues are left in the PLA, mainly for medical purposes. On the other hand, polymers obtained by polycondensation usually have limited mechanical properties and smaller molar masses, but it demands smoother synthesis conditions, as well as low cost precursors. The use of catalysts is necessary in both routes, mainly with respect to the production of a polymer with high molar mass and stereoregularity, which can impart important physical and mechanical properties, allowing its use in various applications. Thus, the present work focused on the application of heterogeneous 12-tungstophosphoric acid (HPW) catalysts supported on silica, alumina and silica-alumina in the polycondensation reaction of L-lactic acid and D,L-lactic acid. The polymers obtained using D,L-lactic acid as precursor presented interesting results, such as intermediate molar mass for the 20% HPW/Silica and 20% HPW/Alumina catalysts, with values above  $10,000 \text{ g mol}^{-1}$ . The results of XRD and polarimetry indicated an excess of the L-enantiomer in the polymer composition. These results were practically not reported in the literature for PLA obtained from racemic mixtures, which suggested that the catalysts were enantioselective. The PLA obtained from L-lactic acid and catalyzed by silica-alumina had molar mass above  $18,000 \text{ g mol}^{-1}$ , as well as presented the majority formation of the L-enantiomer.

**Keywords:** poly(lactic acid), PLA, polycondensation, supported 12-tungstophosphoric acid, silica, alumina, silica-alumina, heterogeneous catalysts, stereoregularity, enantioselectivity.



## Índice

Agradecimentos .....	iv
Resumo .....	vi
Abstract.....	vii
Lista de tabelas .....	x
Lista de figuras .....	xi
1. Introdução .....	1
1.1. Polímeros: estrutura e propriedade .....	2
1.2. Poli (ácido láctico) – PLA.....	4
1.3. Catálise e catalisadores.....	7
1.3.1. Polioxometalatos e a estrutura de Keggin – HPAs.....	8
1.3.2. Alumina – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	10
1.3.3. Sílica – SiO <sub>2</sub> .....	14
1.3.4. Sílica-alumina – SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
2. Objetivos e justificativas.....	17
3. Materiais e métodos.....	19
3.1. Materiais .....	19
3.2. Síntese dos catalisadores suportados .....	19
3.3. Síntese do PLA por policondensação .....	20
4. Técnicas de caracterização.....	21
4.1. Difração de raiosX (DRX) .....	22
4.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	22
4.3. Ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico de <sup>31</sup> P (MAS RMN de <sup>31</sup> P).....	22
4.4. Análises térmicas (TG/DTG/DSC) .....	22
4.5. Análise textural.....	23
4.6. Microcalorimetria de adsorção de piridina.....	23
4.7. Rotação óptica específica .....	23
4.8. Cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	24
5. Resultados e discussão .....	24
5.1. Caracterização estrutural e textural dos catalisadores suportados.....	24

5.1.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ...	24
5.1.2. Difração de raios X.....	27
5.1.5. Análise textural.....	31
5.2. Caracterização estrutural dos polímeros obtidos por policondensação .....	32
5.2.1. PLA obtido a partir do ácido L-lático .....	33
5.2.2. PLA obtido a partir do ácido D,L-lático.....	43
Conclusões e perspectivas.....	50
Referências.....	52
Apêndice A .....	62
Apêndice B .....	64
Apêndice C .....	66
Apêndice D .....	68
Apêndice E.....	70

## Lista de tabelas

---

<b>Tabela 1</b> – Entalpias calculadas ( $-\Delta H$ , kJ mol <sup>-1</sup> ) e número de sítios mais fortes, $n_1$ (mmol g <sup>-1</sup> ) obtidos por microcalorimetria de adsorção de piridina dos catalisadores suportados.....	31
<b>Tabela 2</b> – Propriedades texturais dos suportes sólidos utilizados, catalisadores preparados e HPW comercial.....	32
<b>Tabela 3</b> – Temperatura de degradação dos polímeros obtidos utilizando os catalisadores indicados.....	34
<b>Tabela 4</b> - Dados da distribuição das massas molares obtidas por GPC das amostras de PLA utilizando os catalisadores indicados.....	35
<b>Tabela 5</b> – Relação entre a área superficial específica dos catalisadores, obtida por BET e a massa molar ponderal dos polímeros obtidos utilizando os catalisadores indicados. ....	38
<b>Tabela 6</b> – Resultados de polarimetria das amostras de PLA preparadas utilizando os catalisadores indicados e sua correlação com as propriedades dos catalisadores. ....	41
<b>Tabela 7</b> – Dados de polarimetria das amostras de PLA obtidas a partir do ácido D,L-lático. ....	45
<b>Tabela 8</b> – Resultados das massas molares obtidas por GPC dos polímeros sintetizados a partir do ácido D,L-lático. ....	46
<b>Tabela 9</b> – Correlação entre as propriedades do catalisador e as propriedades dos polímeros. ....	49

## Lista de figuras

---

<b>Figura 1-</b> Enantiômeros a) L ou S e b) D ou R do ácido láctico .	4
<b>Figura 2</b> - Representação do lactídeo e dos enantiômeros D e L, assim como da forma meso..	5
<b>Figura 3</b> – Estrutura primária do ânion de Keggin [ $\alpha$ - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ ] <sup>n-</sup> .	9
<b>Figura 4</b> – Estrutura secundária e terciária do ânion de Keggin, respectivamente.	10
<b>Figura 5</b> – Estrutura cristalina da alumina (O: alumínio; •: oxigênio).	11
<b>Figura 6</b> – Esquema do mecanismo coordenação-inserção do catalisador de $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ na abertura do anel do lactídeo.	13
<b>Figura 7</b> – Reações entre i) (R)-Sal(Binap)H <sub>2</sub> : (R)-1 e o trietilalumínio seco com metanol e ii) reação (R)-1 com o alcóxido de alumínio, mostrando os produtos correspondentes.	13
<b>Figura 8</b> – Unidade básica dos tetraedros de sílica (Esquerda), sílica gel e os grupos de silanóis 1) geminais, 2) vicinais e 3) siloxanos (direita).	14
<b>Figura 9</b> – Metodologia empregada para a polimerização do ácido D,L-láctico e do ácido L-láctico.	21
<b>Figura 10</b> - Espectros de FT-IR das amostras de HPW e dos suportes sílica, alumina e sílica-alumina seguidas pelos materiais suportados, contendo 20%HPW.	26
<b>Figura 11</b> - Espectros de FT-IR das amostras de: a) alumina e b) 20% de HPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	27
<b>Figura 12</b> – Difrátogramas das amostras de: a) HPW; b) $\text{SiO}_2$ ; c) 20% HPW/ $\text{SiO}_2$ ; d) Sílica-alumina; e) 20% HPW/ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; f) $\text{Al}_2\text{O}_3$ e g) 20 % HPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	28
<b>Figura 13</b> - MAS RMN de <sup>31</sup> P do HPW puro, e das amostras contendo 20%HPW nos suportes de sílica, alumina e sílica-alumina.	29
<b>Figura 14</b> – Curvas termogravimétricas das amostras: a) Pré-polímero, b) PLA sem catalisador e do PLA com os catalisadores de c) HPW, d) Alumina, e) Sílica, f) Sílica-alumina, g) 20% HPW/Alumina, h) 20% HPW/Sílica e i) 20% HPW/Sílica-alumina.	34
<b>Figura 15</b> - Perfil de GPC para a amostra de PLA obtida usando o catalisador de sílica-alumina.	36
<b>Figura 16</b> – Espectros de FT-IR das amostras de PLA: a) sem catalisador, e do PLA obtido usando os catalisadores de b) HPW, c) Alumina, d) Sílica, e) Sílica-alumina, f) 20% HPW/Alumina, g) 20% HPW/Sílica e h) 20% HPW/Sílica-alumina.	39

<b>Figura 17</b> – Difratoogramas dos PLA obtidos: a) sem catalisador, e das amostras de PLA catalisadas por b) HPW, c) Alumina, d) Sílica, e) Sílica-alumina, f) 20% HPW/Alumina, g) 20% HPW/Sílica e h) 20% HPW/Sílica-alumina. ....	40
<b>Figura 18</b> - RMN de $^1\text{H}$ da amostra de PLA catalisada por: a) sílica-alumina e b) 20% HPW/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	42
<b>Figura 19</b> - RMN de $^{13}\text{C}$ do PLA catalisado por: a) sílica-alumina e b) 20% HPW/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	43
<b>Figura 20</b> – Espectros de FT-IR das amostras de PLA: a) sem catalisador, b) HPW puro, c) alumina, d) sílica, e) sílica-alumina, f) 20% HPW/Alumina, g) 20% HPW/Sílica e h) 20% HPW/Sílica-alumina.....	44
<b>Figura 21</b> – Difratoogramas do PLA: a) sem catalisador; catalisadas por: b) HPW, c) alumina, d) sílica, e) sílica-alumina, f) 20% HPW/Alumina, g) 20% HPW/Sílica e h) 20% HPW/Sílica-alumina. ....	45
<b>Figura 22</b> – Esquema do mecanismo de substituição nucleofílica promovida pela protonação da carbonila por um próton ácido do HPW, da sílica, alumina ou da sílica-alumina (aqui representados como H-B). ....	47
<b>Figura 23</b> – Curvas de DSC das amostras de PLA obtidos por catálise com: a) HPW, b) sílica, c) alumina, d) 20% HPW/Sílica e e) 20% HPW/Alumina. ....	48
<b>Figura 24</b> - Espectro de FT-IR da alumina pura.....	62
<b>Figura 25</b> - Espectro de FT-IR da Sílica pura.....	62
<b>Figura 26</b> - Espectro de FT-IR da sílica-alumina pura. ....	63
<b>Figura 27</b> - Isoterma da sílica-alumina. ....	64
<b>Figura 28</b> - Isoterma da amostra de 20% HPW/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
<b>Figura 29</b> - Isoterma da alumina.....	65
<b>Figura 30</b> - Isoterma do catalisador de 20% HPW/Alumina.....	65
<b>Figura 31</b> - Perfil de GPC do pré-polímero e do PLA obtido sem catalisador.....	66
<b>Figura 32</b> - Perfis de GPC do PLA obtido utilizando o HPW, alumina, sílica e sílica-alumina. ....	66
<b>Figura 33</b> - Perfis de GPC do PLA obtido com 20%HPW/SiO <sub>2</sub> , 20% HPW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 20% HPW/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , respectivamente.....	67
<b>Figura 34</b> - RMN de $^1\text{H}$ do PLA sintetizado: a) sem catalisador e b) com HPW.....	68
<b>Figura 35</b> - PLA catalisado por: a) Alumina e b) 20% HPW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	68
<b>Figura 36</b> - PLA obtido com: a) sílica e b) 20% HPW/SiO <sub>2</sub> . ....	69
<b>Figura 37</b> - RMN de $^{13}\text{C}$ do PLA sintetizado: a) sem catalisador e b) com HPW.....	70

<b>Figura 38-</b> PLA obtido com: a) alumina e b) 20% HPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	70
<b>Figura 39-</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do PLA obtido com: a) sílica e b) 20% HPW/ $\text{SiO}_2$ .....	71

## Lista de abreviaturas

---

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– Alumina

ASAP – Accelerated Surface Area and Porosimetry (Analisador de Poros e Área Superficial)

BET – Brunauer, Emmet e Teller

DRX – Difração de RaiosX

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Derivada da Curva Termogravimétrica

ee – Excesso Enantiomérico

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

HPW – Ácido 12-tungstosfórico

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

FT-IR– Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

MAS RMN <sup>31</sup>P – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>31</sup>P no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico

RMN <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H

RMN <sup>13</sup>C – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C

SiO<sub>2</sub> - Sílica

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Sílica-alumina

TG – Termogravimetria

T<sub>c</sub> – Temperatura de Cristalização

T<sub>d</sub>– Temperatura de Máxima Velocidade de Degradação

T<sub>g</sub> – Temperatura de Transição Vítrea

T<sub>m</sub>– Temperatura de fusão

## 1. Introdução

---

Os primeiros registros de materiais resinosos ou graxas datam da Antiguidade, onde os egípcios e os romanos utilizavam tais materiais para carimbar e selar documentos e vasilhames. No entanto, foi a partir do século XVI, que os portugueses e os espanhóis, durante a exploração das Américas, descobriram que era possível extrair das Seringueiras o látex, um material cujas propriedades de flexibilidade e elasticidade até então desconhecidas, o tornaram um atrativo comercial, representando um marco tanto social e econômico como também da ciência dos materiais [1,2].

Ao longo do século XIX foram realizados importantes avanços na síntese de materiais poliméricos, principalmente de polímeros semissintéticos como a nitrocelulose, em 1846 (obtida a partir da reação entre o algodão e o ácido nítrico) e a galalite, produzida a partir da reação entre a caseína com formaldeído por Krishe e Spittler, em 1897. Foi apenas no século XX que o primeiro polímero sintético foi produzido a partir de uma reação entre um fenol e um formaldeído, em 1912, por Leo Baekeland, sendo nomeado como baquelite [1,2].

Foi pouco depois do fim da Primeira Guerra Mundial, em 1920, que o cientista alemão, Hermman Staudinger, propôs pela primeira vez a teoria das macromoléculas. Apesar do seu estudo acerca da estrutura molecular dos polímeros ter sofrido bastante resistência da comunidade científica, a teoria de que os polímeros eram moléculas de cadeias longas e que possuíam elevado peso molecular acabou aceita décadas depois [1,3]. Após Hermman Staudinger, outros cientistas contribuíram fortemente para a descoberta de novos polímeros, como foi o caso de Carothers que trabalhou com reações de condensação para a produção de poliésteres e poliamidas (náilon). O náilon foi um sucesso comercial, principalmente, como substituto da seda natural de meias femininas [4].

A partir de meados do século XX, depois de findada a Segunda Guerra Mundial pode-se considerar que houve considerável esforço na produção de novos materiais poliméricos sintéticos. Em 1950, Karl Ziegler e Giulio Natta foram os pioneiros nos estudos de sínteses com controle da regularidade do polímero, trabalhando na síntese de polipropileno isotático que se apresentava como um sólido plástico, criando assim uma nova vertente de pesquisa baseada em sínteses estereoespecíficas de polímeros [1,5].

O século XX foi marcado pela ascensão dos plásticos a uma posição de destaque dentro da estrutura social marcada pela industrialização. Os polímeros foram introduzidos ostensivamente no cotidiano das pessoas, em objetos de uso pessoal, utensílios domésticos,



embalagens, peças de automóveis, aparelhos eletrônicos e sonoros, em filmes fotográficos, etc. Com os benefícios inerentes ao uso do plástico na sociedade se tornando cada vez mais evidentes, a problemática envolvendo a sua deposição na natureza e sua degradação foi negligenciada, uma vez que os problemas ambientais decorrentes da presença profusa de plásticos em ecossistemas aquáticos e terrestres ainda não haviam sido muito discutidos [6].

A natureza petroquímica dos plásticos mais utilizados durante os últimos séculos acarreta graves impactos ambientais relacionados à sua deposição e disposição final, tal como dos seus produtos de degradação. No entanto, avaliar o custo-benefício relacionado à produção desses materiais é de suma importância, uma vez que, em determinadas situações, os fatores socioeconômicos relacionados àquele material, podem compensar o custo ambiental intrínseco à sua produção e utilização [2,7].

Na década de 90 e nos anos seguintes, principalmente, esforços internacionais foram realizados em prol de diminuir os impactos ambientais ocasionados pela atividade humana, principalmente atividades industriais, culminando numa vertente da química intitulada química verde. O viés verde (menos agressivo ao ambiente) se tornou uma meta a ser atingida dentro de quase todo campo de pesquisas químicas [8].

As principais commodities de polímeros são provenientes de fontes não renováveis, como é o caso do polietileno tereftalato (PET), o policloreto de vinila (PVC), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS) [9]. Assim, é de interesse acadêmico e industrial a busca por materiais que possuam propriedades e aplicações semelhantes aos polímeros relatados e que, concomitantemente, possam atender aos princípios da química verde. Portanto, a produção de polímeros provenientes de fontes renováveis (biopolímeros) que sejam biodegradáveis e autossustentáveis, como, por exemplo, o poli (ácido láctico) – PLA é de fundamental importância como alternativa aos materiais comumente produzidos.

### **1.1. Polímeros: estrutura e propriedade**

Polímeros são diferentes de materiais como metais e cerâmicas, devido à longa extensão de moléculas ligadas covalentemente e elevada massa molar [10]. Eles são constituídos de unidades de repetição chamadas meros. A molécula precursora para a produção de um polímero consiste em um mero, ou seja, um monômero. Para que um mero seja passível de se tornar um polímero ele precisa apresentar ao menos dois grupos funcionais reativos ou/e duplas ligações reativas, ou seja, bifuncionalidade [1].

As interações que regem as estruturas químicas de um polímero vão desde interações intramoleculares a interações intermoleculares. Dependendo da extensão das cadeias

moleculares e se há a presença de ramificação em um polímero, a natureza dessas interações pode ser diferenciada. As principais forças regentes na cadeia polimérica principal são as do tipo ligações covalentes. A presença de outros átomos em cadeias laterais, com energias menores que àquela para a ligação C-C, leva a instabilidade da ligação e pode gerar maior propensão à degradação do polímero. Quando a ligação mais instável está inserida na cadeia principal, pode haver a quebra da cadeia principal em duas partes, diminuindo, conseqüentemente, a massa molar do polímero, afetando suas propriedades físicas e mecânicas. As forças intramoleculares vão ditar algumas propriedades dos polímeros, principalmente aquelas relacionadas à configuração e a sua estabilidade química, térmica, etc. Enquanto isso, as forças intermoleculares fracas podem ser responsabilizadas pela maior parte das propriedades físicas apresentadas pelo polímero, como grau de cristalinidade, fusão, solubilidade, etc. [1,3].

Por apresentar como característica a polimolecularidade, que significa que existem diferentes moléculas de diferentes tamanhos dentro de um mesmo polímero, a massa molecular de polímeros costuma ser descrita em termos de médias numéricas,  $M_n$ , ou médias ponderais,  $M_w$ , onde a cada uma delas é atribuída uma importante informação à respeito do material. Um polímero contendo elevados valores de  $M_n$  possui melhores propriedades mecânicas, enquanto que polímeros contendo elevados valores de  $M_w$  possuem melhor capacidade de processamento [10].

Quando um polímero é constituído de um único tipo de unidade de repetição ele é dito um homopolímero. As propriedades dos polímeros estão intrinsecamente ligadas à configuração e conformação das cadeias poliméricas. Por conformação, entende-se o arranjo geométrico dos átomos ao longo da molécula. Por configuração, entende-se o arranjo estereoquímico dos átomos, ou seja, a regularidade com a qual os átomos se dispõem ao longo da cadeia principal [1,3,11].

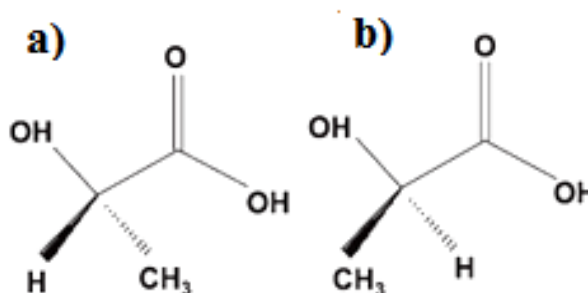
No caso de isômeros configuracionais, do tipo D e L (ou R e S), por exemplo, os polímeros podem ser classificados em razão da sua taticidade como sendo isotáticos, sindiotáticos ou atáticos. No caso de polímeros isotáticos, todos os átomos de carbono possuem a mesma configuração (D ou L) ao longo de um plano. Quando os átomos de carbono apresentam uma alternância entre isômeros D e L ao longo da cadeia, tem-se polímeros sindiotáticos. Por fim, quando os átomos de carbono quirais não possuem uma ordem estabelecida, com sequências aleatórias tem-se um polímero atático. Enfim, a taticidade de um polímero confere importantes informações a respeito da sua estrutura, por

exemplo, polímeros isotáticos são cristalinos, polímeros sindiotáticos são semicristalinos e os polímeros atáticos são predominantemente amorfos [11].

## 1.2. Poli (ácido lático) – PLA

O ácido lático ou ácido 2-hidróxiopropanóico é uma molécula quiral que pertence à classe dos  $\alpha$ -hidroxiácidos [12] que são ácidos carboxílicos que possuem um grupo hidroxila em uma posição  $\alpha$  ao grupo carboxila. A presença da hidroxila nessa posição leva a um aumento considerável na acidez da molécula, o que fica evidente ao se comparar a acidez entre o ácido  $\alpha$ -hidroxiopropanóico e o ácido propiônico, onde aquele é 10 vezes mais ácido do que esse [13]. Tal característica dos  $\alpha$ -hidroxiácidos faz com que eles sejam substâncias de elevado potencial para aplicações biomédicas e farmacêuticas.

O ácido lático possui duas formas estereoisoméricas opticamente ativas: o ácido D-lático e o ácido L-lático [14–16], conforme apresentado na Figura 1. O isômero L é produzido em humanos e outros mamíferos, enquanto que as bactérias são capazes de produzir ambos os enantiômeros [14,17].



**Figura 1-** Enantiômeros a) L ou S e b) D ou R do ácido lático [16].

O ácido lático pode ser produzido via processos fermentativos do amido e outros polissacarídeos presentes em algumas biomassas como o milho, melão da beterraba, cana-de-açúcar entre outras [12,17,18], mas, pode também, ser proveniente de fontes petroquímicas na forma de ácido rac-lático (D,L-lático) que consiste em uma mistura equimolar dos dois enantiômeros (mistura racêmica) que é a forma opticamente inativa do ácido lático [16].

O ácido lático pode sofrer reações de desidratação e esterificação com relativa facilidade, levando à formação de poliésteres ou lactonas, devido aos dois grupos funcionais presentes na molécula: o grupo carboxila e o grupo hidroxila. Decorrente disso é comum que soluções aquosas de ácido lático tenham proporções variadas dos isômeros D e L, além da

possibilidade de haverem dímeros, trímeros e até mesmo tetrâmeros na sua composição, dependendo da concentração [19].

O PLA foi sintetizado pela primeira vez em 1932, por Wallace H. Carothers, utilizando a técnica de polimerização por abertura de anel do lactídeo (ROP) [14], onde o ácido láctico era aquecido sob vácuo até formar o produto final [20,21]. Por apresentar massas molares e propriedades mecânicas abaixo do necessário para determinadas aplicações, a produção do PLA obtido foi então preterida. Foi apenas em 1956, que a *Du Pont*, utilizando uma técnica de purificação do lactídeo [14], patenteou um PLA de alta massa molar que, no entanto, apresentava suscetibilidade à degradação hidrolítica, problema este que limitava as possíveis aplicações do material, culminando na descontinuação da produção do polímero. Porém, em 1966, Kulkarni *et al.* apresentaram resultados da degradação do PLA *in vivo*, despertando assim o interesse para uma ampla área de aplicação para o PLA: a área biomédica [22]. O PLA, além de ser um biopolímero (produzido a partir de matéria-prima renovável) é biodegradável e bioassimilável. O PLA pode ser sintetizado através de duas principais rotas sintéticas: a policondensação direta e a polimerização por ROP [14,15]. O PLLA e o PDLA são polímeros semicristalinos, com grau de cristalinidade por volta de 30%, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) entre 50-70 °C e temperatura de fusão ( $T_m$ ) entre 170-180 °C [23].

O lactídeo é um dímero cíclico que pode ser formado pela ciclização de duas moléculas de ácido láctico. O lactídeo, assim como o ácido láctico, possui dois isômeros opticamente ativos e cristalizáveis: o D-lactídeo e o L-lactídeo, além de duas formas opticamente inativas: a forma racêmica, rac-lactídeo e a forma meso-lactídeo na qual cada um dos carbonos quirais apresenta uma configuração específica, um é D e o outro L [15,16,23,24] como se pode ver na Figura 2.



**Figura 2** - Representação do lactídeo e dos enantiômeros D e L, assim como da forma meso. Adaptada da ref. [14].

O PLA obtido a partir da técnica de ROP demanda processos mais caros que incluem um precursor de alto custo, o lactídeo, que para ser produzido demanda vários processos de purificação e destilação azeotrópica do solvente utilizado que acabam encarecendo o produto [25]. Outra questão associada à ROP é que nela, usualmente, é necessário o uso de catalisadores ácidos homogêneos para que o polímero final possa apresentar uma massa molar controlada [26].

PLA de altas massas molares são produzidos pela *Cargill Dow*, (*Nature Works LLC*), pela *Shimadzu* e pela *Du Pont*, utilizando catalisadores com base em Sn (II) e Zn (II) [24,25], como é o caso 2-etilhexanoato de estanho, vulgo octoato de estanho, que é o catalisador mais popular utilizado em ROP. O uso desse catalisador gera polêmicas mediante a sua toxicidade. Apesar de ser utilizado em quantidades pequenas, na faixa de centenas de ppm, e concomitante ao fato de se portar como um catalisador homogêneo, preocupações acerca da presença remanescente do composto no PLA se tornaram crescentes nos últimos anos [24,25], intensificando a procura por catalisadores alternativos para a reação. Por ser utilizado ostensivamente na indústria de alimentos como um aditivo alimentar, o estanho no estado de oxidação (II) é considerado não tóxico. No entanto, alguns autores afirmam que mesmo a presença do metal em quantidades traços inviabilizaria o uso do PLA como componente de materiais eletrônicos [24]. Apesar disso, o PLA obtido por ROP apresenta altas massas molares, na faixa de  $10^5 - 10^6$  daltons (Da), apresentando boas propriedades mecânicas [15].

A policondensação é uma rota sintética menos onerosa que a ROP, ocorrendo pela condensação das moléculas de ácido láctico sob pressão reduzida (<5 mmHg) e altas temperaturas. O PLA obtido por policondensação apresenta massas molares menores (na faixa de  $10^4$  a  $10^5$  Da), porém, faz uso de um processo mais simples de síntese, o que leva a uma diminuição de custo. As etapas de uma reação de policondensação envolvem a máxima retirada de água do sistema para formação de um oligômero de ácido láctico (OLA) assim como a inserção de um catalisador ácido apropriado e elevados tempos reacionais [15,27,28]. Em resumo: para que haja sucesso em uma reação de policondensação para a produção de PLA é de fundamental importância que haja um controle cinético da reação, que a remoção de água seja eficiente, além de métodos que possibilitem a supressão de processos de despolimerização [29].

A distribuição dos monômeros e a taticidade dos polímeros é determinante para as propriedades físicas e mecânicas do material [15], tais como temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), distribuição de massa molar, entre outras que são

primordiais para a determinação das características do material, como resistência mecânica, capacidade de moldagem, formação de filmes finos, membranas, fibras ou compósitos [30].

A fim de contornar os problemas associados à aplicação de catalisadores homogêneos, diversas pesquisas estão sendo realizadas no âmbito da catálise heterogênea, testando catalisadores que sejam eficientes na produção de um PLA de mais baixo custo e cujas propriedades se adequem a futuras aplicações. É possível encontrar uma vasta quantidade de trabalhos na literatura relatando a síntese de PLA por policondensação, utilizando o ácido L-lático (ou o L-lactídeo), enquanto que os trabalhos sobre a policondensação do ácido D,L-lático ainda são incipientes [30].

Nesse sentido serão apresentadas três diferentes matrizes sólidas: sílica, alumina e sílica-alumina, que deverão ser impregnadas com o ácido 12-tungstosfórico para testar sua atividade na reação de policondensação do ácido D,L-lático e do ácido L-lático.

### **1.3. Catálise e catalisadores**

Catalisadores são substâncias que ao serem adicionadas a determinadas reações aumentam a velocidade com a qual estas ocorrem, sem que sejam envolvidos permanentemente na reação, podendo ser regenerados ao fim do processo [31]. Os catalisadores aceleram reações reduzindo a energia de ativação e permitindo que a reação seja termodinamicamente favorecida, a ponto de ocorrer sob condições de pressão e temperatura bem mais amenas [32]. Catálise é o termo geral utilizado para descrever a ação do catalisador.

A catálise é uma das áreas mais promissoras no sentido de cumprir os requisitos da química verde, uma vez que a seletividade e a eficiência conferidas às reações pelo uso de catalisadores acarretam uma economia de recursos (principalmente energéticos) e colaboram para uma menor produção de subprodutos e resíduos. Apesar disso, os processos industriais, de forma geral, costumam fazer uso de catalisadores ácidos minerais ou inorgânicos, como ácido sulfúrico, ácido fluorídrico etc., para garantir a obtenção do produto desejado. Por serem utilizados na mesma fase que os reagentes, esses catalisadores são considerados catalisadores homogêneos e apresentam como desvantagens a dificuldade de recuperação do catalisador do meio reacional, além da impossibilidade de reuso, com consequente geração de resíduos tóxicos que podem acarretar problemas de corrosão e poluição [32].

Uma importante classe de materiais se destaca na síntese de catalisadores heterogêneos: os sólidos ácidos e básicos. Os sólidos ácidos são definidos como aqueles que mudam a coloração de um indicador básico, ou quando uma base pode ser adsorvida quimicamente na sua superfície [33]. Os principais conceitos de acidez que permeiam a

química desses materiais são, principalmente, os conceitos de acidez de Brønsted e de Lewis. Conceitualmente, ácidos de Brønsted são espécies doadoras de prótons ( $H^+$ ) e as bases são espécies receptoras de  $H^+$ . O conceito de acidez e basicidade empregado por Lewis, leva em consideração a estrutura da molécula, logo, uma espécie ácida é toda aquela capaz de receber elétrons, enquanto que uma base seria uma espécie doadora de pares de elétron [34].

Diante disso, os sólidos ácidos se apresentam como uma alternativa viável para a substituição dos ácidos inorgânicos e minerais comumente utilizados na maior parte da produção industrial. Eles se comportam como catalisadores heterogêneos e podem apresentar diversas vantagens, decorrentes, principalmente, da possibilidade de modificação estrutural a qual podem ser submetidos a fim de torná-los mais eficientes para reações específicas [35].

### **1.3.1. Polioxometalatos e a estrutura de Keggin – HPAs**

A descoberta do primeiro HPA foi atribuída a Berzelius, que percebeu que ao adicionar um sal de amônio (ortomolibdato de amônio,  $(NH_4)_2MoO_4$ ) a uma solução de ácido fosfórico havia a formação de um precipitado amarelo, que mais tarde foi reconhecido como o 12-molibdofosfato de amônio  $[(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}.nH_2O]$ . Essa descoberta impulsionou a síntese de uma série de outros heteropoliácidos, principalmente aqueles que abrangiam pelo menos três átomos além do oxigênio [36,37].

Os polioxometalatos são constituídos de combinações entre oxigênios e os metais V, W, Mo, Nb e Ta, nos seus estados de oxidação mais altos. Quando um oxoânion  $[MO_4]^{2-}$  se condensa com outro há a formação de um poliânion, que pode ser classificado como isopoliânion ou heteropoliânion. O isopoliânion é formado pela condensação de oxoânions semelhantes, enquanto o heteropoliânion é formado na medida em que a condensação ocorre em torno de centros metálicos (M) ou de heteroátomos X (e.g., Si, P, As, Ge). Um polioxometalato pode apresentar ambos os produtos de condensação: o heteropoliânion e o isopoliânion formando os chamados HPAs [38].

Os heteropoliânions podem ser assimilados por ácidos formando os chamados heteropoliácidos (HPAs) que possuem propriedades únicas como multifuncionalidade e mobilidade estrutural que são bastante importantes em processos catalíticos. Os heteropoliácidos possuem elevada acidez de Brønsted, maior do que a dos óxidos geralmente utilizados em atividades catalíticas, como a sílica e a alumina, além de apresentar propriedade redox. Ambas as propriedades podem ser ajustadas por variação na composição química de acordo com a aplicação desejada [39].

Os heteropoliânions têm várias estruturas, sendo a de Keggin, a mais estável entre elas. Por conta disso há uma variedade de estudos utilizando os heteropoliácidos de Keggin em reações variadas, principalmente, em reações de catálise. A estrutura de Keggin foi elucidada com exatidão através da utilização técnica de difração de raios X por Keggin, em 1933. O HPA de Keggin com a mais alta acidez da série é o ácido 12-tungstofosfórico, de fórmula geral:  $H_3PW_{12}O_{40}$ , vulgo HPW. Por apresentar três eixos de simetria, a rotação da estrutura de Keggin pode gerar até cinco isômeros, sendo que apenas três deles são sintetizáveis e passíveis de serem isolados [38]. Sua estrutura  $\alpha$ -Keggin é composta por um tetraedro de  $PO_4$  central, compartilhados pelos vértices e pelas arestas por doze octaedros de  $WO_6$ . Os octaedros são organizados em quatro unidades de tríades de  $W_3O_{13}$ , que por sua vez, são constituídas por três octaedros compartilhados pelas arestas e com um átomo de oxigênio em comum que é compartilhado com o tetraedro central de  $PO_4$ . Logo, é possível separar os 40 oxigênios presentes na estrutura de Keggin em quatro grupos: 12 oxigênios terminais do tipo  $W=O$ , 12 oxigênios ligados pelas arestas (forma angular), quatro oxigênios internos do tipo  $W-O-P$ , além dos oxigênios ligados pelos vértices e compartilhados pelos octaedros das tríades  $W_3O_{13}$  [37,38,40].

A estrutura completa de um HPA de Keggin apresenta três partes principais, que são distinguidas como: estrutura primária, estrutura secundária e estrutura terciária. A estrutura primária é a estrutura  $\alpha$ -Keggin, apresentada na Figura 3.

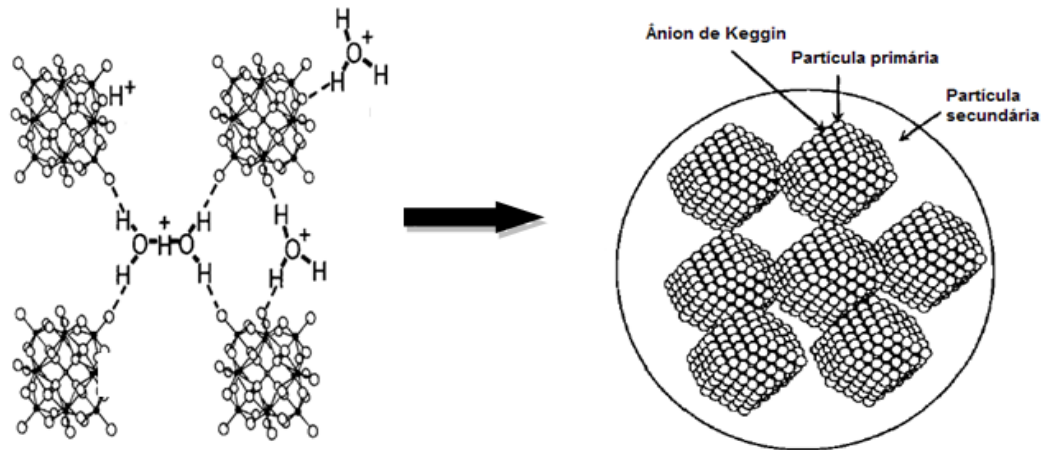


**Figura 3** – Estrutura primária do ânion de Keggin [ $\alpha$ - $XM_{12}O_{40}$ ]<sup>n-</sup> [40].

A estrutura secundária abrange as águas de cristalização, os cátions e outras moléculas presente na estrutura e está intimamente relacionada com o grau de hidratação do HPA. Já a estrutura terciária é constituída de uma rede cúbica de corpo centrado (CCC), com um oxigênio coordenado a duas moléculas de água, formando a espécie  $H_2O_5^+$  que se liga por



ligação de hidrogênio com quatro ânions vizinhos. Assim, ela engloba partículas iônicas que vão determinar as características da área superficial, como volume e distribuição de poros [37]. A Figura 4 ilustra as estruturas secundárias e terciárias.



**Figura 4**– Estrutura secundária e terciária do ânion de Keggin, respectivamente. Adaptado de [41].

O interesse por utilizar os HPAs como substitutos para ácidos inorgânicos comumente empregados nas mais diversas atividades industriais vem se tornando cada vez maior. Problemas relacionados à sua solubilidade em meio aquoso e à sua baixa área superficial demandam processos que viabilizem utilizá-lo, de forma a manter, ou, potencializar suas propriedades. Um dos principais métodos utilizados para este fim é suportá-los em matrizes inertes e porosas, que possam contribuir com a elevação da área superficial e com a não solubilização em meio aquoso [42]. Os principais suportes reportados para a imobilização do HPW incluem a sílica gel, carbono e sílicas mesoporosas. Os suportes de óxidos de alumínio são menos utilizados, pois era suposto que o ânion de Keggin sofria decomposição nessas superfícies, inviabilizando sua imobilização. No entanto, alguns trabalhos demonstraram que é possível estabilizar o ânion de Keggin na superfície desses óxidos, por exemplo, em aluminossilicatos, desde que utilizando métodos de preparação adequados [43].

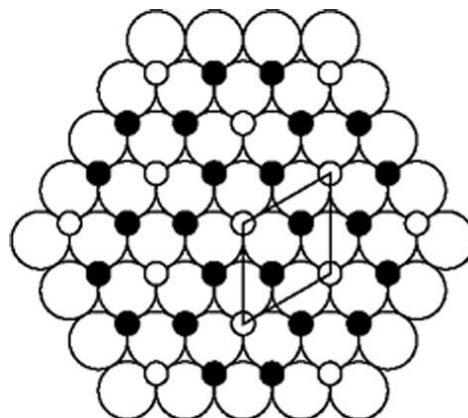
### 1.3.2. Alumina – $\text{Al}_2\text{O}_3$

O alumínio é o metal mais abundante na crosta terrestre. Devido aos orbitais *p* semi preenchidos presentes na sua estrutura atômica, o alumínio é considerado um ácido de Lewis, podendo se coordenar a outros átomos constituindo vários óxidos e hidróxidos. Devido ao seu caráter anfótero o alumínio pode formar tanto óxidos ácidos quanto básicos [44]. Muitos complexos de alumínio são amplamente utilizados na catálise, desempenhando importantes papéis inclusive na síntese de polímeros.

Alumina é um termo usado para tratar os óxidos e hidróxidos de alumínio e possui pelo menos cinco fases cristalinas com estabilidade termodinâmica, além de outras fases metaestáveis [45]. A alumina é de longe o material mais utilizado na indústria. Ela possui boa disponibilidade além de propriedades estruturais e superficiais que permitem utilizá-la em uma variedade de processos industriais (e.g., abrasivo, catalisador, suporte de catalisadores) [46].

A alumina pode ser encontrada como o mineral *coríndon* na sua forma termodinamicamente mais estável: a  $\alpha$ -alumina – um material refratário de elevada dureza [44,47]. A  $\alpha$ -alumina não é muito adequada para processos catalíticos que demandem materiais com elevada área superficial ( $<10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e porosidade. A  $\alpha$ -alumina comercial costuma ter uma área superficial específica de cerca de  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , sendo que a área máxima já reportada foi de  $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [48]. Outras formas de alumina com áreas superficiais maiores podem ser sintetizadas através da decomposição térmica dos hidróxidos de alumínio, sendo possível a obtenção de pelo menos sete formas metaestáveis existentes entre as temperaturas de decomposição dos hidróxidos e a temperatura da primeira cristalização da  $\alpha$ -alumina [49].

A porosidade e a área superficial das aluminas de transição são decorrentes da rápida perda de massa ocasionadas pelo aquecimento, que acaba não sendo acompanhada pela diminuição nas dimensões externas das partículas de hidróxido de alumínio [50]. As formas cristalinas da alumina são:  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\rho$ , e  $\chi$  e dependem intimamente do tratamento térmico a qual ela é submetida. A desidratação de hidróxido de alumina a temperaturas abaixo de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  podem levar à formação da forma  $\gamma$ -alumina, a forma mais comum da alumina, que possui uma elevada área superficial, o que favorece seu uso em reações de catálise heterogênea [44].



**Figura 5**– Estrutura cristalina da alumina (O: alumínio; •: oxigênio) [47].

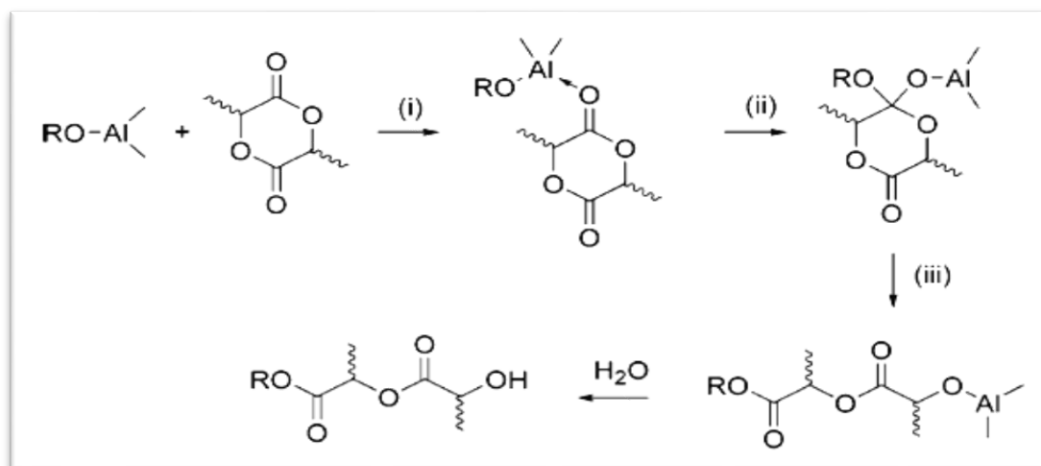
Parry estudou a natureza dos sítios ácidos em alguns sólidos ácidos, dentre eles a  $\eta$ -alumina desidratada, através da análise de espectros de infravermelho com adsorção de

piridina a altas temperaturas. Os resultados apresentados evidenciaram a presença de sítios de Lewis, decorrente das bandas de absorção nas frequências características na faixa de 1583-1632  $\text{cm}^{-1}$  e pela ausência da banda em 1540  $\text{cm}^{-1}$  característica de sítios de Brønsted. Além disso, foi verificado que os possíveis prótons presentes na superfície da alumina, não foram capazes de converter a piridina em íon piridínio, após adição de vapor de água a um disco contendo piridina, pela ausência da banda em 1540  $\text{cm}^{-1}$  referente ao íon piridínio, que também é indicativo da ausência de sítios de Brønsted [51]. Outros estudos de adsorção de amônia mostram que há presença de sítios de Brønsted na superfície, mas, de baixa acidez, uma vez que foram capazes de se ligar à amônia que, comparativamente, é uma base mais forte que a piridina, absorvendo radiação de infravermelho na região característica da ligação  $^+\text{N-H}$  do íon amônio [52].

A forma mais usual de modificar a superfície da alumina é baseada no tratamento térmico do material. Alterar a acidez dos seus sítios ácidos é relativamente fácil, por exemplo, pela inserção de cátions alcalinos que diminuem a acidez dos sítios de Brønsted e de Lewis [45]. Flockhart e colaboradores provaram através de seus estudos acerca da estrutura das superfícies ativas da alumina e da sílica-alumina, a coexistência tanto de propriedadesceptoras quanto doadoras de elétrons (oxidantes e redutoras) na superfície da alumina [53].

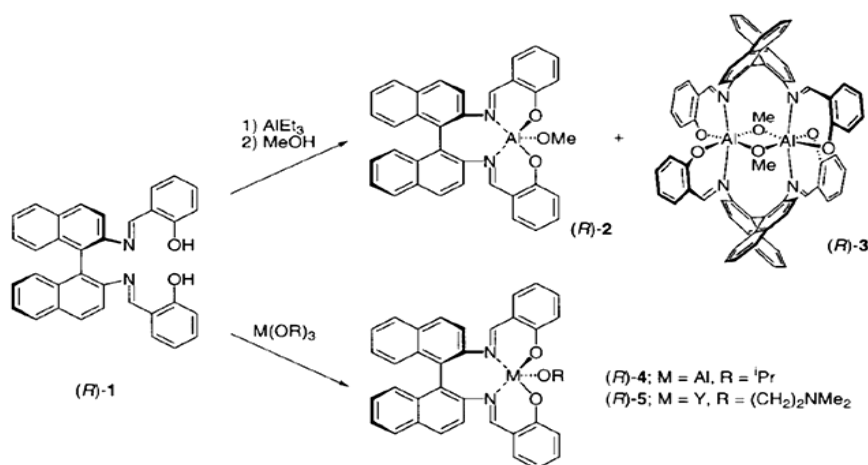
Estudos sobre complexos de alumínio sendo utilizados para catalisar reações de ROP de ésteres cíclicos (como o lactídeo) foram realizados como uma alternativa a catalisadores a base de estanho. O isopropóxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ , foi utilizado na polimerização do lactídeo, mas, por se mostrar consideravelmente menos ativo do que o octoato de estanho, ele passou a ser mais utilizado para fins de testes mecanísticos [54].

O mecanismo proposto para esse tipo de interação foi intitulado de mecanismo de coordenação-inserção que ocorre em três etapas. A primeira etapa envolve a coordenação do monômero com o sítio de Lewis (Al), seguida pela adição nucleofílica do grupo alcóxido ao carbono da carbonila. A segunda etapa consiste na consequente quebra da ligação entre o grupo acila-oxigênio. Enfim, há a formação de um grupo hidroxila terminal decorrente da hidrólise da ligação entre o metal e o alcóxido [54], conforme o esquema da Figura 6.



**Figura 6**– Esquema do mecanismo coordenação-inserção do catalisador de  $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$  na abertura do anel do lactídeo [54].

Ovitt e Coates obtiveram PLA de diferentes taticidades a partir da ROP do *rac*-lactídeo ou do *meso*-lactídeo, utilizando catalisadores de sítio único (*single-site catalyst*) de alcóxidos de alumínio e de ítrio (Figura 7). Eles utilizaram um complexo quiral, (R)-Sal(Binap)- $\text{AlOCH}_3$ , que já tinha sido considerado um catalisador quiral e que apresentava certo estéreo controle em reações de ROP do *rac*-lactídeo, produzindo estéreo blocos com alto teor do enantiômero L. No trabalho realizado, eles foram capazes de obter PLA heteroatático a partir do *meso*-lactídeo utilizando um catalisador racêmico do alcóxido de alumínio, *rac*-4. Eles também sintetizaram um catalisador de alcóxido de ítrio, (R)-5, enantiomericamente puro, o qual foi testado e que, no entanto, não apresentou estéreo controle sobre a reação. O mesmo complexo enantiomericamente puro, mas, contendo o alumínio no centro metálico, ao invés de ítrio, (R)-4 foi testado na reação e apresentou excelente estéreo controle, gerando um polímero sindiotático [55].

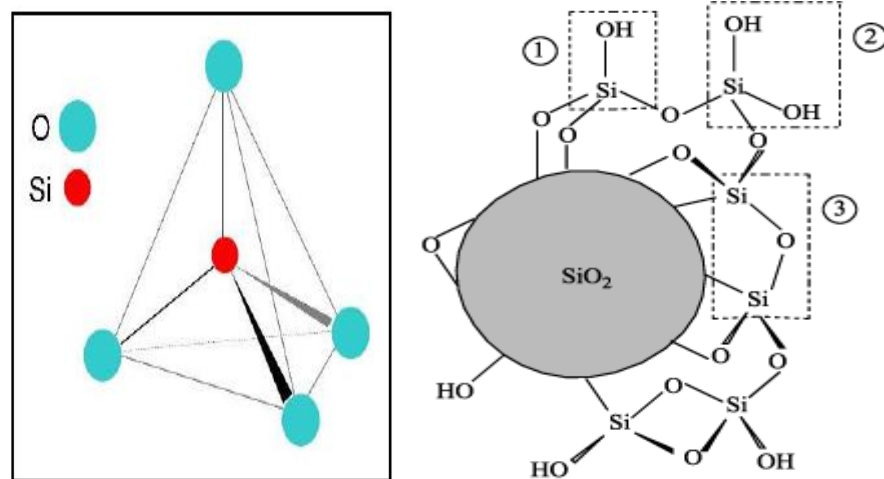


**Figura 7**– Reações entre i) (R)-Sal(Binap) $\text{H}_2$ : (R)-1 e o trietilalumínio seco com metanol e ii) reação (R)-1 com o alcóxido de alumínio, mostrando os produtos correspondentes [55].

### 1.3.3. Sílica – SiO<sub>2</sub>

O silício é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Ele está presente numa ampla variedade de minerais com diferentes formas e aplicações, que compreende argilas e quartzos e até algumas gemas como topázio e ágata. A sílica é o termo utilizado para designar os compostos constituídos de SiO<sub>2</sub>, seja na forma cristalina, amorfa, hidratadas ou hidroxiladas (silicol ou silanol). Por outro lado, o termo silicato se refere a compostos que possuem outros átomos além de silício e oxigênio. A sílica pode existir na forma cristalina ou amorfa, por exemplo, na forma de sílica gel [56].

A sílica pode ser sintetizada a partir da reação entre um metassilicato alcalino e um ácido, formando uma espécie de gel. Aquecimento por volta de 100 °C elimina a água fisicamente adsorvida resultando na sílica-gel. A sílica-gel apresenta uma estrutura composta de grupos silanóis – tetraedros de silícios ligados a grupos hidroxilas– que se condensam formando uma cadeia polimérica de silícios arranjados na forma de tetraedros irregulares [30] (Figura 8). As águas de hidratação podem ser retiradas por aquecimento, desobstruindo os silanóis da superfície e aumentando sua reatividade. A sílica, assim como a alumina, apresenta estruturas intrinsecamente relacionadas com o tratamento térmico ao qual foi submetida. A sílica gel possui a mesma unidade básica da sílica: o tetraedro de SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> [56,57].



**Figura 8**– Unidade básica dos tetraedros de sílica (Esquerda) [57], sílica gel e os grupos de silanóis 1) geminais, 2) vicinais e 3) siloxanos [56] (direita).

Sonwalkar e colaboradores trabalharam na síntese de PLA por condensação direta catalisada por uma enzima (lípase), utilizando solventes e sílica gel azul como agente secante no meio reacional. A sílica gel azul (área superficial interna entre 500 e 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) foi selecionada, principalmente, pelo fato de ser indicadora de umidade (através da sua mudança

da cor azul para a cor rosa) logo quando a água fosse absorvida durante as etapas da polimerização, seria macroscopicamente observável pela ação do indicador. Os solventes testados na reação foram solventes hidrofóbicos: clorofórmio, acetato de etila e decano. Os autores avaliaram a influência dos solventes na reação a fim de selecionar o solvente adequado bem como a atividade da lipase durante o curso da reação. Porém, o ponto focal do trabalho está no fato de que quando avaliados os sistemas com adição de sílica gel azul, houve um aumento significativo na conversão do ácido láctico comparado àqueles em que a sílica gel não se fez presente. O interessante é que foram realizados testes apenas com a lipase, a lipase+sílica e apenas com a sílica na reação e o sistema que apresentou a maior conversão, foi o com a sílica gel, o que confirmou a atividade catalítica que ela exerceu no meio [58].

Wu *et al.* descrevem a utilização da sol de SiO<sub>2</sub> gel (ácida) (ASS) em uma reação de policondensação por fusão do ácido láctico para a formação de nanocompósitos de PLA/SiO<sub>2</sub>. A sílica foi fundida com o ácido L-láctico, servindo como enxerto para a reação de polimerização, enquanto que o catalisador utilizado foi o SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O/TSA (TSA = ácido toluenosulfônico). Apesar disso, foram verificadas melhorias associadas ao material final, avaliadas pelo quesito coloração do nanocompósito, pois as nanopartículas obtidas apresentavam um tom mais amarelado quando sintetizadas sem o enxerto. O rendimento da reação ficou basicamente inalterado, enquanto a massa molar do polímero variou para valores mais baixos, principalmente ao aumentar o teor de sílica na reação. Além disso, houve uma mudança na polaridade do material indo de hidrofílico a quase hidrofóbico [59].

Wilson e Jones realizaram um estudo utilizando quatro tipos de sílica (com diferentes porosidades) que foram funcionalizadas com ácido sulfônico para a polimerização por abertura de anel da  $\epsilon$ -caprolactona. Os resultados obtidos foram promissores e o catalisador mostrou ter um controle estereoquímico sobre o polímero gerado, corroborado por resultados de RMN <sup>1</sup>H e de ponto de fusão. Assim, os catalisadores com a sílica funcionalizada foram considerados eficazes para a ROP da  $\epsilon$ -caprolactona, mesmo apresentando atividade aquém da apresentada pelo catalisador homogêneo correspondente. Outro contratempo se deu com relação ao reciclo e reuso do catalisador, não tendo sido possível com os métodos utilizados pelos autores [60].

Muitos estudos recentes visam explorar a funcionalização da superfície da sílica para utilizá-la como suporte para nanocompósitos de PLA em ensaios de liberação de drogas, por exemplo, porém, trabalhos a respeito da ação catalítica que ela exerce nas reações de polimerização do ácido láctico ou do lactídeo ainda são incipientes.

A superfície porosa da sílica gel e a concomitante facilidade de modificá-la mediante a presença dos grupos silanóis (-SiOH) na sua estrutura, juntamente com o seu baixo custo, fazem dela um material de alta versatilidade, podendo ser utilizada como material cerâmico, absorvente, substrato, catalisador, agente dessecante, suporte cromatográfico etc. Para a catálise heterogênea, a sílica se apresenta como catalisador, mas, principalmente como suporte para catalisadores, devido aos grupos silanóis ativos na sua superfície [57].

#### 1.3.4. Sílica-alumina – SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A sílica-alumina possui diversas aplicações industriais que compreendem reações de craqueamento catalítico, desidratação de alcoóis, oligomerização de olefinas leves, dentre várias outras. Ela também é muito utilizada como suporte, devido à sua estrutura porosa e natureza ácida [61].

A sílica-alumina é um óxido misto amorfo (ASA) ou parcialmente amorfo que consiste em redes de tetraedros de sílica e de alumina interconectados entre si. Ela apresenta sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, e por vezes sítios básicos de Lewis (fracos) [62], que são frequentemente associados à sua atividade catalítica. A natureza desses sítios ácidos, principalmente dos sítios de Brønsted, ainda não foi estabelecida de forma exata, sendo bastante discutida na literatura [61,63].

Desde o começo dos estudos sobre a acidez da sílica-alumina, através da adsorção de bases como a piridina e amônia avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho, foram verificadas a presença dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, pela presença de bandas em frequências características da interação da base com o suporte tanto por coordenação (indicação dos sítios ácidos de Lewis) quanto por protonação (indicação dos sítios de Brønsted) [61].

A natureza dos sítios ácidos de Brønsted na sílica-alumina acaba sendo alvo de muitas controvérsias, uma vez que eles são mais fortes do que àqueles apresentados por seus precursores isolados (a sílica e a alumina), contudo, são mais fracos que os dos aluminossilicatos microporosos, como as zeólitas [61,64].

A razão SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de extrema relevância para as propriedades ácidas do material. Por exemplo, em materiais de sílica-alumina contendo alto teor de alumínio (razão Si/Al <7/3), foram encontradas evidências da existência de um íon de alumínio pentacoordenado (Al<sup>V</sup>) que aumenta consideravelmente a acidez dos sítios de Brønsted do material. A coexistência entre essa espécie de Al<sup>V</sup> e a espécie Al<sup>IV</sup> induz maior acidez de Brønsted nos grupos silanóis terminais do que aquelas apenas com alumínio tetraédricos. Wang *et al.*

sintetizaram a ASA rica em Al<sup>V</sup> por pirólise por aspersão por chama, a 2000 K de temperatura, evidenciando aumento da acidez nesse material [65].

Por ser um sólido amorfo, a elucidação estrutural da sílica-alumina é muito complicada. Alguns estudos teóricos foram feitos, utilizando como referência o comportamento ácido de outros sólidos, como as zeólitas. Uma das principais explicações que vigora atualmente utiliza dos postulados de Tanabe [64] para concluir que os sítios ácidos presentes na sílica-alumina, são, possivelmente, provenientes de uma substituição isomórfica de Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup> na rede de sílica, a altas temperaturas de calcinação, e que levam a um desequilíbrio de cargas que deve ser compensada pela adição de um próton, explicando os sítios ácidos de Brønsted [61,62].

Considerando as distintas propriedades ácidas dos materiais apresentados, catalisadores de HPW e os suportes de sílica, alumina e sílica-alumina foram escolhidos para a reação de policondensação devido a sua disponibilidade e baixo custo juntamente ao fato de terem sido avaliados e testados em várias reações pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília.

## 2. Objetivos e justificativas

O objetivo principal do presente trabalho foi produzir PLA através da técnica de policondensação direta do ácido lático utilizando catalisadores heterogêneos baseados em HPW suportado em três diferentes matrizes sólidas: sílica, alumina e sílica-alumina, que apresentam boa disponibilidade, baixo custo e baixa toxicidade.

Como já foi abordado anteriormente, o PLA é um polímero verde com diversas possibilidades de aplicações que dependem, invariavelmente, das suas propriedades mecânicas e térmicas que resultam dos tipos de interações, encadeamento das cadeias poliméricas, tamanho das cadeias, grau de cristalinidade, taticidade, etc. Dessa forma, é de suma importância caracterizar minuciosamente a estrutura polimérica, com relação à massa molar, cristalinidade, propriedades térmicas, pureza óptica, entre outras. Tais informações acerca do PLA podem expandir ou restringir seu campo de aplicação, uma vez que a processabilidade do polímero vai estar diretamente relacionada com os aspectos em questão.

A escolha do método de policondensação direta, para produzir o PLA, se deu considerando os reagentes disponíveis no laboratório (ácido D,L-lático e ácido L-lático) e um aparato experimental simplificado com o qual foi possível conduzir as sínteses dos polímeros. Além disso, o custo de produção do polímero era relativamente baixo, com a síntese



ocorrendo em poucas etapas e com condições reacionais amenas, o que motivou, em parte, a realização do trabalho.

A seleção dos catalisadores, por outro lado, foi realizada considerando o trabalho desenvolvido anteriormente no nosso grupo de pesquisa [30]. Os catalisadores de 20% HPW suportados em carbono ativado, já haviam sido testados na policondensação do ácido D,L-lático e, considerando os resultados apresentados como promissores, houve um impulso na aplicação do HPW imobilizado em outros suportes sólidos na reação, utilizando essa mesma relação mássica: 20% HPW com relação à massa do suporte. Além da síntese utilizando o ácido D,L-lático, a aplicação dos catalisadores na reação de policondensação do ácido L-lático foi almejada, já que essa é muito mais reportada na literatura, sendo que então, os resultados obtidos seriam mais facilmente comparados, aumentando a credibilidade dos catalisadores frente ao processo de polimerização do ácido lático.

Sumarizando, os objetivos específicos do trabalho foram:

- Sintetizar catalisadores de 20 % HPW/suporte (sílica, alumina e sílica-alumina) via impregnação incipiente;
- Caracterizar estruturalmente os catalisadores através das técnicas de Espectroscopia no IV com transformada de Fourier, difração de raios X, microcalorimetria de adsorção de piridina na fase líquida e MAS RMN de  $^{31}\text{P}$ , a fim de atestar a presença e interação do ânion de Keggin nos suportes;
- Caracterizar texturalmente os catalisadores através da técnica de fisissorção de  $\text{N}_2$  à  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (ASAP), a fim de conferir propriedades como área superficial específica e volume de poros;
- Produzir PLA através da policondensação direta utilizando os catalisadores sintetizados;
- Caracterizar e avaliar os polímeros obtidos, utilizando técnicas de análises térmicas: Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial;
- Caracterizar e avaliar, estruturalmente, os polímeros obtidos, com técnicas de IV, DRX, RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  e GPC;
- Caracterizar os polímeros em termos de sua pureza óptica através de medidas de polarimetria.

### 3. Materiais e métodos

---

Nesta seção serão apresentados os materiais utilizados durante os processos de síntese tanto dos catalisadores quanto dos polímeros, assim como a metodologia de impregnação dos catalisadores e da policondensação do ácido láctico.

#### 3.1. Materiais

- Ácido 12-tungstosfosfórico hidratado,  $\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (HPW), pureza  $\geq 99,9\%$ , SIGMA–ALDRICH;
- Sílica, dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), tamanho de partícula de 0,2 – 0,3  $\mu\text{m}$ , área superficial de 200  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , SIGMA;
- Alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Brokman, acidic), pureza  $\geq 98\%$ , SIGMA–ALDRICH;
- Sílica-alumina,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12 % em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ALDRICH;
- Água purificada por osmose reversa (Q842 – 210, QUIMIS);
- Ácido clorídrico, HCl, solução 37%, VETEC;
- D,L-ácido Láctico,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , solução 84,5-85,0%, VETEC;
- Piridina, *Aldrich, Sure/Seal*, mínimo de 99%;
- Ciclo-hexano (Vetec, 99,8%);
- Tetrahydrofurano (THF), Aldrich, 99,9%;
- Álcool metílico absoluto,  $\text{CH}_4\text{O}$ , pureza  $\geq 99,8\%$ , J. T. BAKER;
- Álcool etílico absoluto,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , pureza  $\geq 99,8\%$ , VETEC;
- Clorofórmio absoluto,  $\text{CHCl}_3$ , CROMOLINE – QUÍMICA FINA;
- Brometo de potássio, KBr, pureza  $\geq 99,5\%$ , VETEC;
- Gás nitrogênio industrial (4.5), pureza  $\geq 99,99\%$ , WHITE MARTINS;
- Ar sintético analítico (5.0), pureza  $\geq 99,999\%$ , WHITE MARTINS;
- Gás nitrogênio analítico (5.0), pureza  $\geq 99,99\%$ , WHITE MARTINS.

#### 3.2. Síntese dos catalisadores suportados

Os suportes de sílica e alumina foram usados sem tratamentos prévios do fornecedor. O suporte de sílica-alumina, suprido na forma amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) foi calcinado a 550 °C/8 h, a fim de obter a forma protônica através da eliminação térmica de  $\text{NH}_3$ . Os catalisadores de HPW suportado em sílica, alumina e sílica-alumina foram preparados a partir da técnica de impregnação incipiente, na qual é calculada a quantidade mínima de ácido necessária para preencher os poros do suporte, utilizando como base o volume de poros de cada material. Essa

técnica consiste em dissolver o heteropoliácido em determinada quantidade de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , e aspergir gota a gota essa solução no suporte, sob agitação mecânica. Finalizada essa etapa, o balão onde ocorreu a impregnação foi levado ao rotoevaporador, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$  a fim evaporar todo o solvente e fixar o precursor nos poros. Esses materiais foram então tratados em forno mufla a  $400 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$  [66].

As condições experimentais ótimas para aplicação na reação de policondensação, como temperatura e tempo de calcinação do catalisador, proporção de HPW nos suportes, entre outras, foram definidas nas referências [30,67,68] nas dependências do Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília.

### **3.3. Síntese do PLA por policondensação**

A síntese do PLA se deu por policondensação direta em duas etapas: a primeira é a etapa de formação do pré-polímero, que consiste na retirada do máximo de água possível do sistema e, conseqüentemente, início do crescimento da cadeia polimérica e a segunda, consiste na adição do catalisador e formação do polímero.

#### **i) Formação do pré-polímero**

Adicionou-se 15 mL do ácido (L ou D,L) láctico a um balão de três bocas de 50 mL, sendo que em uma das bocas adicionou-se um termopar, a fim de manter controlada a temperatura reacional, e na outra conectou-se um condensador de Allihn (tipo bola) para retirar a água do sistema durante o processo de pré-polimerização. Durante essa etapa, adicionou-se uma conexão para a entrada de gás  $\text{N}_2$  industrial na boca remanescente do balão. A reação ocorreu sob agitação magnética de 340 rpm e aquecimento de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h.

#### **ii) Síntese do polímero**

Depois de finalizada a etapa de pré-polimerização, o condensador foi retirado, o catalisador foi adicionado à reação e a purga de gás foi trocado por vácuo. O balão foi hermeticamente fechado e o sistema mantido sob condição de pressão reduzida e aquecimento de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 h, tal como disposto na referência [30]. Finalizada esta etapa, a fim de separar o catalisador e o polímero, foram adicionados 10 mL de clorofórmio ao produto da reação (catalisador + polímero), uma vez que o polímero é solúvel, mas os catalisadores utilizados não são solúveis em clorofórmio. Assim, para efetivar a separação, a suspensão do polímero solúvel com o catalisador foi centrifugada para a completa separação. Por fim, a solução centrifugada contendo o polímero foi vertida em um balão de fundo redondo de 100 mL na qual foram adicionados 50 mL de metanol. O polímero foi seco por rota-evaporação á

60 °C por 1 h e pulverizado utilizando gral e pistilo até a obtenção de um sólido homogêneo. A Figura 9 ilustra resumidamente o processo.

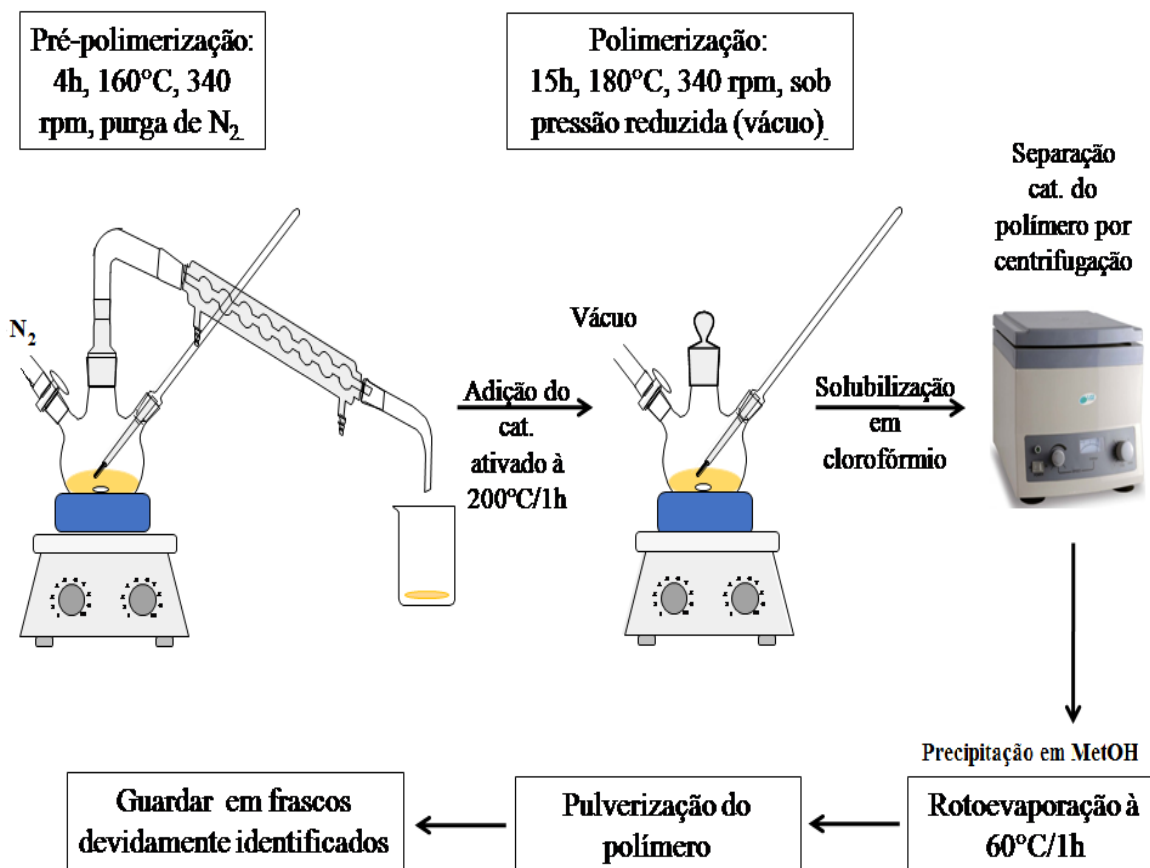


Figura 9– Metodologia empregada para a polimerização do ácido D,L-lático e do ácido L-lático.

#### 4. Técnicas de caracterização

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FT-IR), difração de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear em estado sólido (MAS RMN) de <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al e <sup>31</sup>P, termogravimetria (TG/DTG), adsorção gasosa de piridina, adsorção de N<sub>2</sub> a baixa temperatura (-196 °C), teste de lixiviação acompanhada por espectroscopia no ultravioleta/visível (UV-VIS).

Os polímeros foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), ressonância magnética nuclear em estado líquido (RMN) de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C, difração de raios X (DRX) e polarimetria.

#### 4.1. Difração de raiosX (DRX)

Os padrões de DRX foram obtidos em um difratômetro de pó *Bruker* (modelo D8 Focus,  $\theta$ - $2\theta$ ) usando radiação  $\text{CuK}\alpha = 0,15418\text{nm}$ , operando a 40kV e corrente de 30mA, com varredura de  $1^\circ\text{min}^{-1}$  e incrementos de  $0,02^\circ$  para todas as amostras. Foram utilizados intervalos de  $2\theta = 5$  a  $35^\circ$  para os polímeros e de  $5$ - $50^\circ$  para os catalisadores.

#### 4.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A amostra foi pulverizada em KBr na proporção de 1:100 (1mg da amostra para 100 mg de KBr) e prensada em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ). Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro modelo *Nicolet 6700* da *Thermo Scientific* em modo transmitância com 254 varreduras e resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ , de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3. Ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico de $^{31}\text{P}$ (MAS RMN de $^{31}\text{P}$ )

Para os catalisadores sólidos, foi utilizado um espectrômetro *Bruker, Avance III HD-Ascend* (14,1 T, 600 MHz para  $^1\text{H}$ , Alemanha). A espectroscopia de ressonância magnética nuclear em estado sólido (MAS RMN) de rotação no ângulo mágico foi realizada em uma sonda CP/MAS de 4 mm com rotores de zircônia. As condições para  $^{31}\text{P}$  foram as seguintes: frequência de 243,1 MHz, velocidade de rotação de 10 kHz, duração de pulso de  $4,75\ \mu\text{s}$  e intervalo de 10 s entre pulsos e 512 aquisições. A referência utilizada foi  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\delta = 0,9$  ppm), a qual foi corrigida para  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% ( $\delta = 0$  ppm).

Para as amostras líquidas, utilizou-se um espectrômetro *Varian Mercury Plus* (EUA) a 7,05 T e frequência de 300 MHz para  $^1\text{H}$  com tubo de vidro de 5 mm e velocidade de rotação de 20 Hz. As condições utilizadas para a aquisição dos espectros foram: a) Para a RMN  $^1\text{H}$ , frequência de 300 MHz, pulso único com duração de  $4,5\ \mu\text{s}$  e tempo de aquisição de 0,1 s. O intervalo entre os pulsos foi de 1 s, mínimo de 20 aquisições, utilização de clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7,3$  ppm) e referência interna de tetrametilsilano (TMS); b) Para a RMN de  $^{13}\text{C}$  foi usada a frequência de 75,459 MHz, pulso único de  $4,5\ \mu\text{s}$  de duração e tempo de aquisição de 0,1 s, o intervalo de desacoplamento de  $^1\text{H}$  com pulsos de 1 s, mínimo de 1000 aquisições e referência interna de  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77,0$  ppm).

#### 4.4. Análises térmicas (TG/DTG/DSC)

Os catalisadores e os polímeros foram analisados utilizando um analisador térmico simultâneo modelo SDT 2960 da *TA Instruments*, aplicando uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$

min<sup>-1</sup> a partir da temperatura de 25°C (temperatura ambiente) até 800 °C com fluxo de ar sintético analítico a 100 mL min<sup>-1</sup> para os catalisadores. Para os polímeros, a taxa de aquecimento foi de 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente (25 °C) até 600 °C em fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup> de gás nitrogênio analítico. Foram utilizados cadinhos de platina tanto para os catalisadores quanto para os polímeros. Foram utilizados cerca de 15 mg de amostra e de referência ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Aldrich*), para cada análise.

As análises de DSC (calorimetria exploratória diferencial) foram realizadas em um instrumento *Shimadzu Scientific*, modelo DSC-60 de -25 a 250 °C, sob fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> analítico e utilizando cerca de 5 mg de amostra em um cadinho de alumínio fechado.

#### 4.5. Análise textural

A análise textural foi realizada através da fisissorção de N<sub>2</sub> à -196 °C em um equipamento ASAP 2020C da *Micromeritics*. As áreas superficiais específicas e os volumes de poro foram determinados a partir das isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio, sendo calculadas utilizando os métodos BET e BJH, respectivamente. Para o procedimento de degaseificação, foram necessários 0,5 g de catalisador. O procedimento ocorreu sob vácuo durante 12 h a 100 °C, antes das medidas de adsorção ser realizadas.

#### 4.6. Microcalorimetria de adsorção de piridina

A acidez dos materiais obtidos, com exceção dos materiais com sílica-alumina, foi analisada por microcalorimetria de adsorção de piridina na fase líquida, usando ciclo-hexano purificado por destilação sob P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O HPW foi suspenso em 50 mL de ciclo-hexano anidro, enquanto que uma solução de piridina foi adicionada por incrementos a partir de uma bomba de seringa à suspensão. Após cada adição, o calor da reação entre a base e o sólido foi medido usando um calorímetro, modelo ISC 4300 da *Calorimetry Sciences Corporation*. Esperou-se por volta de quatro a cinco minutos entre cada adição, o que foi constatado ser suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio.

#### 4.7. Rotação óptica específica

A rotação óptica específica ( $[\alpha]_D^{25}$ ) foi determinada através de um polarímetro, modelo automático *Bellingham + Stanley* ADP220 com um tubo de preenchimento de amostra de 200 mm. As medidas foram realizadas em comprimento de onda de 589,3 nm e temperatura 25 °C. Foi preparada e analisada uma solução de 0,1g L<sup>-1</sup> do polímero em clorofórmio. O excesso enantiomérico (ee) foi calculado de acordo com a seguinte equação:  $ee (\%) = [\alpha^{25}_{PLA(\text{obtido})} / \alpha^{25}_{PLA(\text{puro})}] \times 100$ ; onde  $\alpha_{PLA(\text{obtido})}$  e  $\alpha_{PLA(\text{puro})}$  são as rotações

ópticas específicas do polímero obtido e o PLLA puro (ambos a 25 °C), respectivamente. O valor para PLLA foi considerado como -156° [14].

#### 4.8. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os perfis de cromatografia de permeação em gel (GPC) foram obtidos para o PLA a 40 °C num equipamento da *Malvern Instruments*, modelo *Viscotek RImax* equipado com um detector de índice de refração, um amostrador automático de 60 posições e três colunas de GPC (8 mm x 30 cm) compatíveis com o tetrahidrofurano (THF), as quais eram inseridas em fornos KF-802.5, KF-804L e KF-805L. A fase móvel foi eluída a 1 mL min<sup>-1</sup> com THF. O sistema foi previamente calibrado com poliestireno. As amostras foram preparadas usando cerca de 2,0 mg dos polímeros sintetizados para cada 1 mL de THF e foram filtradas através de um filtro de membrana de 0,45 µm.

### 5. Resultados e discussão

---

#### 5.1. Caracterização estrutural e textural dos catalisadores suportados

##### 5.1.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Como já foram apresentados anteriormente, o HPW do tipo Keggin possui quatro ambientes químicos diferentes para o oxigênio, separados em quatro classes, com as seguintes absorções [69]:

- i) 12 oxigênios terminais do tipo W=O, com absorção característica em 983 cm<sup>-1</sup>;
- ii) 12 oxigênios ligados pelas arestas, W-O-W (forma angular), formados pelo octaedro com o grupo W<sub>3</sub>O<sub>13</sub> com absorção característica em 887 cm<sup>-1</sup>;
- iii) 4 oxigênios internos do tipo W-O-P, 1080 cm<sup>-1</sup>;
- iv) 12 oxigênios quase lineares ligados pelos vértices e conectando duas diferentes tríades W<sub>3</sub>O<sub>13</sub>, com absorção característica em 807 cm<sup>-1</sup>.

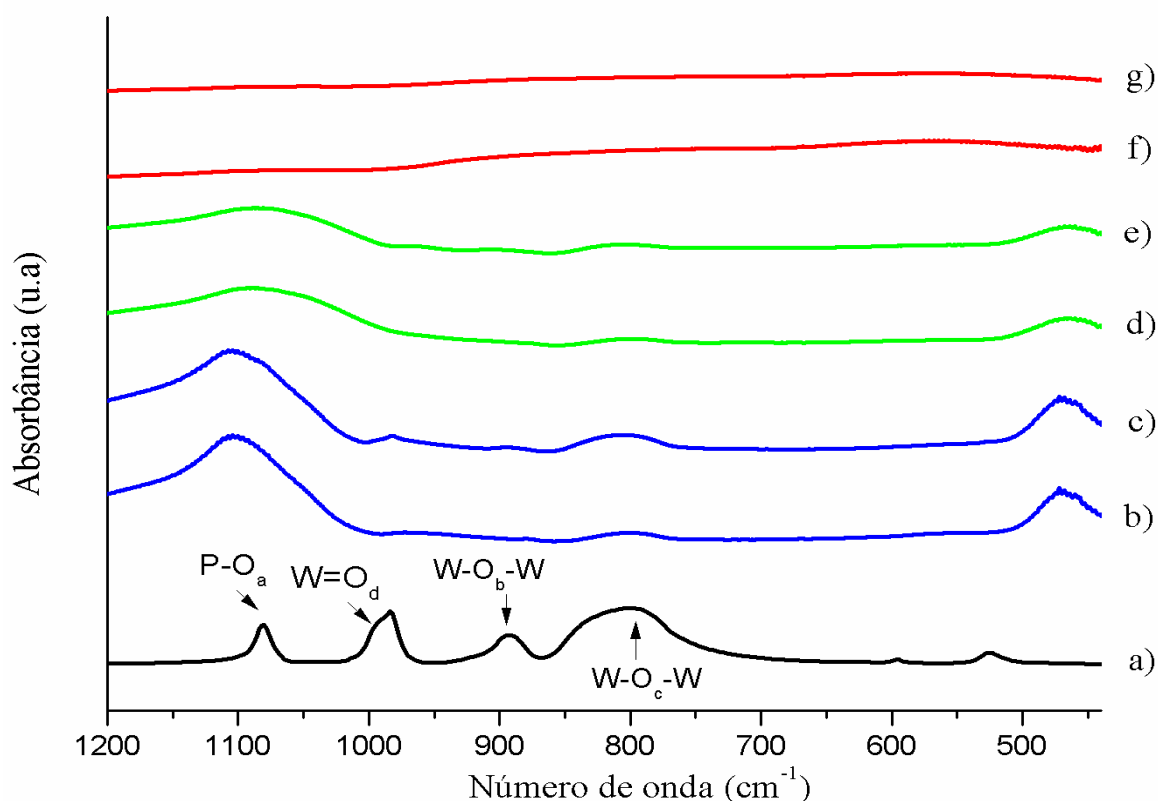
Os espectros de FT-IR dos suportes e dos catalisadores suportados foram obtidos e estão apresentados na figura 10. Como as principais bandas de absorção do HPW (referentes aos oxigênios em diferentes ambientes químicos presentes em sua estrutura) aparecem na região entre 1200-400 cm<sup>-1</sup>, foi realizado um recorte nessa faixa de número de onda a fim de verificar a presença ou não do ânion de Keggin nas estruturas dos suportes. Tal análise pode ser realizada, de forma qualitativa, pela observação ou não da presença das bandas do HPW nos catalisadores suportados.

Os suportes, bem como o HPW, apresentam bandas na região de 1200-450  $\text{cm}^{-1}$  que por ora podem sobrepor-se as bandas do heteropoliácido. A sílica e a sílica-alumina apresentam espectros de FT-IR muito semelhantes, uma vez que ambas apresentam, basicamente, as mesmas vibrações (Si-O) absorvendo radiação na mesma faixa de frequência. O estiramento assimétrico da ligação  $\nu_{\text{as}} \text{Si-O}$ , ocorre por volta de 1100  $\text{cm}^{-1}$  para a sílica, enquanto na sílica-alumina, esse valor é deslocado para números de onda mais baixos, em torno de 1080  $\text{cm}^{-1}$ . Esse comportamento, possivelmente, se dá devido à presença de alumínio na rede tetraédrica da sílica [70]. O estiramento simétrico da ligação (Si-O-) ocorre por volta de 805  $\text{cm}^{-1}$  para sílica e 803  $\text{cm}^{-1}$  para a sílica-alumina. A banda em 468  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da sílica e a banda em 465  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da sílica-alumina se referem à deformação angular (Si-O-Si) [43].

Ao comparar o espectro da sílica e da sílica contendo 20% HPW, é possível perceber que há o surgimento de uma banda de pequena intensidade, centrada em 981  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo à absorção dos oxigênios terminais do HPW, do tipo  $\text{W=O}_b$ , que absorvem em 983  $\text{cm}^{-1}$ . Além dessa banda, há também o surgimento de uma banda de intensidade ainda mais baixa, centrada em 891  $\text{cm}^{-1}$  que deve ser proveniente dos oxigênios  $\text{W-O}_b\text{-W}$ , que são aqueles ligados pelas arestas de forma angular. Essas duas observações são fortes indícios da presença do ânion de Keggin na superfície da sílica.

Assim como no caso da sílica, a sílica-alumina com conteúdo de 20% HPW também apresenta uma banda em 961  $\text{cm}^{-1}$  que não estava presente apenas no suporte. Tal sinal deve ser atribuído a absorção dos oxigênios terminais do HPW (que aparecem tipicamente em 983  $\text{cm}^{-1}$ ) que devem ter sido deslocados para uma região de mais baixo número de onda devido a presença de alumínio na rede da sílica. Dessa forma, é possível inferir que a integridade do ânion de Keggin foi mantida após sua impregnação na sílica-alumina.

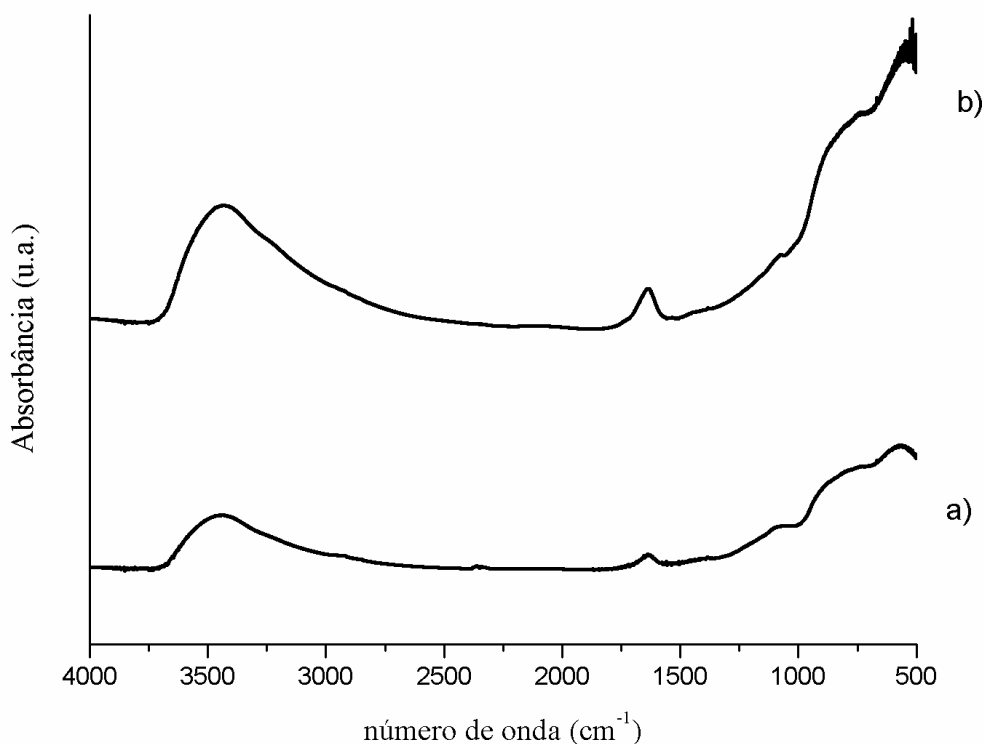




**Figura 10-** Espectros de FT-IR das amostras de a) HPW, b)  $\text{SiO}_2$ , c) 20% HPW/ $\text{SiO}_2$ , d)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e) 20% HPW/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , f)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e g) 20% HPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O espectro da alumina, recortado na região de impressão digital (fingerprint) do HPW ( $1200 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), e tal como apresentado na Figura 10, não transmite muita informação acerca das vibrações que ocorrem na região, possivelmente, por uma questão de escala. Assim, para possibilitar uma melhor visualização, os espectros da alumina pura e da alumina com 20%HPW, foram separados e apresentados em uma faixa maior de frequência (entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), conforme mostra a Figura 11.

Apesar de não ser possível distinguir com muita clareza as bandas de absorção na alumina e no catalisador de 20% HPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi observada a presença de duas bandas nos espectros do suporte e do HPW suportado na alumina, sendo que uma de menor intensidade e que ocorre por volta de  $1080 \text{ cm}^{-1}$  e outra banda bem larga e de maior intensidade que ocorre por volta de  $800 \text{ cm}^{-1}$  e que estão relacionadas ao estiramento assimétrico Al-O e ao dobramento da ligação entre o metal e o oxigênio, respectivamente. Contudo, o fato da alumina apresenta uma forte absorção nessa região, impede que as principais bandas do HPW fiquem evidentes quando no material suportado. Apesar disso, é possível observar que há um aumento na intensidade das bandas conforme se adicionou HPW na matriz. Isso sugere a estrutura primária de Keggin permaneceu no suporte após a impregnação [71].

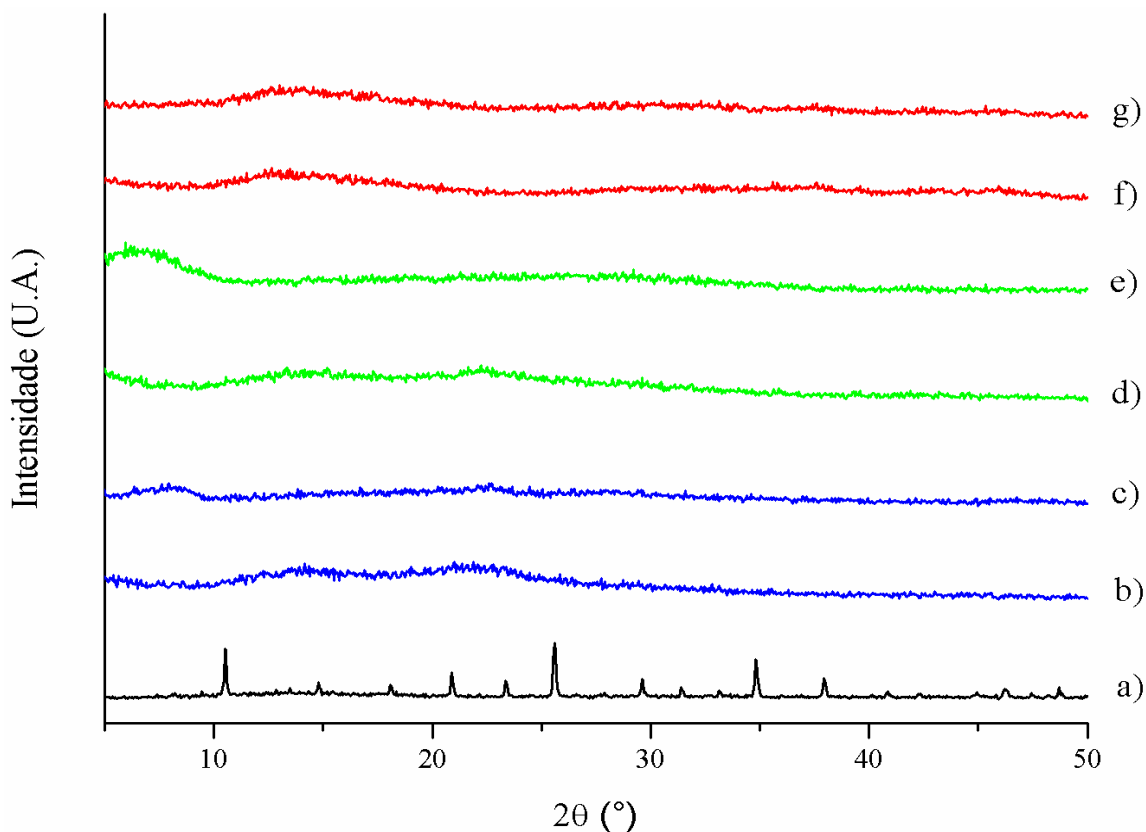


**Figura 11-** Espectros de FT-IR das amostras de: a) alumina e b) 20% de HPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A técnica de espectroscopia de infravermelho dos catalisadores, embora não seja definitiva quanto à manutenção ou não do ânion de Keggin nas matrizes selecionadas, dá indicações que podem ser corroboradas por outras técnicas de caracterização dos catalisadores. Os espectros de infravermelho, na região de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $425\text{ cm}^{-1}$  dos suportes se encontram em Apêndice A, com as bandas apresentadas devidamente identificadas.

### 5.1.2. Difração de raios X

Os difratogramas dos catalisadores e dos suportes foram obtidos em um intervalo de  $2\theta = 5^\circ$  a  $50^\circ$  que é a região onde ocorre as principais reflexões do HPW. Como se pode ver na Figura 12 (a), o HPW apresenta um padrão altamente cristalino, com vários picos de difração evidenciados, sendo que os de mais alta intensidade em  $2\theta = 10,3^\circ$ ;  $25,3^\circ$  e  $34,6^\circ$  correspondem aos principais planos do HPW, (110), (222) e (422), respectivamente [42].



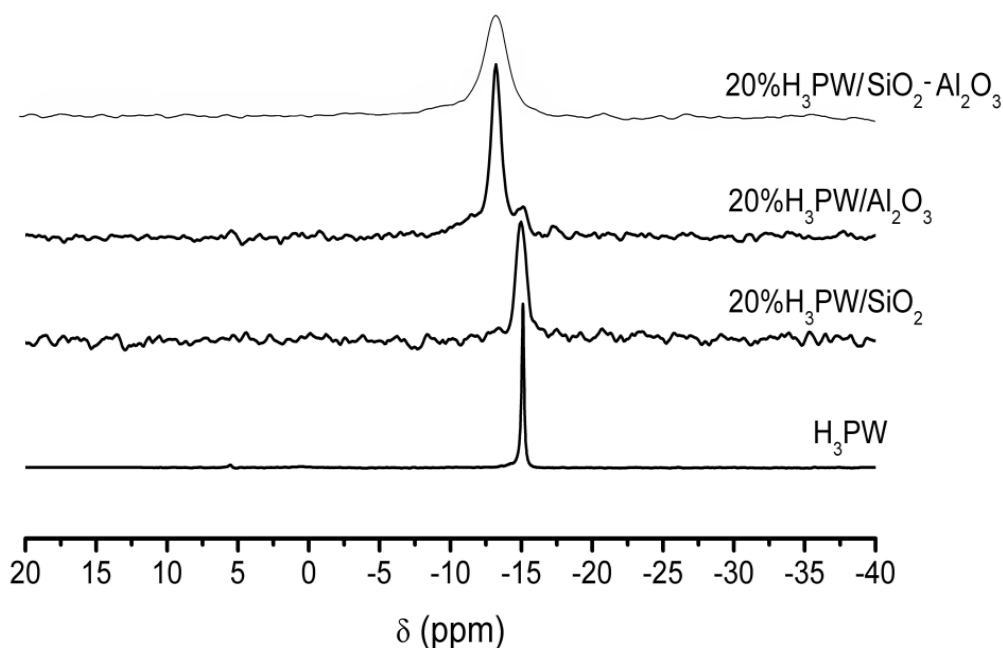
**Figura 12** – Difratomogramas das amostras de: a) HPW; b)  $\text{SiO}_2$ ; c) 20% HPW/ $\text{SiO}_2$ ; d) Sílica-alumina; e) 20% HPW/ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; f)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e g) 20 % HPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Tanto a sílica, sílica-alumina e alumina (Figura 12 b, d e f, respectivamente) não apresentam picos de difração, o que as caracterizam como materiais tipicamente amorfos. Como se pode ver, os picos de difração do HPW não se sobressaem nos difratogramas de nenhum dos suportes. No entanto, é importante salientar a formação de um halo amorfo, centrado em  $2\theta = 7,6^\circ$  e em  $2\theta = 7,3^\circ$  nas amostras de 20% HPW/ $\text{SiO}_2$  e 20%HPW/SA, respectivamente. De acordo com a literatura, a presença dessa reflexão nos materiais suportados pode ser proveniente do espalhamento dos raios X pela dispersão de poliânions hidratados e não ordenados do HPW que se apresentam na forma de aglomerados nanométricos, contendo poucas unidades de Keggin, ou como porções moleculares isoladas [71,72]. Ademais, vê-se que não houve o surgimento dos picos característicos do HPW quando suportado em alumina e tampouco se observou a presença do halo amorfo presente nos demais catalisadores suportados.

Mesmo com a presença do halo amorfo proveniente de uma reflexão do HPW nos difratogramas da sílica e da sílica-alumina, pode-se sugerir que os sistemas suportados apresentaram boa dispersão e imobilização do HPW.

### 5.1.3. Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}$ no estado sólido (MAS RMN)

Para verificar efetivamente a presença do ânion de Keggin nos catalisadores suportados, o método mais adequado é o MAS RMN de  $^{31}\text{P}$ . Como pode ser visto na Figura 13, os espectros de 20% HPW/suportes (sílica, alumina e sílica-alumina) apresentaram um deslocamento do sinal característico do HPW em -15 ppm para valores mais positivos (aproximadamente -13 ppm), o que sugere a forte interação entre os suportes e o ânion de Keggin [40]. Esse é um comportamento bastante relatado na literatura, sendo atribuído à forte interação entre os heteropoliácidos e os suportes que contém alumínio [66].



**Figura 13-** MAS RMN de  $^{31}\text{P}$  do HPW puro, e das amostras contendo 20%HPW nos suportes de sílica, alumina e sílica-alumina.

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  dos catalisadores sintetizados sugerem que a interação do HPW com os diferentes suportes utilizados é diferenciada. Quando suportado na sílica, essa interação foi mais fraca, uma vez que o pico em -15 ppm permaneceu, praticamente, inalterado e centrado no mesmo ponto que o HPW puro. Devido ao deslocamento do sinal característico do HPW para campo baixo, quando esse foi suportado na alumina, foi sugerido que a interação entre o próton do heteropoliácido e a superfície do suporte foi mais forte do que a interação do HPW em sílica. Na sílica-alumina, no entanto, tanto o deslocamento para campo baixo, quanto o alargamento do sinal indicaram uma interação mais forte entre o HPW e os sítios mais básicos da superfície da sílica-alumina. Por conseguinte, a força das interações entre o HPW e os suportes pode ser ordenada na seguinte sequência:  $\text{HPW}/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{HPW}/\text{SiO}_2$ .

Esses resultados são relevantes, pois eles consubstanciam as propriedades ácidas desses materiais. O principal efeito é a alta deslocalização eletrônica do ânion Keggin na capacidade do doador de prótons (HPW). Uma vez que, mesmo após o tratamento térmico, os prótons são mantidos na estrutura secundária do ânion de Keggin, a maior acidez potencial será alcançada com base na distribuição de carga negativa do ânion na estrutura intacta de Keggin [30]. A interação proposta por MAS RMN  $^{31}\text{P}$  pode ser corroborada pelas medidas de acidez obtidos a partir da técnica de microcalorimetria, que irá confirmar a interação entre as superfícies dos sólidos.

#### 5.1.4. Microcalorimetria de adsorção de piridina

A acidez dos materiais sintetizados pode ser determinada através das diferentes entalpias de interação da piridina com os sítios ácidos mais fortes presentes nos catalisadores ( $-\Delta H_1$ ). Considerando então os valores de ( $-\Delta H_1$ ) obtidos para os diferentes catalisadores, apresentados na Tabela 1, se observa que a acidez do HPW é a maior da série, com um valor de  $143 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que era esperado uma vez que ele se encontra na sua forma mais ácida, com os prótons livres para a interação com a piridina. Conforme o HPW é imobilizado nos diferentes suportes (sílica-alumina, alumina e sílica) há uma diminuição gradual na sua acidez, na ordem de  $\text{HPW} > \text{HPW/SiO}_2 > \text{HPW/Al}_2\text{O}_3$ , com os valores de ( $-\Delta H_1$ ) iguais à 143, 114 e  $98 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, o que indica que quanto menor esse valor, maior a interação entre os prótons do HPW e os sítios básicos dos suportes. Sendo assim, a interação entre o HPW e a alumina deve ser mais forte do que a interação entre o HPW e a sílica, e assim sucessivamente.

Conforme havia sido preposto anteriormente (no tópico sobre os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  dos catalisadores) a interação do HPW com os diferentes suportes utilizados foi, de fato, diferenciada. A ordem da força de acidez, obtida por microcalorimetria de adsorção de piridina, e a ordem prevista na análise de RMN de  $^{31}\text{P}$  são inversamente proporcionais. Assim, quanto mais forte é a interação entre o suporte e o HPW, menor foi a acidez medida.

No entanto, a acessibilidade ( $n_1$ ) para os sítios ácidos mais fortes foi significativamente aumentada com os suportes. O  $n_1$  medido foi  $\text{SA} > \text{HPW/Al}_2\text{O}_3 > \text{HPW/SiO}_2 > \text{HPW}$  com o número de sítios igual a 0,20; 0,15; 0,10; 0,08  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectivamente. Assim, a força ácida e a acessibilidade aos sítios ácidos ( $-\Delta H_1$  e  $n_1$ , respectivamente) podem ser parâmetros de fundamental importância para a compreensão dos resultados obtidos para as polimerizações do PLA [30].

**Tabela 1** – Entalpias calculadas ( $-\Delta H$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e número de sítios mais fortes,  $n_1$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) obtidos por microcalorimetria de adsorção de piridina dos catalisadores suportados.

Catalisador	$-\Delta H^a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$n_1$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
HPW	143	0,08
20%HPW/SiO <sub>2</sub>	114	0,10
20%HPW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	0,15
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81	0,20

<sup>a</sup> As entalpias medidas neste trabalho são as médias das primeiras adições de piridina (reagente limitante) na titulação calorimétrica. O desvio padrão é  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  em todos os casos.

### 5.1.5. Análise textural

As propriedades texturais dos materiais preparados foram obtidas a partir dos resultados de adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e fornecem importantes informações a respeito da área superficial específica dos catalisadores.

As isotermas obtidas pelo método BET (disponíveis em Apêndice B), têm sido amplamente reportadas na literatura com o objetivo de explicar a área superficial específica e o volume de poros de vários materiais, dentre eles os que se enquadram como potencial catalítico (principalmente, para catálise heterogênea). Todos os catalisadores e suportes apresentaram histerese do tipo IV (segundo BET e IUPAC). Histereses do tipo IV são típicas de materiais com poros na região de mesoporos (entre 2 e 50 nm) [73].

Como já era esperada, a área superficial do HPW é extremamente baixa, que é um dos motivos que fazem com que haja a demanda em imobilizá-los em matrizes com áreas superficiais maiores. Apesar da diminuição na acidez do HPW quando suportado, a área superficial e a acessibilidade aos sítios ácidos se tornam muito maiores, compensando assim a acidez mais branda dos catalisadores obtidos. Como se pode ver na Tabela 2, a área superficial dos materiais suportados diminui quando comparada aos suportes puros. Esse comportamento já era previsto, uma vez que após o processo de impregnação, deve haver a deposição de nanoestruturas de Keggin nas entradas dos poros do suporte, bloqueando assim a adsorção de nitrogênio molecular durante o experimento e levando à diminuição da sua área superficial específica. Além disso, é importante observar que a diminuição no volume de poros do material deve ocorrer como consequência desse comportamento.

**Tabela 2** – Propriedades texturais dos suportes sólidos utilizados, catalisadores preparados e HPW comercial.

Catalisador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
HPW	4	n.a
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155	0,38
SiO <sub>2</sub>	260	0,75
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	489	0,69
20% HPW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	127	0,17
20% HPW/SiO <sub>2</sub>	142	0,32
20% HPW/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	372	0,41

Ademais, a diminuição da área superficial da sílica e da sílica-alumina é muito mais pronunciada que àquela que ocorre quando o HPW é suportado na alumina. Esse resultado pode estar intimamente relacionado com os dados de DRX dos catalisadores, onde foi evidenciado a formação de um halo amorfo por volta  $2\theta = 8^\circ$  que haviam sido caracterizados como pequenos aglomerados contendo unidades de Keggin e que estariam dispostos sob a superfície dos suportes. Esse resultado está em consonância com a diminuição significativa na área superficial desses dois suportes. Em contrapartida, o DRX da alumina e de HPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não evidenciaram esse halo característico de aglomerados de Keggin, o que deve justificar a diminuição bem mais tênue na área superficial da alumina suportada.

É de fundamental importância a análise textural dos catalisadores e suportes, uma vez que, os resultados apresentados estão intimamente relacionados com a atividade catalítica que eles exercerão na reação de polimerização do ácido lático.

## 5.2. Caracterização estrutural dos polímeros obtidos por policondensação

Os polímeros foram obtidos utilizando tanto o ácido D,L-lático quanto o ácido L-lático como precursor. Como a polimerização do ácido L-lático é a mais reportada na literatura, os catalisadores foram testados em ambas as reações a fim de verificar se as propriedades obtidas para o ácido D,L-lático seriam mantidas em um sistema com o ácido L-lático.

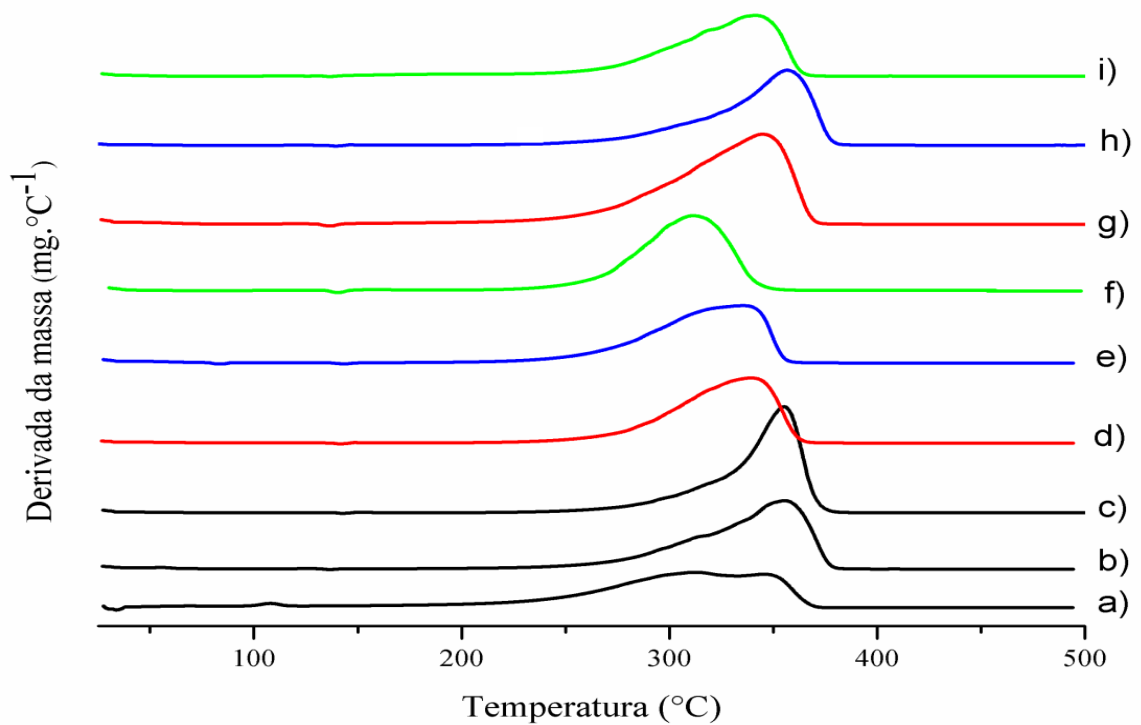
### 5.2.1. PLA obtido a partir do ácido L-lático

As amostras de PLA sintetizadas foram analisadas por TG/DTG para a verificação da temperatura de máxima velocidade de degradação ( $T_d$ ), e para atestar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados. A TG é uma técnica que permite analisar eventos de perda ou ganho de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo sob uma programação controlada de temperatura. As curvas de DTG são registradas pela primeira derivada da curva TG, possibilitando uma visualização simplificada dos resultados [74].

Como visto na Figura 14 e na Tabela 3, a amostra do pré-polímero apresenta uma perda de massa por volta de 100 °C, característica de água ou solvente residual presente no material mesmo após os processos de secagem, o que condiz com a aparência física apresentada por ela (semelhante a uma cola). Além disso, pode-se perceber que o pico formado entre 310 e 350 °C apresenta dois ombros: um em uma temperatura mais baixa, e outro em uma temperatura mais alta. Esse comportamento indica a possível existência de dois tipos de materiais que se degradam quase simultaneamente, em uma faixa de temperatura próxima o suficiente para que não sejam facilmente distinguíveis. Uma possibilidade, é que juntamente aos oligômeros presentes no pré-polímero, haja também formação de dímeros, trímeros e tetrâmeros, além de porções de ácido L-lático (que não reagiram) e que podem ser responsáveis pelo ombro de menor temperatura de degradação. Considerando que a amostra do pré-polímero foi sintetizada utilizando um menor tempo reacional (4h), a suposição de que todos esses grupos coexistam e afetem a sua  $T_d$  é plausível.

As demais amostras não apresentam nenhuma perda de massa nessa temperatura o que indica que tanto a retirada de água durante a polimerização, quanto a secagem do solvente por rotoevaporação foram eficazes. Além disso, é possível perceber que as amostras de PLA possuem uma  $T_d$  acima de 300 °C.





**Figura 14** – Curvas termogravimétricas das amostras: a) Pré-polímero, b) PLA sem catalisador e do PLA com os catalisadores de c) HPW, d) Alumina, e) Sílica, f) Sílica-alumina, g) 20% HPW/Alumina, h) 20% HPW/Sílica e i) 20% HPW/Sílica-alumina.

Outra importante constatação é que os polímeros obtidos utilizando os catalisadores suportados tiveram um deslocamento de  $T_d$  para maiores temperaturas de degradação quando comparados aos suportes puros. Este comportamento mostra que há uma característica diferenciada no polímero, gerada durante o processo catalítico (Tabela 3).

**Tabela 3**– Temperatura de degradação dos polímeros obtidos utilizando os catalisadores indicados.

Amostra	$T_d$ (°C)
Pré-polímero	108 e 312
Pol. sem catalisador	355
HPW	356
$Al_2O_3$	340
$SiO_2$	334
$SiO_2-Al_2O_3$	312
HPW/ $Al_2O_3$	344
HPW/ $SiO_2$	356
HPW/ $SiO_2-Al_2O_3$	341

Apesar de ser intuitivo supor que maiores  $T_d$  indicariam polímeros de massas molares ( $M_n$  ou  $M_w$ ) maiores, os resultados de distribuição de massa molar obtidos por GPC não vão de encontro a essa lógica, uma vez que não houve uma relação direta entre a massa molar do polímero e a sua temperatura de máxima degradação, como é possível conferir na Tabela 4.

**Tabela 4-** Dados da distribuição das massas molares obtidas por GPC das amostras de PLA utilizando os catalisadores indicados.

<b>Amostra</b>	<b><math>M_n</math> (g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>M_w</math> (g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><sup>a</sup>D</b>
Pré-polímero	2530	3482	1,4
Sem catalisador	5267	7122	1,3
SiO <sub>2</sub>	4786	8855	1,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4570	8167	1,8
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12483	18255	1,5
HPW puro	5015	9517	1,9
20%HPW/SiO <sub>2</sub>	4624	7027	1,5
20%HPW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3725	6241	1,7
20%HPW/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O	5096	9505	1,9

<sup>a</sup> D: índice de polidispersividade dado pela relação matemática:  $M_w/M_n$

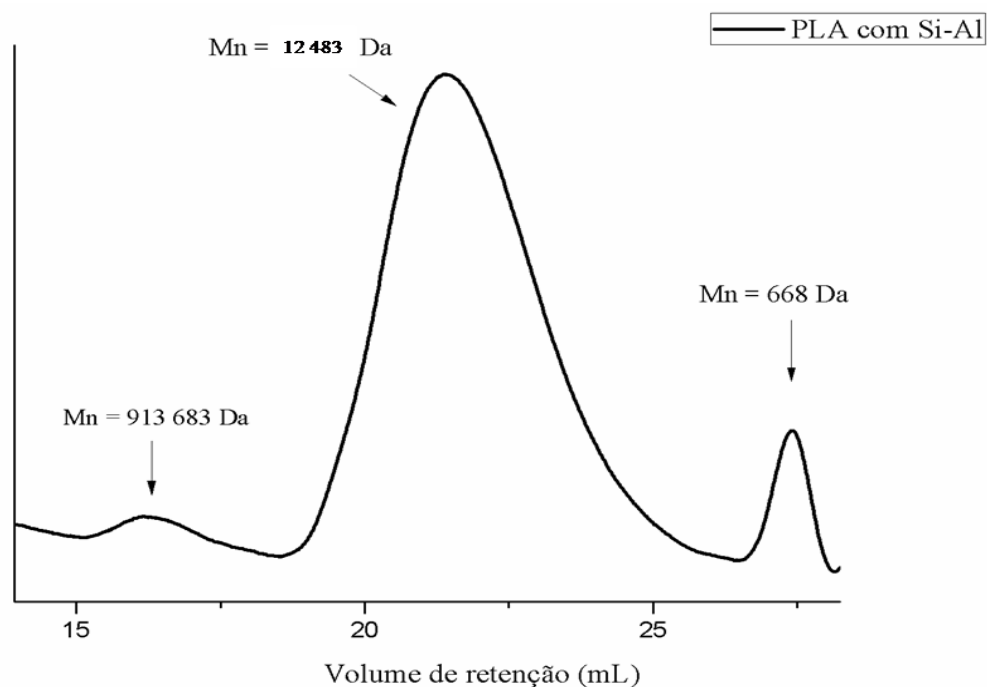
Os resultados de GPC sugerem que os suportes e os catalisadores suportados (com exceção do PLA obtido com sílica-alumina, HPW e HPW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) não apresentaram boa atividade na obtenção de um PLA de alta massa molar, uma vez que eles apresentaram massas aquém daquelas da polimerização sem catalisador. Segundo a literatura, materiais com massa molar,  $M_w$ , na faixa de 2000 a 10000 g mol<sup>-1</sup> são considerados oligômeros. Materiais com massas molares acima de 100 000 são considerados polímeros de alta massa molar [75].

O polímero obtido com a sílica-alumina como catalisador foi o que apresentou os melhores resultados de massa molar, além de um índice de polidispersividade dentro da faixa comum para polímeros de condensação comercial que é entre 1,1 e 2 permitindo a percepção de quão larga foi a curva de distribuição de massas molares (DMM) obtida [74]. Decorrente disso, o perfil da curva obtida por GPC está apresentado na Figura 15. Como se pode notar, o perfil de GPC para a amostra de PLA (catalisada por sílica-alumina) evidencia três picos de massas molares diferentes, sugerindo que houve um crescimento desigual das cadeias, sendo que em algum momento da síntese do polímero, o processo de crescimento da fração de mais alta massa molar (pico em 17 mL) foi interrompido e deu início à formação de um polímero

de mais baixa massa molar, que por sua vez, ocorreu em maior extensão, tal como se pode perceber pela área bem maior apresentada por ele. Por conta disso, a massa molar do PLA com sílica-alumina, reportada ao longo do presente trabalho, é a que corresponde ao pico central obtido. Nota-se também, a presença de um terceiro pico, cuja massa molar foi bem menor do que a necessária para caracterizar um oligômero. Além da interrupção no crescimento da cadeia de alta massa molar, fica latente a ocorrência de processos degradativos na cadeia polimérica que levaram à sua fragmentação [76].

Ajioka *et. al.* obtiveram um perfil cromatográfico semelhante para uma amostra de PLA sintetizada a partir da policondensação do ácido L-lático. Eles notaram a presença de um ombro de baixa massa molar logo após o pico principal, e conforme relatado, o polímero de baixa massa molar foi isolado por um método de precipitação fracionada utilizando solventes (clorofórmio e metanol) [29].

Lee *et al.* [77] sintetizaram o PLA utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente, catalisador de Sn(Oct)<sub>2</sub> e dietilenoglicol como iniciador. O polímero obtido foi caracterizado em termos de sua massa molar e o perfil cromatográfico obtido por GPC mostrou que, para as amostras de polímero com massa molar mais elevada (aproximadamente 10.000 g mol<sup>-1</sup>) houve um alargamento do pico, com a discreta presença de um ombro em região de mais baixa massa molar. Esse comportamento foi atribuído a processos de transesterificação ou despolimerização promovida pelo catalisador.



**Figura 15** - Perfil de GPC para a amostra de PLA obtida usando o catalisador de sílica-alumina.

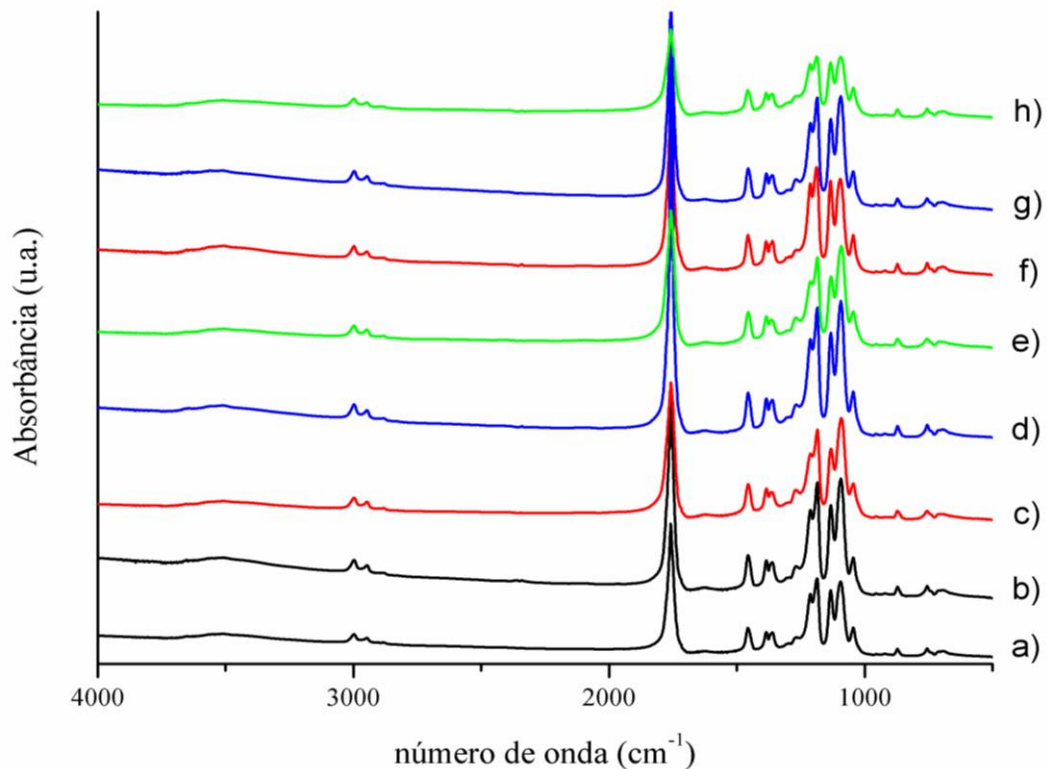
Os perfis cromatográficos de GPC das demais amostras de PLA sintetizadas estão disponíveis no Apêndice C.

Uma importante correlação pode ajudar na explicação dos dados obtidos: a relação entre a área superficial específica dos catalisadores e a massa molar dos polímeros. Como se pode observar na Tabela 5, a massa molar dos polímeros teve um decréscimo diretamente proporcional à área superficial do catalisador empregado. Além disso, o catalisador de sílica-alumina tem o maior volume de poros dentre os catalisadores testados, com exceção da sílica. No entanto, a presença de ambos os sítios ácidos (Brønsted e Lewis) na superfície da sílica-alumina pode contribuir consideravelmente para o aumento das massas molares dos polímeros. Como já fora visto na literatura [12,78], espécies contendo sítios ácidos de Lewis são fundamentais para as reações de ROP, possibilitando uma abertura de anel mais rápida. Os sítios ácidos de Brønsted podem funcionar como co-catalisadores, ativando os oxigênios carboxílicos e favorecendo a abertura do anel. No entanto, o mecanismo de abertura de anel do lactídeo, tal qual exemplificado a pouco, demanda, naturalmente, que tenha havido a formação de lactídeo em algum momento no meio reacional. Ademais, a avaliação do comportamento da sílica-alumina na polimerização ainda está no campo da suposição, demandando testes mais profundos que permitam compreender o resultado apresentado. Em comparação, a massa molar mais baixa obtida com o HPW suportado, pode ter ocorrido devido ao fato de que quando se satura o suporte com o heteropoliácido, alguns sítios de Lewis podem ser bloqueados, dificultando a acessibilidade dos monômeros a esses sítios e levando, conseqüentemente, à diminuição da atividade catalítica do material [53]. A força ácida apresentada pelo catalisador de 20% HPW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sugere que, de fato, os prótons do HPW se ligaram fortemente ao suporte, contribuindo para uma possível diminuição na acidez de Lewis apresentada pela sílica-alumina, culminando em um PLA com massa molar mais baixa.

**Tabela 5** – Relação entre a área superficial específica dos catalisadores, obtida por BET e a massa molar ponderal dos polímeros obtidos utilizando os catalisadores indicados.

<b>Catalisador</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>M<sub>w</sub> (g mol<sup>-1</sup>)</b>
Sílica-alumina	489	18255
20% HPW/Sílica-alumina	372	9505
Sílica	260	8855
Alumina	155	8167
20% HPW/Sílica	142	7027
20% HPW/Alumina	127	6241

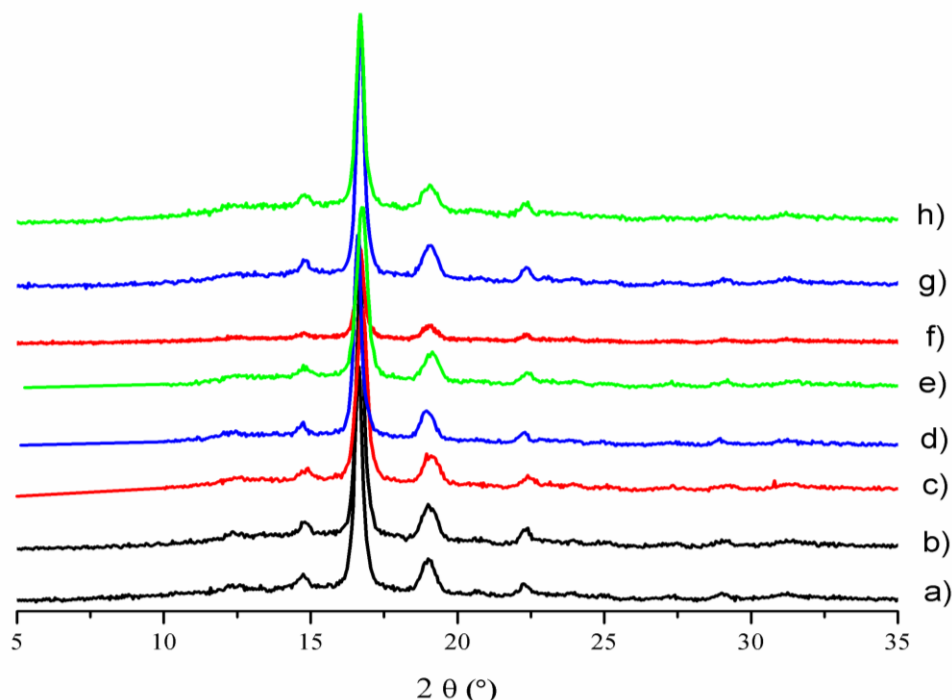
A análise qualitativa dos espectros de FT-IR das amostras evidencia a presença de bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes nas moléculas de PLA. De acordo com a literatura, as bandas que caracterizam o PLLA são observadas em: 3420 cm<sup>-1</sup> (fraca) relacionada com o estiramento da ligação –OH; duas bandas intensas em 2999 e 2950 cm<sup>-1</sup> referentes às vibrações assimétricas e simétricas do grupo –CH<sub>3</sub>; uma banda intensa em 2865 cm<sup>-1</sup> referente a vibração –CH. Há também o surgimento de bandas em 1192-1245 cm<sup>-1</sup> e 1090-1132 referentes às vibrações assimétricas e simétricas, respectivamente, do grupo –C-O-C-. Além dessas bandas, se apresenta também uma banda em 756 cm<sup>-1</sup> referente à vibração C-O [79]. Assim, se pode ver que os espectros de FT-IR obtidos para as amostras de polímero, tanto sem quanto com catalisador, apresentam as bandas características do PLLA ou do PDLA, uma vez que apenas com esse tipo de análise não há como distinguir os enantiômeros. Os números de onda de cada banda e suas devidas atribuições estão indicados e são observadas na íntegra na Figura 16.



**Figura 16** – Espectros de FT-IR das amostras de PLA: a) sem catalisador, e do PLA obtido usando os catalisadores de b) HPW, c) Alumina, d) Sílica, e) Sílica-alumina, f) 20% HPW/Alumina, g) 20% HPW/Sílica e h) 20% HPW/Sílica-alumina.

Um dos parâmetros fundamentais para a determinação das propriedades do PLA é a cristalinidade. Como já havia sido introduzido, o PLLA e o PDLA são semicristalinos, enquanto que o PLA racêmico é tipicamente amorfo [14,15]. Dessa forma, é natural esperar que nos padrões de difração de raios X sejam apresentados picos para os materiais de PLLA e para o PDLA, enquanto que o PDLA não deve apresentar picos de difração, comportamento típico de materiais amorfos. Segundo Ikada *et al.* os picos característicos do PLA ocorrem tipicamente por volta de  $2\theta = 14,5; 16,3; 18,7$  e  $21,9^\circ$  [80,81]. Nos polímeros obtidos (Figura 17), tanto utilizando apenas os suportes e o HPW puro quanto com os catalisadores suportados, foi possível observar a presença de dois picos intensos em  $2\theta = 19,0^\circ$  e  $16,7^\circ$ , dos planos hkl (203) e (110/200), respectivamente. Além desses, é possível identificar outros dois picos menos intensos por volta de  $2\theta = 22,3^\circ$  e  $14,8^\circ$  referentes à família de plano hkl (015) e (010), respectivamente. Assim, é possível inferir que deve haver um excesso enantiomérico no PLA obtido, o que pode ser comprovado pelos dados de polarimetria. Vale ressaltar também que não foi identificado nenhum pico característico do HPW em nenhum dos polímeros obtidos, assim como nenhum halo amorfo característicos dos suportes, o que é um

bom indicativo de que não deve existir uma quantidade residual significativa de catalisador no polímero.



**Figura 17** – Difratoogramas dos PLA obtidos: a) sem catalisador, e das amostras de PLA catalisadas por b) HPW, c) Alumina, d) Sílica, e) Sílica-alumina, f) 20% HPW/Alumina, g) 20% HPW/Sílica e h) 20% HPW/Sílica-alumina.

As amostras de PLA sintetizadas foram submetidas a uma análise por polarimetria e os resultados obtidos estão indicados na Tabela 6. Como é possível observar as amostras de PLA obtidas sem o uso de catalisador apresentou um excesso enantiomérico de 82,0% quase 14% a mais que a amostra de pré-polímero obtida durante apenas 4 horas de reação, mostrando a influência que o tempo reacional tem sobre a pureza óptica do produto final. Além disso, se pode ver que as amostras de PLA obtidas com os demais catalisadores, com exceção da sílica, apresentaram percentuais de pureza óptica maior que àquele do polímero sem catalisador. Até onde conseguimos avaliar, a pureza óptica dos polímeros obtidos parece estar relacionada com a acidez do catalisador, considerando que as amostras com excesso do isômero L, apresentam maiores forças ácidas ( $-\Delta H_1$ ) como é o caso da amostra de HPW e das amostras de 20% HPW/SiO<sub>2</sub> e de 20% HPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme evidenciado na Tabela 6.

Importante salientar que o suporte de sílica-alumina apresentava um excesso enantiomérico maior antes de ter sido impregnada com o HPW, relação análoga àquela observada para a massa molar do polímero. Em contrapartida, o suporte de sílica como

catalisador apresentava a mesma porcentagem de pureza enantiomérica que o polímero sem nenhum catalisador. Quando foi impregnada com HPW, tendo a acidez incrementada, o excesso enantiomérico também aumentou. Em síntese: os resultados de polarimetria corroboram aqueles apresentados por DRX, mostrando que há sim a formação preferencial de um dos enantiômeros.

**Tabela 6** – Resultados de polarimetria das amostras de PLA preparadas utilizando os catalisadores indicados e sua correlação com as propriedades dos catalisadores.

Amostra	Propriedades (PLA)		Propriedades (catalisadores)	
	$\alpha^{25}$	ee (%)	$-\Delta H_1^a$	$n_1^a$
Pré-polímero	-107,5	68,9	-	-
Sem catalisador	-128	82,0	-	-
SiO <sub>2</sub>	-128	82,0	53	0,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-135	86,5	64	0,16
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-131,5	86,3	-	-
HPW puro	-141,5	90,7	143	0,08
20% HPW/SiO <sub>2</sub>	-134,5	86,2	114	0,10
20% HPW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-135	86,5	98	0,15
20% HPW/SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-121	77,6	81	0,20

<sup>a</sup>  $-\Delta H_1$  (kJ·mol<sup>-1</sup>) e  $n_1$  (mmol·g<sup>-1</sup>).

– Dados não avaliados.

De acordo com a literatura, os sinais que caracterizam o PLA por RMN <sup>1</sup>H se apresentam na região de deslocamento químico igual a 7,9 ppm associados ao hidrogênio do grupo –OH, porém o único sinal detectado nessa região foi o do CDCl<sub>3</sub>, em 7,4. Como se pode notar na Figura 18, há também a presença de sinais de hidrogênios do grupo metileno (-CH-CH<sub>3</sub>) em 5,2 os do grupo metila (CH<sub>3</sub>-CH-) em 1,59 ppm. Segundo Espartero [82], os deslocamentos químicos característicos de CH e CH<sub>3</sub> do monômero do ácido L-lático aparecem em 4,03 e 1,23 ppm, respectivamente. Assim, nenhuma das amostras obtidas apresentou esses picos característicos de monômeros do ácido lático, indicando uma alta conversão a moléculas maiores.

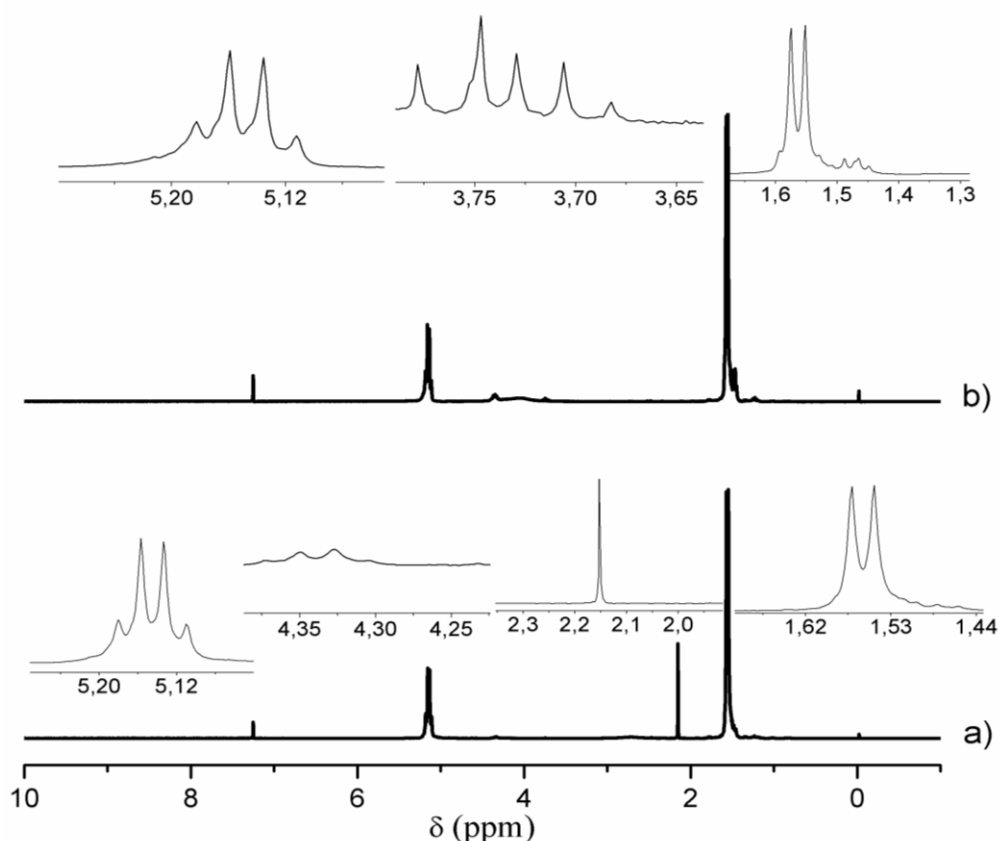
Além disso, um quarteto perfeito evidenciado em todas as amostras em 5,20 ppm indica uma elevada pureza óptica. A presença dos sinais entre 4 e 4,5 ppm indicam que pode



ter havido a formação de unidades oligoméricas do ácido lático. 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 CH<sub>3</sub> terminais (metanol é utilizado para finalizar a reação de polimerização). Com exceção do espectro de RMN <sup>1</sup>H da amostra de PLA obtido com sílica-alumina, todos os demais espectros apresentaram ao menos um quarteto nessa faixa, mesmo que em algumas delas tenham sido irregulares. Além disso, o PLA obtido com a sílica-alumina apresenta um sinal intenso em 2,15 ppm que pode ser indicativo da presença de unidades monoméricas do ácido lático. Os espectros do PLA obtido utilizando a sílica-alumina foram escolhidos para a exposição no texto, uma vez que foi o único com massa molar acima de 10000 g mol<sup>-1</sup>.

Tal como foi sugerido pelas análises de GPC, pode-se inferir que os polímeros obtidos apresentam frações de moléculas de baixas massas molares em sua composição, como pode ser evidenciado pelo sinal em 4,3 ppm. Em contrapartida, o sinal em 5,2 ppm é a principal evidência da formação da cadeia polimérica com massas molares mais significativas.

Os sinais aqui relatados e as atribuições que lhes foram feitas podem ser estendidos para as demais amostras de PLA sintetizadas, o que pode ser confirmado com os espectros apresentados no Apêndice D.



**Figura 18-** RMN de <sup>1</sup>H da amostra de PLA catalisada por: a) sílica-alumina e b) 20% HPW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ácido L-lático apresentados na Figura 19, é possível observar claramente os sinais característicos em 69 ppm, atribuído ao carbono do grupo metil  $-\text{CH}_3$  do isômero *L*. Além disso, aparecem sinais em 16,6 ppm, atribuído ao carbono do grupo  $-\text{CH}-$  do isômero *L* e por fim, um sinal em 169,6 ppm, atribuído ao carbono do grupo carboxila ( $-\text{C}=\text{O}$ ) [76]. Tal como pode se inferir através da interpretação de outros resultados, como DRX e polarimetria, os espectros de RMN dos polímeros, sugerem que os polímeros obtidos apresentam possível formação de estéreo sequências, com ênfase no isômero L-lático.

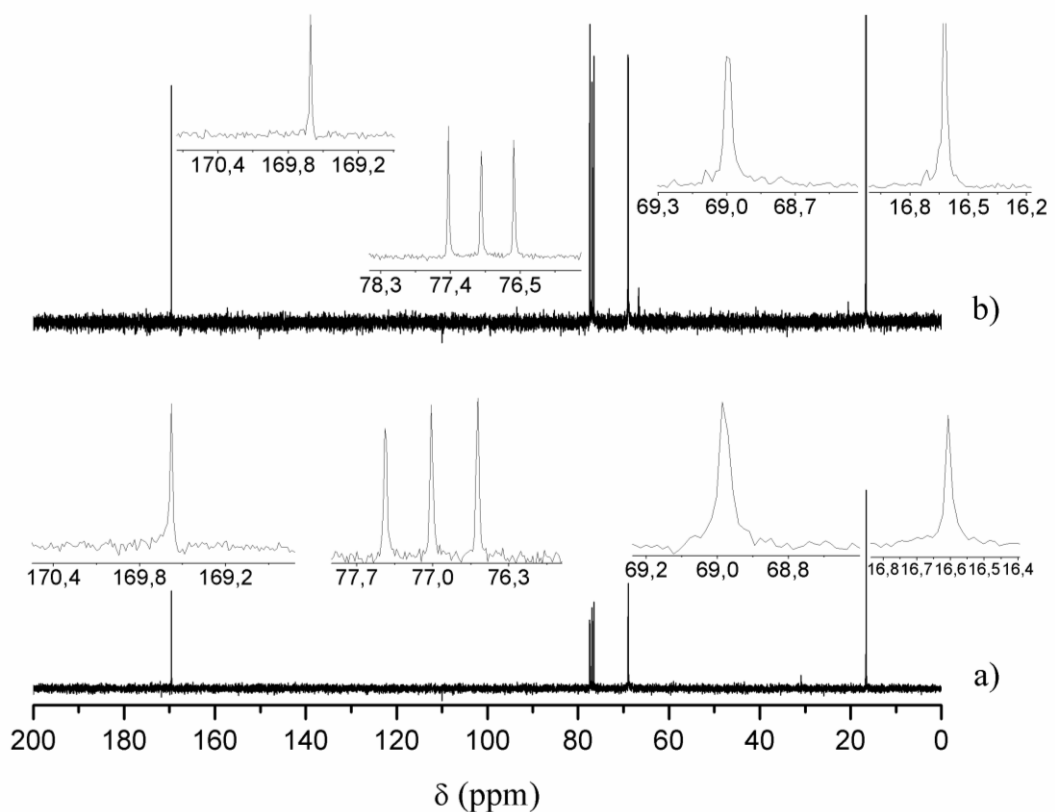
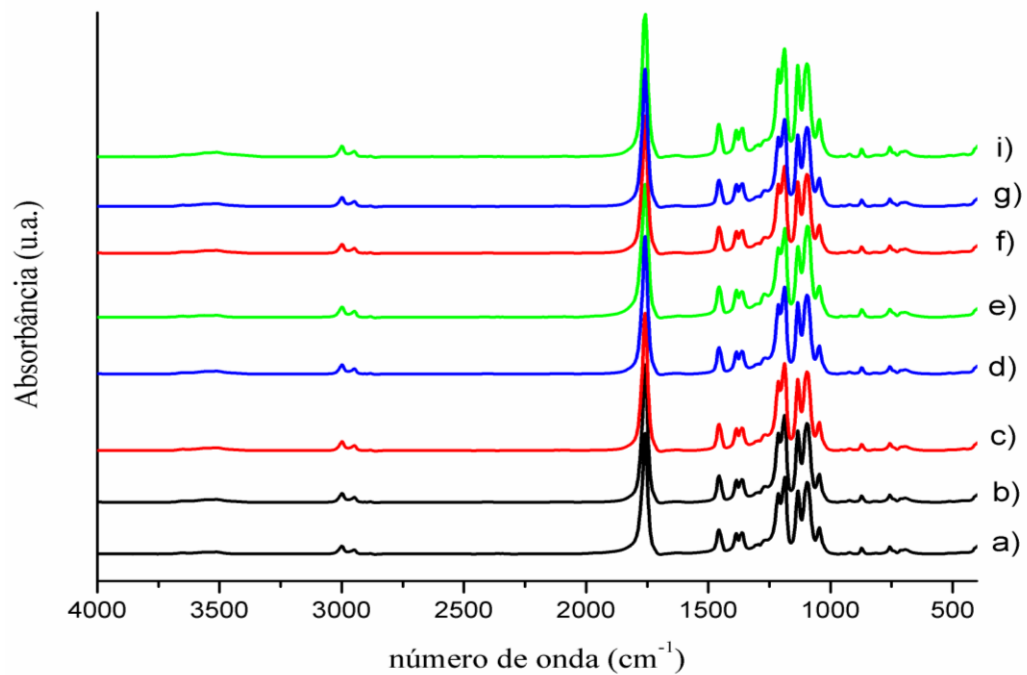


Figura 19- RMN de  $^{13}\text{C}$  do PLA catalisado por: a) sílica-alumina e b) 20% HPW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.2.2. PLA obtido a partir do ácido D,L-lático

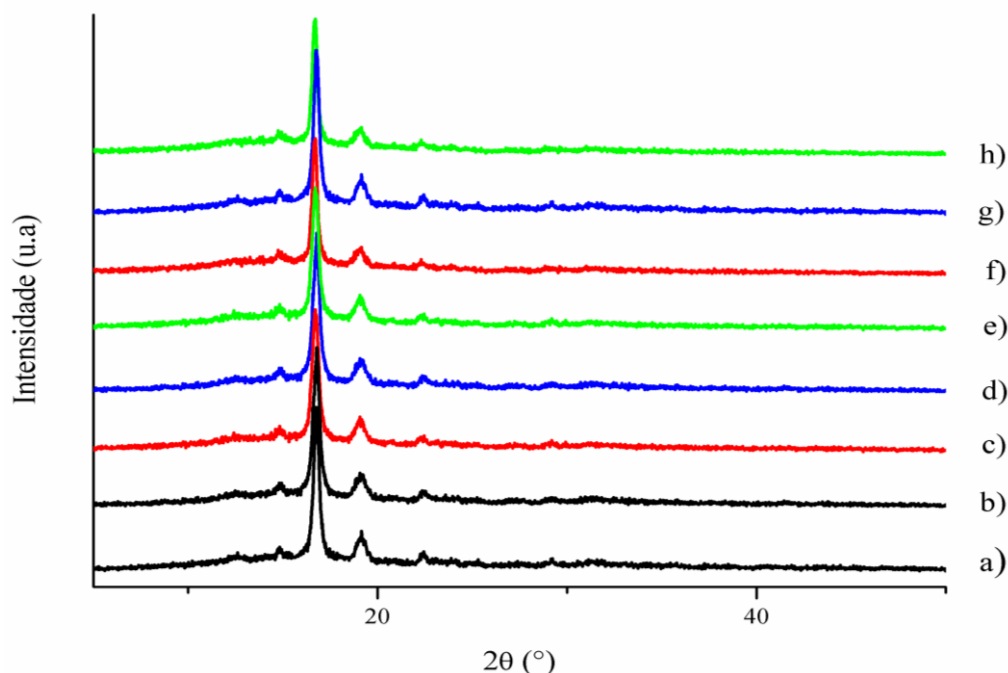
Os espectros de FT-IR dos polímeros obtidos com o ácido D,L-lático (Figura 20) indicam a presença dos principais grupos funcionais presentes no ácido lático, decorrente das bandas em:  $3420\text{ cm}^{-1}$  (fraca) relacionada com o estiramento da ligação  $-\text{OH}$ ; duas bandas intensas em  $2999$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações assimétricas e simétricas do grupo  $-\text{CH}_3$ ; uma banda intensa em  $2865\text{ cm}^{-1}$  referente a vibração  $-\text{CH}$ . Assim como para o PLA obtido a partir do ácido L-lático, há também o surgimento de bandas em  $1192$ - $1245\text{ cm}^{-1}$  e  $1090$ - $1132\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações assimétricas e simétricas do grupo  $-\text{C-O-C}-$ ,

respectivamente. Além dessas bandas, se apresenta também uma banda em  $756\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração -C-O [79].



**Figura 20** – Espectros de FT-IR das amostras de PLA: a) sem catalisador, b) HPW puro, c) alumina, d) sílica, e) sílica-alumina, f) 20% HPW/Alumina, g) 20% HPW/Sílica e h) 20% HPW/Sílica-alumina.

Os polímeros obtidos parecem ter um excesso enantiomérico, ou do isômero D ou do L-lático, uma vez que eles apresentaram picos de difração que não costumam ocorrer em polímeros racêmicos mediante sua natureza predominantemente amorfa. Assim, os resultados de DRX (Figura 21) evidenciam um produto cristalino devido a presença dos picos intensos em  $2\theta = 19,1^\circ$  e  $16,7^\circ$  relativos aos planos hkl (203) e (110/200), respectivamente, e dois picos menos intensos a aproximadamente  $2\theta = 22,4^\circ$  e  $14,8^\circ$  referentes aos planos hkl (015) e (010), respectivamente [30].



**Figura 21** – Difratoogramas do PLA: a) sem catalisador; catalisadas por: b) HPW, c) alumina, d) sílica, e) sílica-alumina, f) 20% HPW/Alumina, g) 20% HPW/Sílica e h) 20% HPW/Sílica-alumina.

A polarimetria é uma técnica mais específica para demonstrar a formação enantiosseletiva de moléculas. A Tabela 7 mostra o excesso enantiomérico (ee) apresentado pelos polímeros obtidos pelas reações catalíticas com os suportes (com exceção do suporte de sílica-alumina e HPW puro que ainda não foram analisados) além dos materiais suportados.

**Tabela 7** – Dados de polarimetria das amostras de PLA obtidas a partir do ácido D,L-lático.

Amostras	$\alpha^{25}$ (grau)	ee (%) <sup>a</sup>
Pré-polímero	-109	70
Sem catalisador	-140	82
HPW	-141	91
Alumina	-132	84
Sílica	-148	94
Sílica-alumina	-	-
HPW/Alumina	-148	94
HPW/Sílica	-115	73
HPW/Sílica-alumina	-123	78

<sup>a</sup> excesso enantiomérico

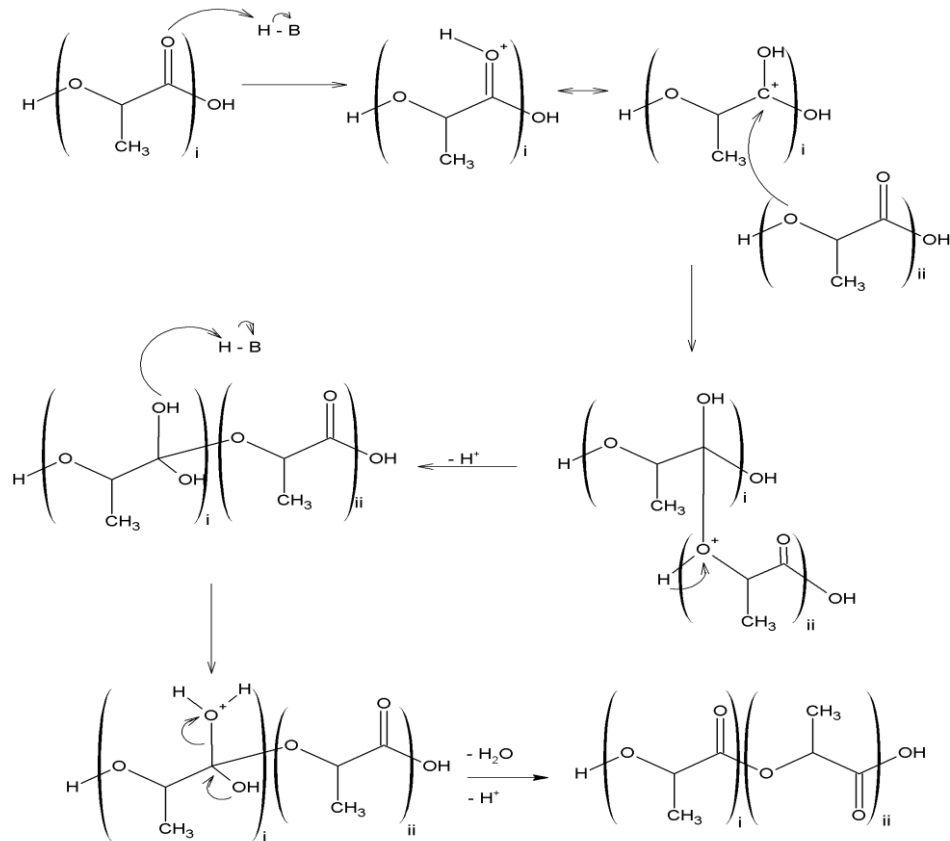
Curiosamente, os suportes e os materiais suportados quando aplicados a reação de policondensação do ácido D,L-lático apresentaram maiores valores para a conversão do PLLA do que àqueles apresentados nas sínteses utilizando o ácido L-lático como precursor. Há também um aumento na conversão dos isômeros L em comparação com a conversão dos isômeros D. Vale ressaltar, também, que as amostras de pré-polímero e do polímero obtido sem catalisador (ou seja, obtidos apenas a partir da auto-ionização do ácido carboxílico) já apresentavam uma maior proporção de isômeros L na sua constituição, o que mostra que já havia uma tendência estereosseletiva mesmo sem a adição dos catalisadores. Os resultados de GPC mostram a formação de polímeros de massa molar intermediária, principalmente aqueles obtidos com os catalisadores suportados, conforme apresentado na Tabela 8.

**Tabela 8**– Resultados das massas molares obtidas por GPC dos polímeros sintetizados a partir do ácido D,L-lático.

Amostras	$M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	D ( $M_n/M_w$ )
Pré-polímero	2278	2705	1,2
Sem catalisador	4864	7408	1,5
HPW	5914	9818	1,6
Alumina	5267	7709	1,5
Sílica	5285	8350	1,6
Sílica-alumina	4820	6742	1,4
20% HPW/Alumina	8161	14827	1,8
20% HPW/Sílica	7982	14573	1,8
20% HPW/Sílica-alumina	4018	6572	1,6

Os resultados apresentados por GPC mostram a formação de dois polímeros com  $M_w$  acima de 10.000 g mol<sup>-1</sup>. Mais uma vez, é possível estabelecer importantes relações entre as propriedades dos catalisadores e sua atividade na reação de polimerização. As massas molares dos polímeros estão intrinsecamente relacionadas à atividade exercida pelo catalisador durante a reação de policondensação. É suposto que durante a retirada de água nas etapas de pré-polimerização, o equilíbrio seja deslocado no sentido da formação de oligômeros de ácido lático. Quando o catalisador é adicionado à reação, os oligômeros formados reagem uns com os outros através de uma esterificação de Fischer via uma substituição nucleofílica, do tipo  $S_N2$ . De forma simplificada, o que ocorre é: o carbono do grupo acila (do ácido lático) recebe um próton ácido do catalisador, o que faz com que esse carbono se torne mais eletrofílico e

suscetível a um ataque nucleofílico. Assim, outro oligômero do ácido lático ataca, através de um grupo  $-OR$  o carbono da carbonila, substituindo um grupo  $-OH$  da molécula original. A retirada de água do sistema para fazer com que o equilíbrio seja mantido no sentido da formação do produto (PLA), como pode ser visto na Figura 22.

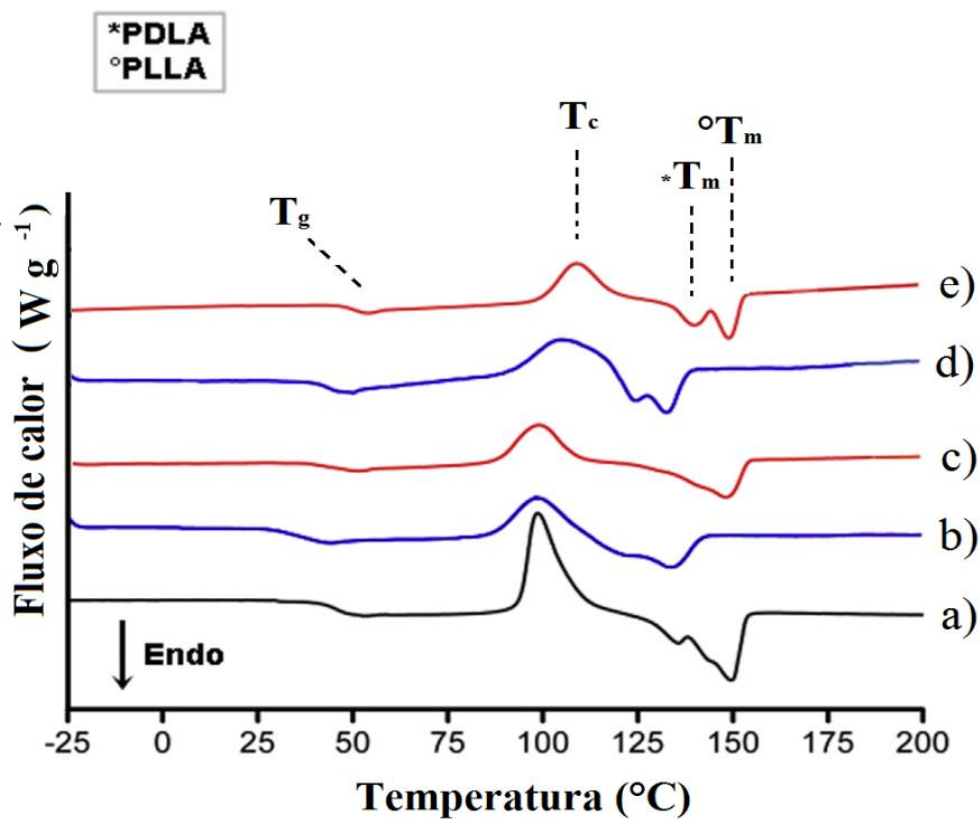


**Figura 22**– Esquema do mecanismo de substituição nucleofílica promovida pela protonação da carbonila por um próton ácido do HPW, da sílica, alumina ou da sílica-alumina (aqui representados como H-B).

A análise de DSC permite visualizar importantes informações acerca das propriedades físicas e morfológicas dos polímeros, como temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, temperatura de cristalização e suas respectivas energias associadas sendo de extrema importância para a engenharia dos materiais. Assim, como pode ser visto na Figura 23, as amostras de PLA obtidas com os suportes de sílica, alumina e HPW puro, bem como seus correspondentes suportados, apresentaram padrões de DSC típicos de materiais semicristalinos. Essa conclusão se dá devido ao fato de que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é característica de materiais amorfos, enquanto a cristalização e a fusão são características de materiais cristalinos. Quando um material é exclusivamente amorfo, ele deve apresentar apenas a transição vítrea e transições de fases sólido-sólido. Quando um

material é cristalino, ele não apresenta transição vítrea [74]. Os resultados de DSC corroboram os dados de DRX, provando que o material obtido apresenta cristalinidade.

Os dois picos de fusão demonstram a presença de dois tipos de cristais nos polímeros associados ao PLLA e PDLA (Tabela 9). Esses dados fornecem importantes informações sobre o tipo de material obtido, mostrando que deve se tratar de uma blenda de PLLA e PDLA [30]. Um adendo: as amostras de PLA obtidos utilizando a sílica-alumina como catalisador, ainda não foram submetidas às análises de DSC, por isso a ausência dos resultados associados a ela.



**Figura 23** – Curvas de DSC das amostras de PLA obtidos por catálise com: a) HPW, b) sílica, c) alumina, d) 20% HPW/Sílica e e) 20% HPW/Alumina.

**Tabela 9** – Correlação entre as propriedades do catalisador e as propriedades dos polímeros.

Catalisador	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c (\text{Jg}^{-1})$	PDLA		PLLA	
				$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{Jg}^{-1})$	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_m(\text{Jg}^{-1})$
HPW	47	100	32	135	-	148	31
Alumina	52	100	25	-	-	149	22
Sílica	30	84	15	120	1,2	138	12
HPW/Alumina	58	110	34	135	8	150	13
HPW/Sílica	45	106	8	125	-	138	5

A formação das blendas de PLLA e PDLA foi discutida na referência [67], onde se propôs que essas blendas devem ocorrer devido à formação de blocos de PDLA e PLLA que ao se ligarem a diferentes sítios ácidos da estrutura de Keggin do HPW formam estereoblocos de PLLA e PDLA que ao se misturarem formam as blendas detectadas por DSC.



## Conclusões e perspectivas

---

Catalisadores ácidos são comumente utilizados na produção do PLA por policondensação direta. Os catalisadores mais comuns nesse tipo de reação são homogêneos e trazem consigo todo o ônus associado à catálise homogênea, como dificuldade em separá-los do meio reacional e sua reutilização em outras reações. Por conta disso, a aplicação de catalisadores heterogêneos no processo de produção do PLA vem sendo cada vez mais requerida.

Os catalisadores aqui sintetizados, HPW/suporte (suporte = sílica, alumina ou sílica-alumina) tiveram sua estrutura confirmada por dados de FT-IR, DRX e MAS RMN de  $^{31}\text{P}$  que mostraram que o método de impregnação utilizado foi adequado, uma vez que foi possível verificar a presença do ânion de Keggin sobre as matrizes utilizadas. Além disso, se viu que o HPW foi aparentemente bem disperso nessas matrizes, possibilitando uma maior homogeneidade do catalisador. Ademais, a técnica de microcalorimetria de adsorção de piridina mostrou o quanto a acidez do HPW foi modificada após sua inserção nos suportes, tendo a sua entalpia de interação com a piridina diminuída, em escalas diferentes, de um suporte a outro. Apesar dessa diminuição na acidez do HPW suportado, houve um aumento na acessibilidade aos sítios ácidos do catalisador, promovida, em grande parte, pelas grandes áreas superficiais específicas que os suportes lhes conferiram. As áreas superficiais dos catalisadores foram avaliadas e mostraram que o catalisador de HPW/Sílica-alumina apresentou menor variação na área superficial quando comparado com o suporte puro do que os outros catalisadores sintetizados. Isso pode ser devido a uma melhor dispersão do heteropoliácido nesse suporte do que nos demais.

O poli (ácido lático) obtido a partir do método de policondensação direta se mostrou, apesar das limitações da técnica, um produto com características promissoras principalmente para aplicações que demandam um PLA de massa molar intermediária ou baixa, como por exemplo, quando usado para liberação de fármacos. Um dos problemas encontrados ao aplicar tal técnica foi a falta de controle sobre um dos principais parâmetros da reação: o vácuo. Sabendo que a etapa de retirada de água é uma das mais importantes para a formação de um polímero de alta massa molar, a falta de controle de quanto a pressão foi reduzida ou se houveram oscilações durante o experimento, pode ser um fator determinante na qualidade dos polímeros obtidos.

O PLA obtido a partir da reação do ácido D,L-lático mostrou que a catálise realizada pelos materiais de 20% HPW/Suporte nas matrizes de sílica, sílica-alumina e alumina foram mais eficientes para a obtenção de um produto com massas molares maiores do que aqueles catalisados apenas pelos suportes, decorrente do próton ácido do heteropoliácido ser o ativador da reação de polimerização. Além disso, os catalisadores suportados apresentaram um elevado potencial enantiosseletivo, com formação majoritária do isômero L, que foi corroborado por polarimetria, RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ . Os resultados apresentados por DSC mostram que houve a formação de polímeros semicristalinos, com a formação de blendas poliméricas, uma vez que é possível conferir a presença de um pico de cristalização seguido por duas fusões, que indicam a presença de cristais dos dois enantiômeros. Um dos desafios do trabalho realizado a partir do ácido D,L-lático (ou rac-lático) é a obtenção de produtos com maiores massas molares.

Em contrapartida, os catalisadores de HPW suportados, quando utilizados na reação de policondensação do ácido L-lático, não apresentaram o mesmo comportamento. As massas molares apresentadas pelos polímeros obtidos com os catalisadores suportados ficaram aquém da massa molar do polímero sintetizado sem uso de catalisador. A sílica-alumina foi o único catalisador testado a apresentar uma massa molar ( $M_n$ ) maior que àquela apresentada pelo branco da reação (polimerização sem catalisador, mas, submetida às mesmas condições reacionais dos demais polímeros). Apesar disso, foi visto que houve um aumento na pureza óptica dos polímeros obtidos com o ácido L-lático, o que era esperado, considerando que a polimerização se deu a partir de uma solução aquosa contendo, hegemonicamente, o isômero L. Diferentemente do ocorrido com a polimerização do ácido D,L lático, a catálise do ácido L-lático parece ser promovida em parte pelos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis presentes na superfície da sílica-alumina. Análises de DRX do PLA obtido mostraram picos característicos do PLLA ou do PDLA, com um padrão tipicamente apresentado pelo PLA semicristalino. Visando a obtenção de um polímero com melhores propriedades físicas, variações nas condições reacionais, principalmente, no quesito tempo reacional, pressão e temperatura devem ser realizadas.

Além disso, a fim de realizar futuros testes mecânicos e reológicos do PLA sintetizado, a obtenção de um filme polimérico é de suma importância, sendo assim uma das perspectivas do presente trabalho. Além da obtenção do filme, a aplicação do PLA em um ensaio de liberação de fármacos poderia comprovar uma das possibilidades de aplicação-do polímero sintetizado por esses processos.

## Referências

---

- [1] CANEVAROLO JR, S, V. Técnicas de caracterização de polímeros. *Artliber*. 2006, 448.
- [2] ANDRADY, Anthony L. e Mike A. NEAL. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* [online]. 2009, **364**(1526), 1977–1984. ISSN 14712970. Available at: doi:10.1098/rstb.2008.0304
- [3] MANO, Eloisa Biasotto e Luís Cláudio MENDES. Classificação dos Polímeros. *Introdução a Polímeros*. 2004, 208.
- [4] ACS. The Establishment of Modern Polymer Science By Wallace H. Carothers. *An International Historic Chemical Landmark*. 2000.
- [5] MACHADO, Fabricio e José Carlos PINTO. Uma revisão sobre polimerização de olefinas usando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos. *Polímeros* [online]. 2011, **21**(4), 321–334. ISSN 0104-1428. Available at: doi:10.1590/s0104-14282011005000058
- [6] FORLIN, Flávio J. e José de Assis F. FARIA. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. *Polímeros* [online]. 2005, **12**(1), 1–10. Available at: doi:10.1590/s0104-14282002000100006
- [7] ANDRADY, ANTHONY L. *Plastics and the environmet*. 2003. ISBN 0-471-09520-6.
- [8] SOUSA-AGUIAR, Eduardo F., João M. A. R. de ALMEIDA, Pedro N. ROMANO, Rodrigo P. FERNANDES e Yuri CARVALHO. Green chemistry: the evolution of a concept. *Química Nova* [online]. 2014. ISSN 0100-4042. Available at: doi:10.5935/0100-4042.20140212
- [9] ANDRADY, Anthony L. A Sustainability Primer. In: *Plastics and Environmental Sustainability* [online]. 2015, p. 31–53. Available at: doi:10.1002/9781119009405.ch2
- [10] MEIJER, Han E.H. e Leon E. GOVAERT. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. *Progress in Polymer Science (Oxford)* [online]. 2005, **30**(8-9), 915–938. ISSN 00796700. Available at: doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.06.009

- [11] FRIED, Joel R. *Polymer Science & Technology. Prentice Hall* [online]. 2001, **40**(6), 9823. ISSN 0038075X. Available at: doi:10.1097/SS.0b013e3181c5e4fb
- [12] GROOT, Wim, Jan VAN KRIEKEN, Olav SLIEKERSL e Sicco DE VOS. Production and Purification of Lactic Acid and Lactide. In: *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* [online]. 2010, p. 3–18. ISBN 9780470293669. Available at: doi:10.1002/9780470649848.ch1
- [13] TOMASZEWSKI, Waclaw, DUTKIEWICZ, Slawomir, GROCHOWSKA-LAPIENIS, Daniela. Synthesis of Poly (L(+))Lactic Acid) by Polycondensation Method in Solution. In: *Fibres & Textiles in Eastern Europe* [online]. 2003, p. 66-70
- [14] GARLOTTA, Donald. A Literature Review of Poly(Lactic Acid) Donald Garlotta1 A. *Journal of polymers and Environment* [online]. 2002, **9**(2), 63–83. ISSN 15662543. Available at: doi:10.1023/A:1020200822435
- [15] TSUJI, Hideto. Poly ( Lactic Acid ). 2014, (ii).
- [16] LUNT, James. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2002, **59**(1-3), 145–152. ISSN 01413910. Available at: doi:10.1016/s0141-3910(97)00148-1
- [17] STOLT, Mikael. 32 Södergård, Stolt\_Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition.pdf. 2002, **27**.
- [18] BRITO, G F, P AGRAWAL, E M ARAÚJO e T J A MÉLO. . \_322\_Chapter-29-Embryo-Preservation-and-in-Vitro-Production-of-Embryos. *Materiais e Processos* [online]. 2011, **2**, 127–139. ISSN 1809-8797. Available at: doi:1809-8797
- [19] TORRES, Carlos e Cristina OTERO. Part III . Direct enzymatic esterification of lactic acid with fatty acids. 2001, **29**, 3–12.
- [20] CAROTHERS, H, G L DOROUGH e F J VAN NATTA. 8 *Carothers and Van Natta*. 1903.
- [21] GUPTA, Bhuvanesh, Nilesh REVAGADE e Jöns HILBORN. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science (Oxford)* [online]. 2007, **32**(4), 455–482.

ISSN 00796700. Available at: doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005

[22] MOTTA, Adriana C. e Eliana A. R. DUEK. Síntese e caracterização do copolímero poli (L-co-D,L Ácido Láctico). *Polímeros* [online]. 2007, **17**(2), 123–129. Available at: doi:10.1590/s0104-14282007000200011

[23] AURAS, Rafael A., Bruce HARTE, Susan SELKE e Ruben HERNANDEZ. Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. *Journal of Plastic Film and Sheeting* [online]. 2003, **19**(2), 123–135. ISSN 87560879. Available at: doi:10.1177/8756087903039702

[24] PRETULA, Julia, Stanislaw SLOMKOWSKI e Stanislaw PENCZEK. Polylactides—Methods of synthesis and characterization. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2016, **107**, 3–16. ISSN 18728294. Available at: doi:10.1016/j.addr.2016.05.002

[25] MAHARANA, T., B. MOHANTY e Y. S. NEGI. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in Polymer Science (Oxford)* [online]. 2009, **34**(1), 99–124. ISSN 00796700. Available at: doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.10.001

[26] GUPTA, A. P. e Vimal KUMAR. *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique* [online]. 2007. ISSN 00143057. Available at: doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045

[27] SÖDERGÅRD, Anders e Mikael STOLT. Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid). In: *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* [online]. 2010, p. 27–41. ISBN 9780470293669. Available at: doi:10.1002/9780470649848.ch3

[28] VOUYIOUKA, Stamatina, Pavlos THEODOULOU, Antonia SYMEONIDOU, Constantine D. PAPASPYRIDES e Rudolf PFAENDNER. Solid state polymerization of poly(lactic acid): Some fundamental parameters. In: *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2013, p. 2473–2481. ISSN 01413910. Available at: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.012

[29] AJIOKA, Masanobu, Katashi ENOMOTO, Kazuhiko SUZUKI e A YAMAGUCHI. *68\_2125.Pdf* [online]. ISBN 1566-2543. Available at: doi:10.1007/BF02068677

- [30] CHAFRAN, Liana S., Mateus F. PAIVA, Juliene O.C. FRANÇA, Maria José A. SALES, Sílvia C.L. DIAS e José A. DIAS. Preparation of PLA blends by polycondensation of D,L-lactic acid using supported 12-tungstophosphoric acid as a heterogeneous catalyst. *Heliyon* [online]. 2019, **5**(5). ISSN 24058440. Available at: doi:10.1016/j.heliyon.2019.e01810
- [31] AUGUSTINE, Robert L. *Heterogeneous Catalysis for Synthetic Chemist*. 1996. ISBN 0824790219.
- [32] GUPTA, Princy e Satya PAUL. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today* [online]. 2014, **236**(PART B), 153–170. ISSN 09205861. Available at: doi:10.1016/j.cattod.2014.04.010
- [33] TANABE, Kozo, Makoto MISONO, Yoshio ONO e Hideshi HATTORISIS, orgs. Definition and Classification of Solid Acids and Bases. *Studies in Surface Science and Catalysis* [online]. 1989, **51**(C), 1–3. ISSN 01672991. Available at: doi:10.1016/S0167-2991(08)61044-7
- [34] MORENO, Esteban Lopez e Krishnaswamy RAJAGOPAL. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Quimica Nova*. 2009, **32**(2), 538–542.
- [35] CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chemical Reviews* [online]. 1995, **95**(3), 559–614. ISSN 0009-2665. Available at: doi:10.1021/cr00035a006
- [36] POPE, Michael Thor. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* [online]. 1983. ISBN 978-3-662-12006-4. Available at: doi:10.1007/978-3-662-12004-0
- [37] POPE, M. T. Introduction to Polyoxometalate Chemistry. In: *Polyoxometalate Molecular Science* [online]. 2011, p. 3–31. Available at: doi:10.1007/978-94-010-0091-8\_1
- [38] AMMAM, Malika. Polyoxometalates: Formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2013, **1**(21), 6291–6312. ISSN 20507496. Available at: doi:10.1039/c3ta01663c
- [39] KOZHEVNIKOV, I. V., K. R. KLOETSTRA, A. SINNEMA, H. W. ZANDBERGEN e H. VAN BEKKUM. Study of catalysts comprising heteropoly acid HPW12O40 supported on

MCM-41 molecular sieve and amorphous silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 1996, **114**(1-3), 287–298. ISSN 13811169. Available at: doi:10.1016/S1381-1169(96)00328-7

[40] DIAS, José Alves, Sílvia Cláudia Loureiro DIAS, Ednéia CALIMAN, Judit BARTIS e Lynn FRANCESCONI. Keggin Structure Polyoxometalates. In: *Inorganic Syntheses* [online]. 2014, p. 216–222. ISBN 9781118744994. Available at: doi:10.1002/9781118744994.ch39

[41] MISONO, Makoto. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communications* [online]. 2001, **1**(13), 1141–1153. ISSN 1364548X. Available at: doi:10.1039/b102573m

[42] TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2003, **256**(1-2), 19–35. ISSN 0926860X. Available at: doi:10.1016/S0926-860X(03)00386-7

[43] DE MATTOS, Flávia C.G., Eduardo N.C.B. DE CARVALHO, Elon F. DE FREITAS, Mateus F. PAIVA, Grace F. GHESTI, Julio L. DE MACEDO, Sílvia C.L. DIAS e José A. DIAS. Acidity and characterization of 12-tungstophosphoric acid supported on silica-alumina. *Journal of the Brazilian Chemical Society* [online]. 2017, **28**(2), 336–347. ISSN 16784790. Available at: doi:10.5935/0103-5053.20160183

[44] ATKINS, Peter, Tina OVERTON, Jonathan ROURKE, Mark WELLER, Fraser ARMSTRONG e Michael HANGERMAN. Shriver & Atkins Química Inorgânica. In: *Shriver and Atkin's inorganic chemistry* [online]. 2010. ISBN 9780199236176. Available at: doi:978-0-19-926463-6

[45] FLEMING, H.L. Adsorption on aluminas — current applications. In: [online]. 2007, p. 561–585. Available at: doi:10.1016/s0167-2991(99)80565-5

[46] FRIKHA, Kawthar, Lionel LIMOUSY, Jamel BOUAZIZ, Simona BENNICI, Kamel CHAARI e Mejdí JEGUIRIM. *Elaboration of alumina-based materials by solution combustion synthesis: A review* [online]. 2019. ISSN 16310748. Available at: doi:10.1016/j.crci.2018.10.004

[47] DOREMUS, Robert H. Alumina. *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties*

*and Processing* [online]. 2008, 1–26. Available at: doi:10.1007/978-0-387-73362-3\_1

[48] VAN DEN REIJEN, Jeroen E., Petra H. KEIJZER e Petra E. DE JONGH. Pore structure stabilization during the preparation of single phase ordered macroporous  $\alpha$ -alumina. *Materialia* [online]. 2018, **4**, 423–430. ISSN 25891529. Available at: doi:10.1016/j.mtla.2018.10.016

[49] SANTOS, P. Souza, H. Souza SANTOS e S.P. TOLEDO. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. *Materials Research* [online]. 2005, **3**(4), 104–114. Available at: doi:10.1590/s1516-14392000000400003

[50] WEFERS, Karl e Chanakya MISRA. Oxides and Hydroxides of Aluminum. *Alcoa Technical Paper*. 1987, **19**, 100.

[51] PARRY, E. P. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis* [online]. 1963, **2**(5), 371–379. ISSN 10902694. Available at: doi:10.1016/0021-9517(63)90102-7

[52] TANABE, Kozo e Tsutomu YAMAGUCHI. Basicity and Acidity of Solid Surfaces. *Journal of the Research Institute for Catalysis*. 1964, **11**(3), 179–184.

[53] FLOCKHART, B. D., I. R. LEITH e R. C. PINK. Electron-transfer at alumina surfaces. Part 2. - Electron-donor properties of aluminas. *Transactions of the Faraday Society* [online]. 1969, **65**, 542–551. ISSN 00147672. Available at: doi:10.1039/TF9696500542

[54] DECHY-CABARET, Odile, Blanca MARTIN-VACA e Didier BOURISSOU. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chemical Reviews* [online]. 2004, **104**(12), 6147–6176. ISSN 0009-2665. Available at: doi:10.1021/cr040002s

[55] OVITT, Tina M. e Geoffrey W. COATES. Stereochemistry of lactide polymerization with chiral catalysts: New opportunities for stereocontrol using polymer exchange mechanisms. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2002, **124**(7), 1316–1326. ISSN 00027863. Available at: doi:10.1021/ja012052+

[56] PRADO, Alexandre G.S., Elaine A. FARIA e Pedro M. PADILHA. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Quimica Nova* [online]. 2005, **28**(3), 544–



547. ISSN 01004042. Available at: doi:10.1590/S0100-40422005000300030

[57] GOMES, L. S., A. C. R. FURTADO e M. C. SOUZA. *A Sílica e suas Particularidades* [online]. 2018. Available at: <http://rvq.sbq.org.br>

[58] SONWALKAR, Rahul D., Chun C. CHEN e Lu Kwang JU. Roles of silica gel in polycondensation of lactic acid in organic solvent. *Bioresource Technology* [online]. 2003, **87**(1), 69–73. ISSN 09608524. Available at: doi:10.1016/S0960-8524(02)00197-9

[59] WU, Linbo, Dan CAO, Yuan HUANG e Bo Geng LI. Poly(l-lactic acid)/SiO<sub>2</sub> nanocomposites via in situ melt polycondensation of l-lactic acid in the presence of acidic silica sol: Preparation and characterization. *Polymer* [online]. 2008, **49**(3), 742–748. ISSN 00323861. Available at: doi:10.1016/j.polymer.2007.12.019

[60] WILSON, Benn C. e Christopher W. JONES. A recoverable, metal-free catalyst for the green polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone. *Macromolecules* [online]. 2004, **37**(26), 9709–9714. ISSN 00249297. Available at: doi:10.1021/ma048239d

[61] BUSCA, Guido. *Silica-alumina catalytic materials: A critical review* [online]. 2019. ISSN 09205861. Available at: doi:10.1016/j.cattod.2019.05.011

[62] PIETA, I. S., M. ISHAQ, R. P.K. WELLS e J. A. ANDERSON. Quantitative determination of acid sites on silica-alumina. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2010, **390**(1-2), 127–134. ISSN 0926860X. Available at: doi:10.1016/j.apcata.2010.10.001

[63] PERI, J. B. A model for the surface of a silica-alumina catalyst. *Journal of Catalysis* [online]. 1976, **41**(2), 227–239. ISSN 10902694. Available at: doi:10.1016/0021-9517(76)90338-9

[64] LEYDIER, Fabien, Céline CHIZALLET, Dominique COSTA e Pascal RAYBAUD. Revisiting carbenium chemistry on amorphous silica-alumina: Unraveling their milder acidity as compared to zeolites. *Journal of Catalysis* [online]. 2015, **325**, 35–47. ISSN 10902694. Available at: doi:10.1016/j.jcat.2015.02.012

[65] WANG, Zichun, Yijiao JIANG, Olivier LAFON, Julien TRÉBOSC, Kyung DUK KIM, Catherine STAMPFL, Alfons BAIKER, Jean Paul AMOUREUX e Jun HUANG. Brønsted acid sites based on penta-coordinated aluminum species. *Nature Communications* [online].

2016, **7**. ISSN 20411723. Available at: doi:10.1038/ncomms13820

[66] CALIMAN, Ednéia, José A. DIAS, Sílvia C.L. DIAS e Alexandre G.S. PRADO. Solvent effect on the preparation of  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on alumina. *Catalysis Today* [online]. 2005, **107-108**, 816–825. ISSN 09205861. Available at: doi:10.1016/j.cattod.2005.07.102

[67] CHAFRAN, Liana S., Jonas M.C. CAMPOS, Joicy S. SANTOS, Maria José A. SALES, Sílvia C.L. DIAS e José A. DIAS. Synthesis of poly(lactic acid) by heterogeneous acid catalysis from d,l-lactic acid. *Journal of Polymer Research* [online]. 2016, **23**(6). ISSN 15728935. Available at: doi:10.1007/s10965-016-0976-7

[68] ALMEIDA, Liana S. Policondensação catalítica do D,L-ácido láctico por meio do ácido 12-tungstosfórico suportado em carbono, sílica e alumina. *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, 2016.

[69] MENG, Fanqin, Niccolo V. AIETA, Steven F. DEC, James L. HORAN, Don WILLIAMSON, Matthew H. FREY, Phat PHAM, John A. TURNER, Michael A. YANDRASITS, Steven J. HAMROCK e Andrew M. HERRING. Structural and transport effects of doping perfluorosulfonic acid polymers with the heteropoly acids,  $HPW_{12}O_{40}$  or  $H_4SiW_{12}O_{40}$ . *Electrochimica Acta* [online]. 2007, **53**(3 SPEC. ISS.), 1372–1378. ISSN 00134686. Available at: doi:10.1016/j.electacta.2007.06.047

[70] SANCHEZ Escribano, V., GARBARINO, G., FINOCCHIO, E.  $\gamma$ -Alumina and Amorphous Silica–Alumina: Structural Features, Acid Sites and the Role of Adsorbed Water. *Topics in Catalysis* [online]. (2017) 60: 1554. <https://doi-org.ez54.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11244-017-0838-5>.

[71] MADHUSUDHAN RAO, P., A. WOLFSON, S. KABABYA, S. VEGA e M. V. LANDAU. Immobilization of molecular  $HPW_{12}O_{40}$  heteropolyacid catalyst in alumina-grafted silica-gel and mesostructured SBA-15 silica matrices. *Journal of Catalysis* [online]. 2005, **232**(1), 210–225. ISSN 00219517. Available at: doi:10.1016/j.jcat.2005.03.006

[72] FREITAS, Elon F., Mateus F. PAIVA, Sílvia C.L. DIAS e José A. DIAS. Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite Y for liquid-phase esterification. *Catalysis Today* [online]. 2017, **289**, 70–77. ISSN 09205861. Available at: doi:10.1016/j.cattod.2016.08.010

[73] TEIXEIRA, Viviane Gomes, Fernanda M.B. COUTINHO e Ailton S. GOMES. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quimica Nova*. 2001, **24**(6), 808–818. ISSN 01004042.

[74] CANEVAROLO, Sebastião Vicente. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 2004. ISBN 1439-4847.

[75] MCKEEN, Laurence W. e Laurence W. MCKEEN. Introduction to Plastics and Polymers. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers* [online]. 2017, 21–40. Available at: doi:10.1016/B978-0-323-50859-9.00002-6

[76] CHEN, Guang Xin, Hun Sik KIM, Eung Soo KIM e Jin San YOON. Synthesis of high-molecular-weight poly(l-lactic acid) through the direct condensation polymerization of l-lactic acid in bulk state. *European Polymer Journal* [online]. 2006, **42**(2), 468–472. ISSN 00143057. Available at: doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.07.022

[77] LEE, Sherry Y., VALTCHEV P., DEGHANI, F. Synthesis and purification of poly (L-lactic acid) using a one step benign process. *Green Chem.*, 2012, 14, 1357. DOI: 10.1039/c2gc35074b.

[78] LIM, L. T., R. AURAS e M. RUBINO. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science (Oxford)* [online]. 2008, **33**(8), 820–852. ISSN 00796700. Available at: doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004

[79] PAVIA, D. L. e G. M. LAMPMAN. Espectroscopia no infravermelho. *Introdução a espectroscopia* [online]. 2010, 15–56. ISSN 0100-4042. Available at: doi:10.1590/S0100-40422012000600018

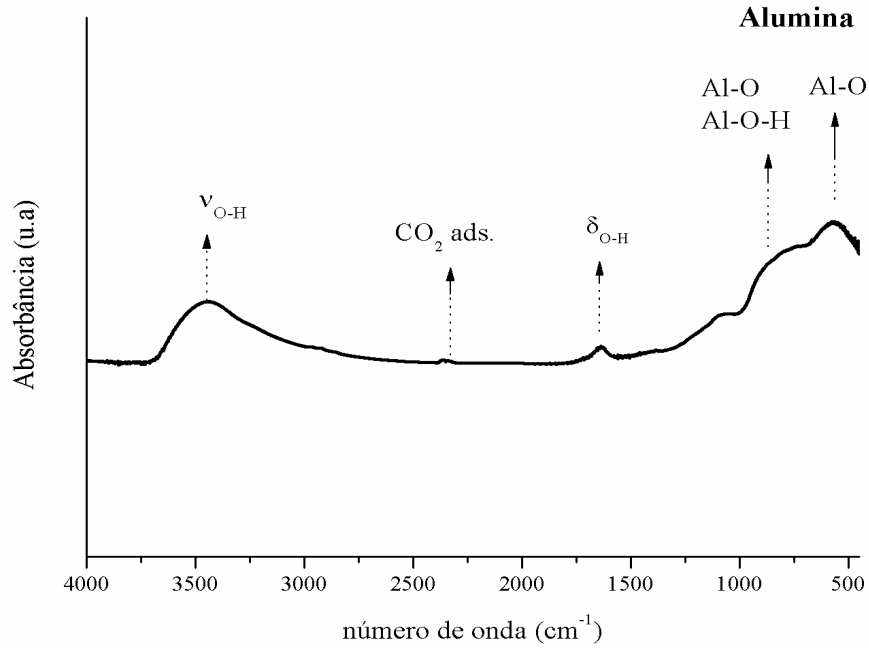
[80] TSUJI, H e Y IKADA. Blends of crystalline and amorphous poly(lactide). *Journal Of Applied Polymer Science* [online]. 1997, **63**, 855–863. ISSN 00218995. Available at: doi:papers://590F92D9-0B76-4B88-8729-9AF064BE5AC8/Paper/p4495

[81] SARASUA, Jose Ramon, Robert E. PRUD'HOMME, Muriel WISNIEWSKI, Alain LE BORGNE e Nicolas SPASSKY. Crystallization and melting behavior of polylactides. *Macromolecules* [online]. 1998, **31**(12), 3895–3905. ISSN 00249297. Available at: doi:10.1021/ma971545p

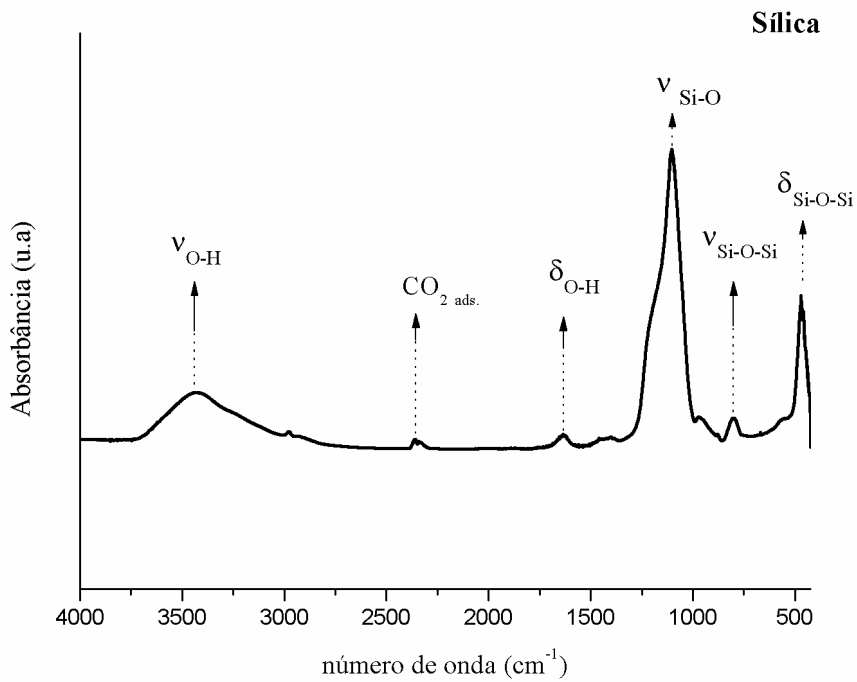
[82] ESPARTERO, J L, I RASHKOV, S M LI, N MANOLOVA e M VERT. NMR Analysis of Low Molecular Weight Poly ( lactic acid ) s. 1996, **9297**(95), 3535–3539.

## Apêndice A

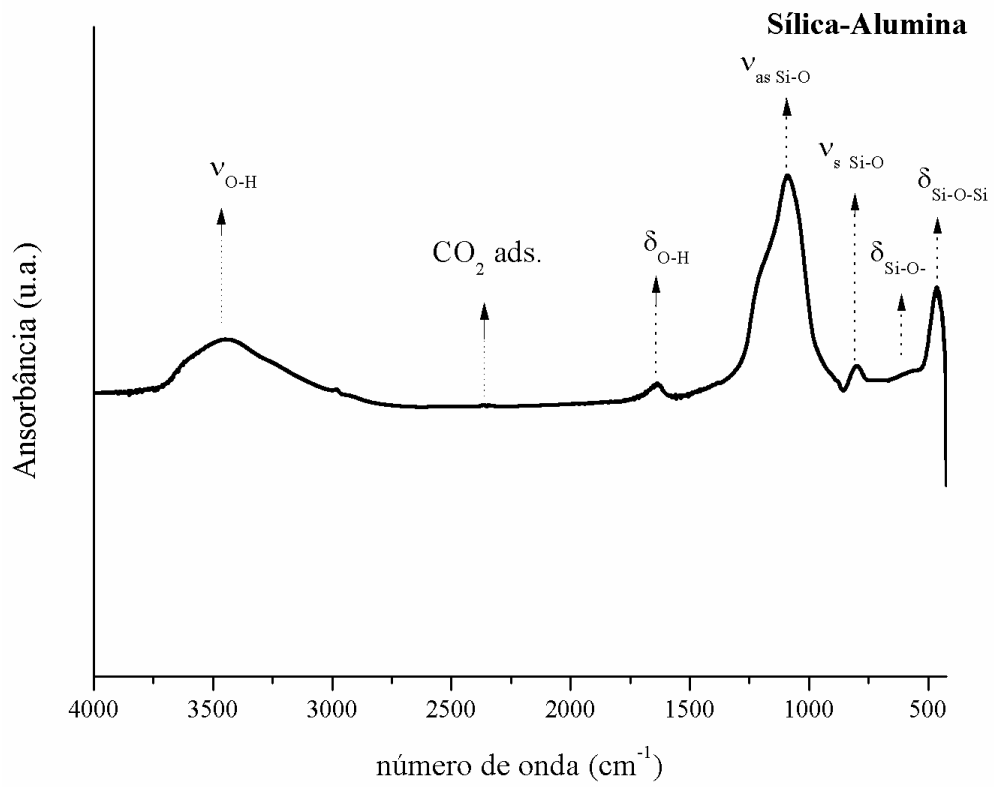
Espectros no infravermelho dos suportes (sílica, alumina e sílica-alumina)



**Figura 24-** Espectro no FT-IR da alumina pura.



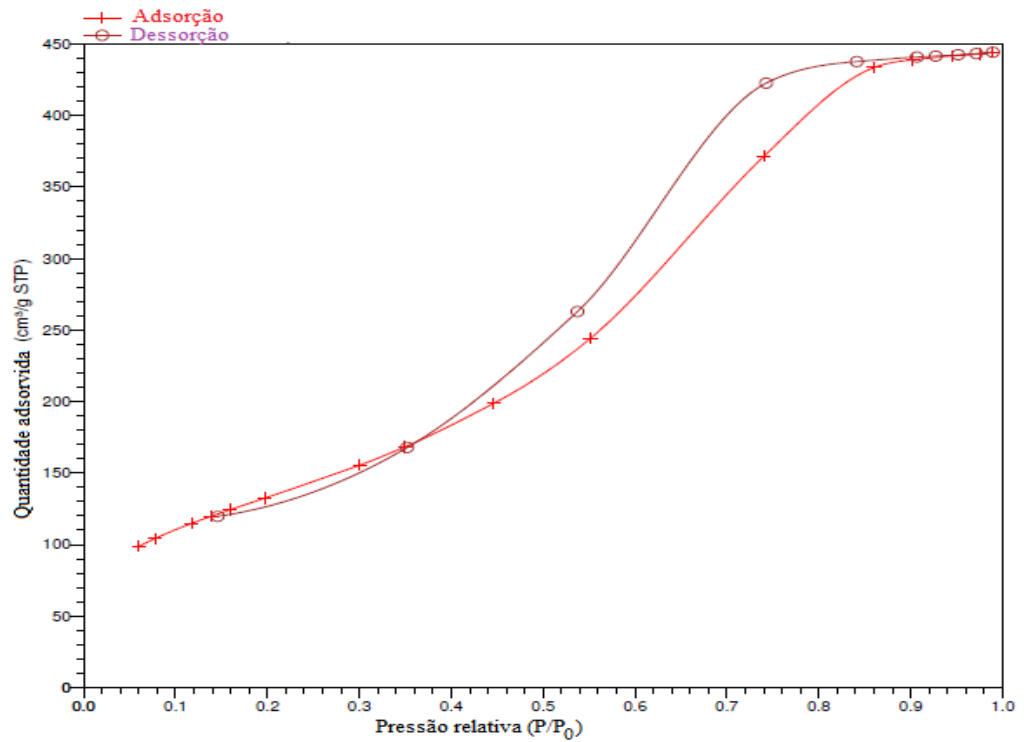
**Figura 25-** Espectro no FT-IR da Sílica pura.



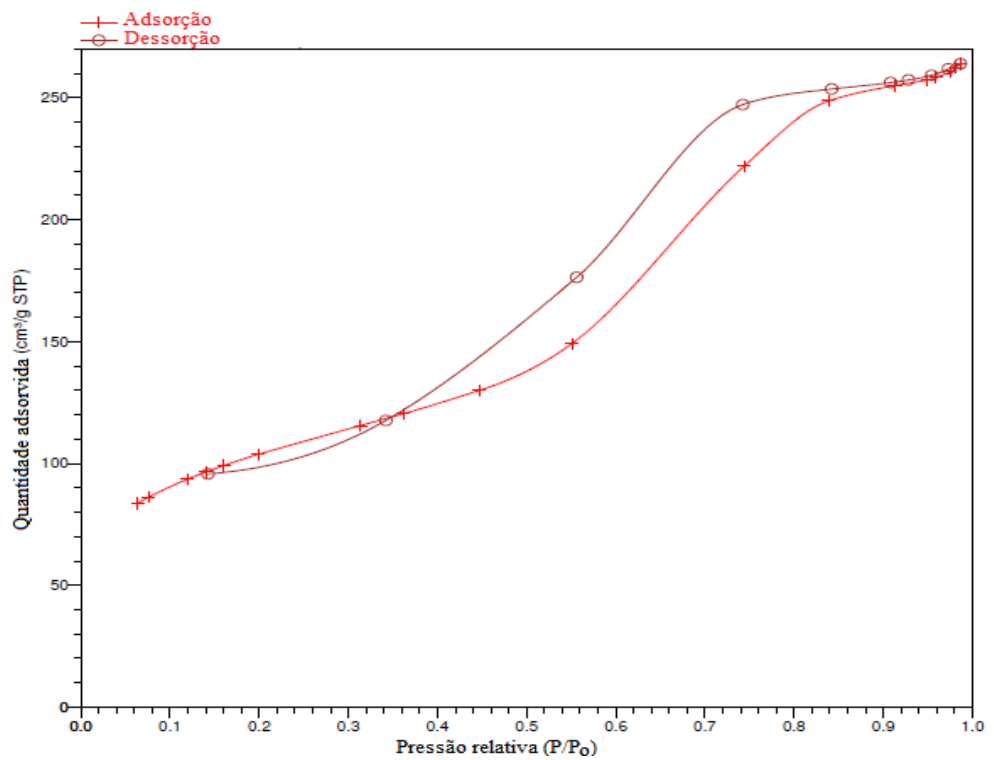
**Figura 26-** Espectro no FT-IR da sílica-alumina pura.

## Apêndice B

Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (-196 °C) dos suportes e dos catalisadores suportados



**Figura 27-** Isoterma da sílica-alumina.



**Figura 28-** Isoterma da amostra de 20% HPW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

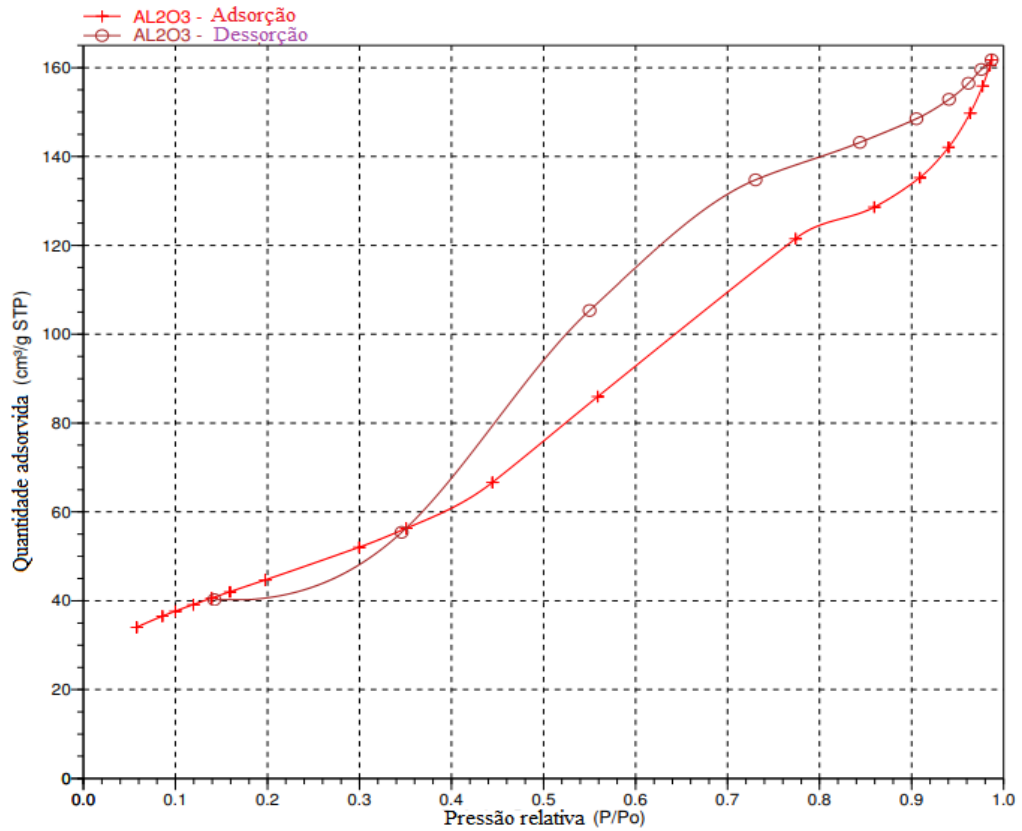


Figura 29- Isotherma da alumina.

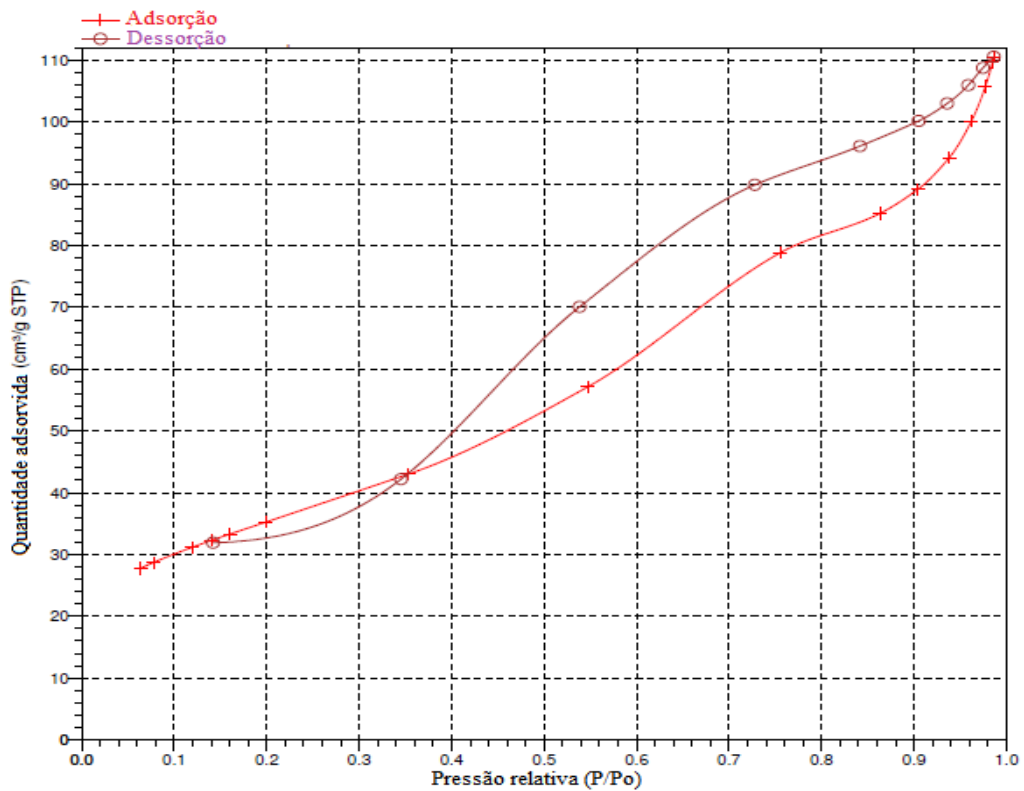
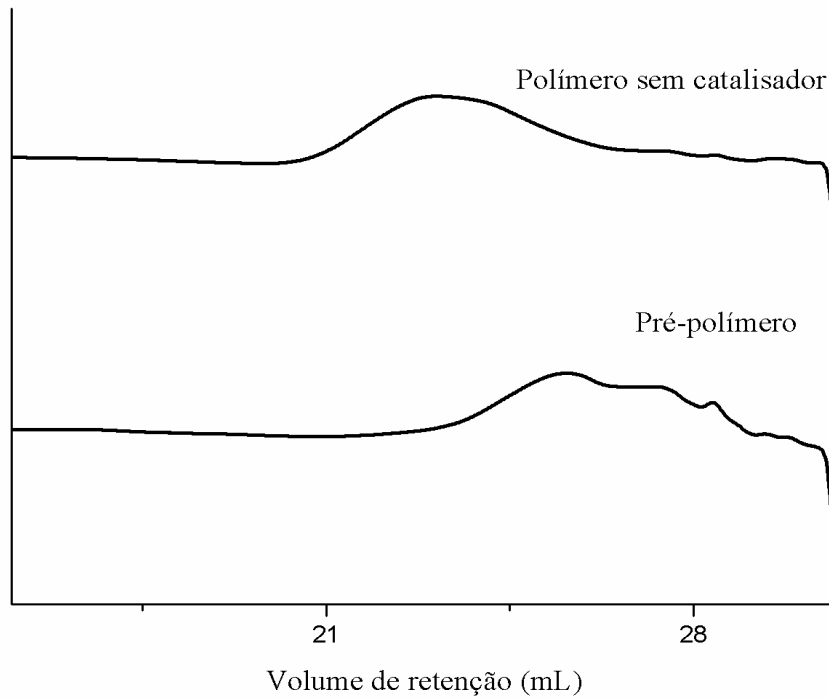


Figura 30- Isotherma do catalisador de 20% HPW/Alumina.

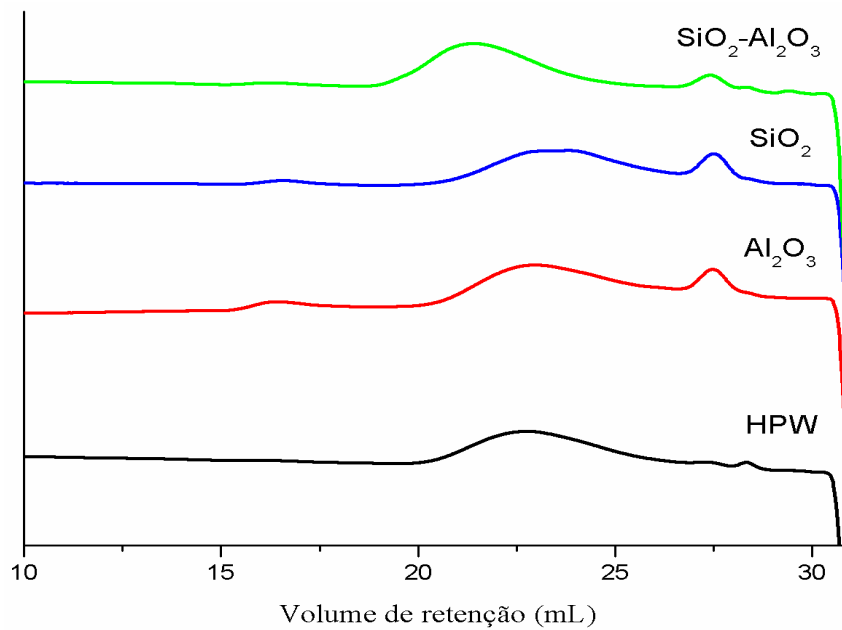


## Apêndice C

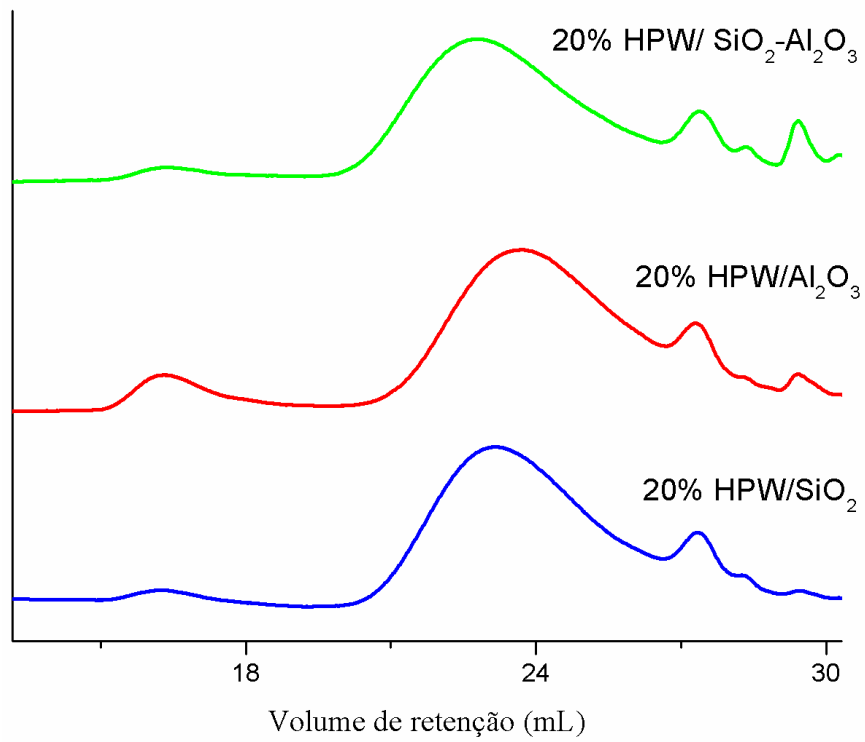
Perfil das curvas de GPC apresentadas pelos polímeros sintetizados



**Figura 31-** Perfil de GPC do pré-polímero e do PLA obtido sem catalisador.



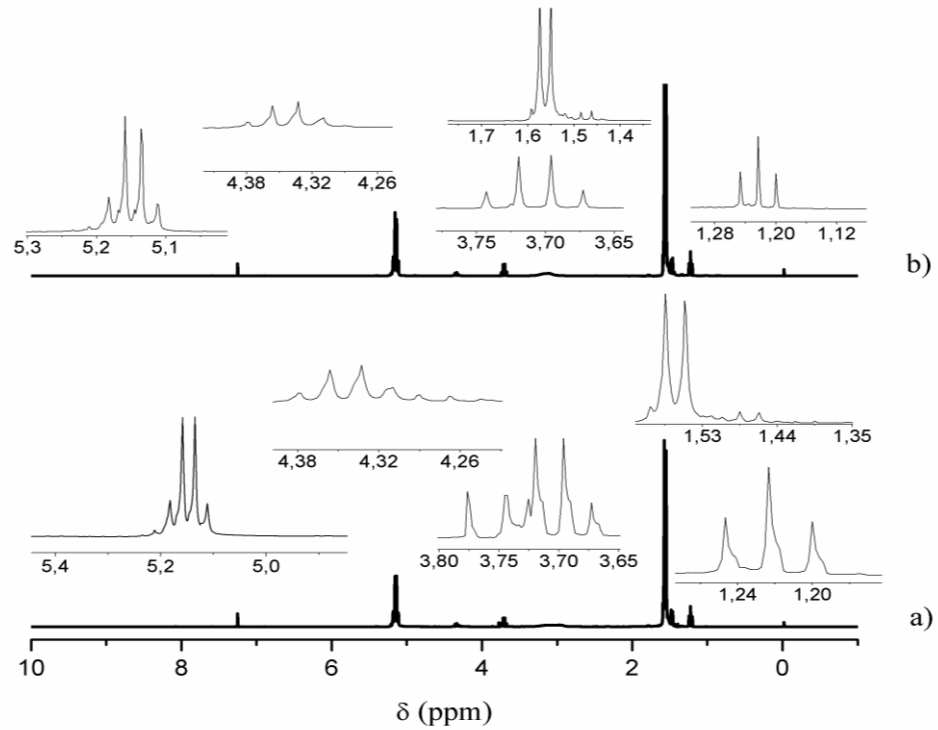
**Figura 32-** Perfis de GPC do PLA obtido utilizando o HPW, alumina, sílica e sílica-alumina.



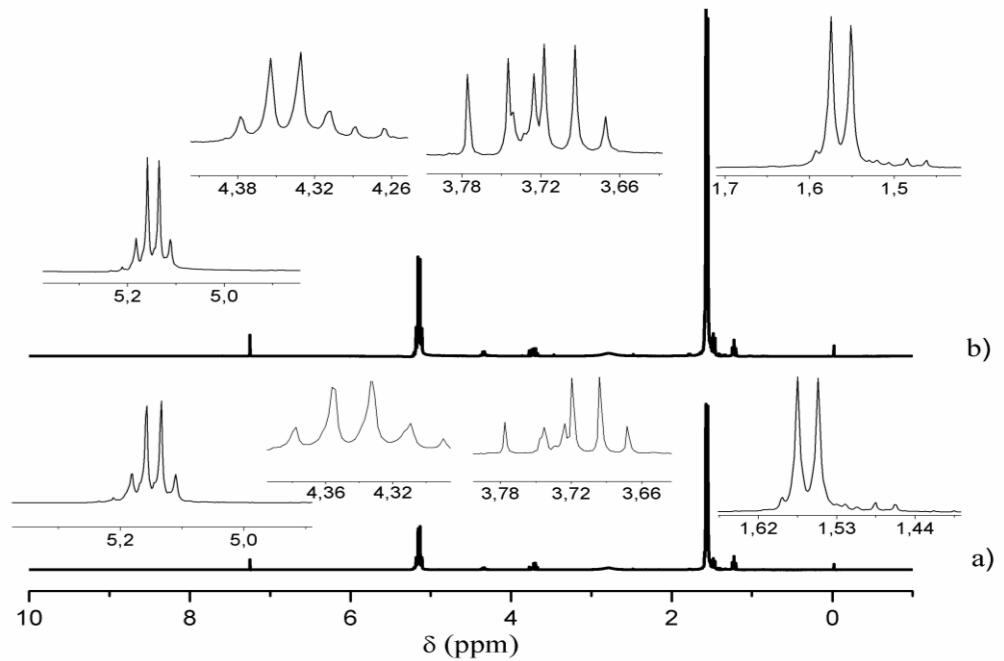
**Figura 33** - Perfis de GPC do PLA obtido com 20%HPW/SiO<sub>2</sub>, 20% HPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20% HPW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

## Apêndice D

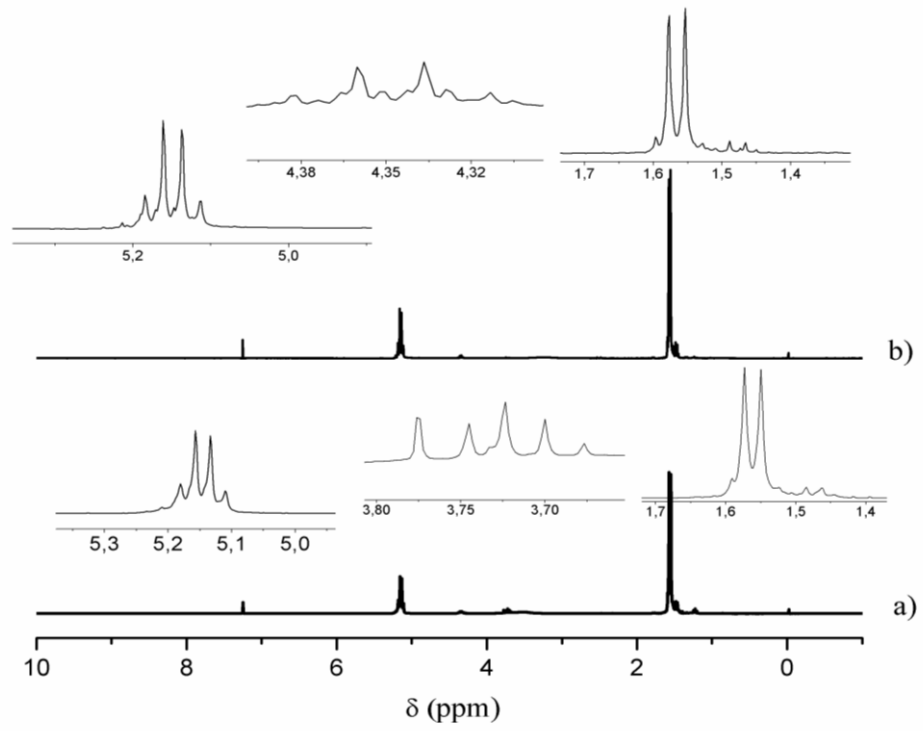
RMN de  $^1\text{H}$  das amostras de PLA sintetizadas



**Figura 34-** RMN de  $^1\text{H}$  do PLA sintetizado: a) sem catalisador e b) com HPW.



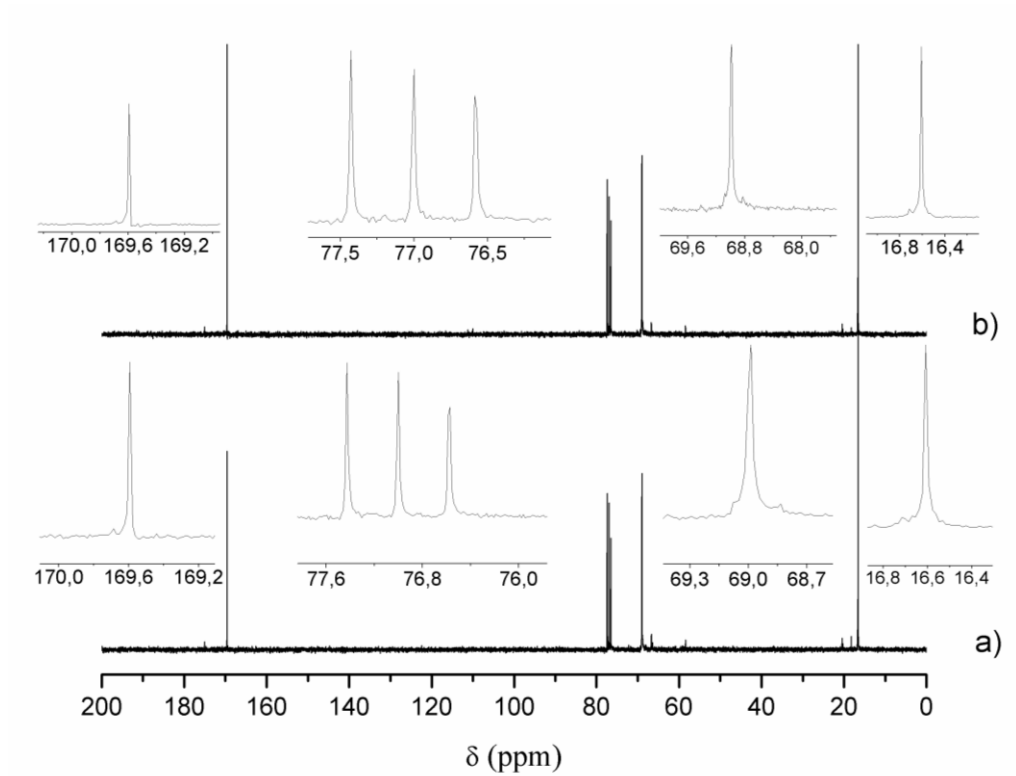
**Figura 35-** PLA catalisado por: a) Alumina e b) 20% HPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



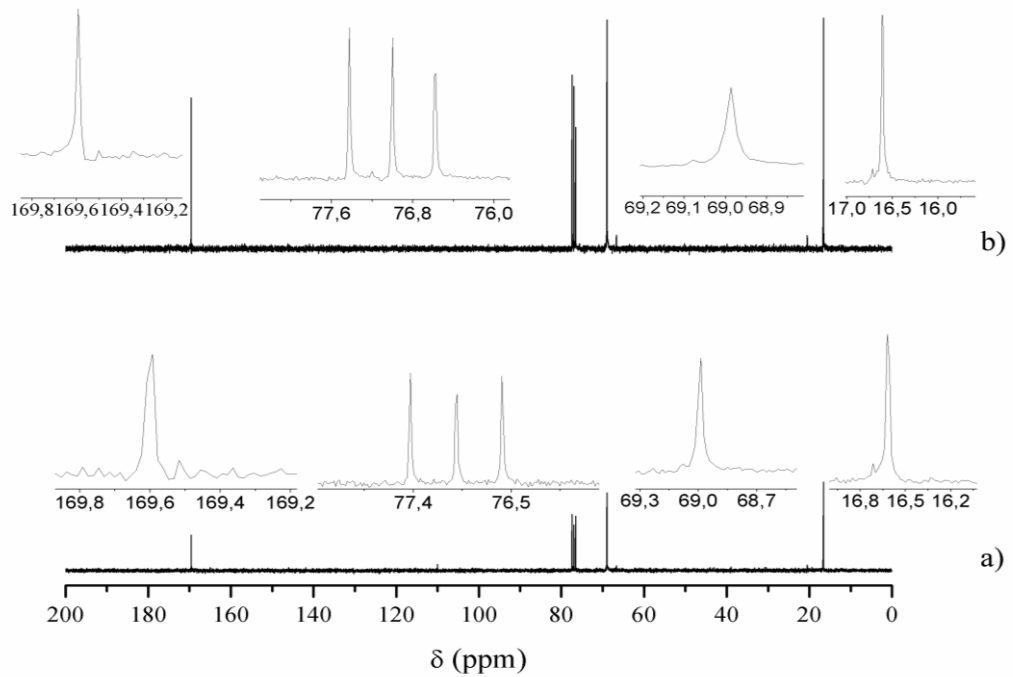
**Figura 36-** PLA obtido com: a) sílica e b) 20% HPW/SiO<sub>2</sub>.

## Apêndice E

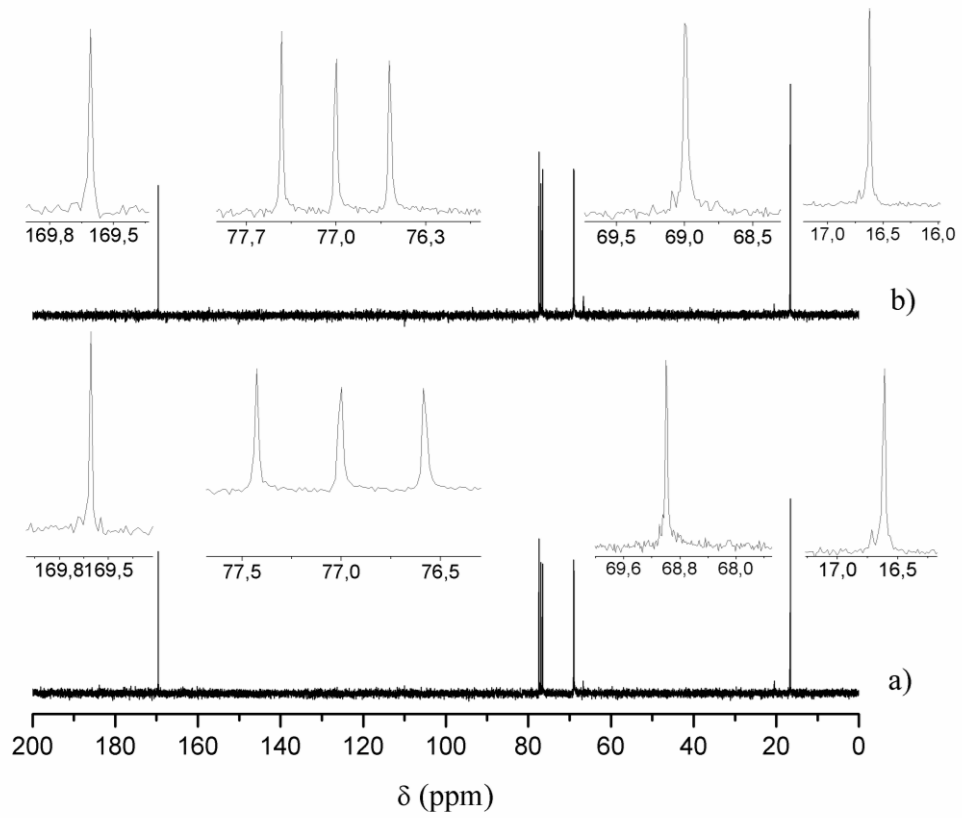
RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras de PLA sintetizadas



**Figura 37-** RMN de  $^{13}\text{C}$  do PLA sintetizado: a) sem catalisador e b) com HPW.



**Figura 38-** PLA obtido com: a) alumina e b) 20% HPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 39-** RMN de  $^{13}\text{C}$  do PLA obtido com: a) sílica e b) 20% HPW/SiO<sub>2</sub>.