

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE TECNOLOGIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CÂMPUS CAMPO MOURÃO - PARANÁ

LIGIANE ALINE INHOATO

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA SÍNTESE
DE POLI (L-ÁCIDO LÁTICO)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2013

LIGIANE ALINE INHOATO

INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA SÍNTESE DE POLI (L-ÁCIDO LÁTICO)

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos da Coordenação dos Cursos de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Campus* Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Odinei Hess Gonçalves

CAMPO MOURÃO

2013



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Campo Mourão

Coordenação dos Cursos de Tecnologia e Engenharia de Alimentos
Engenharia de Alimentos



TERMO DE APROVAÇÃO

INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA SÍNTESE DE POLI (L- ÁCIDO LÁTICO)

por

LIGIANE ALINE INHOATO

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 30 de abril de 2013 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Odinei Hess Gonçalves
Orientador

Prof. Dr. Augusto Tanamati
Membro titular

Prof^a. Dr^a. Aileiy Aparecida Coelho Tanamati
Membro titular

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, pois nada seria, se não me fosse concedido do alto. Muito obrigada meu Deus.

Agradeço plenamente aos meus pais Alvadi José Inhoato e Lidia Inhoato que são à base da minha vida, por estarem sempre ao meu lado me apoiando, dando forças e consolando nos momentos de dificuldades, por tudo que fizeram e fazem por mim todos os dias. Não esquecendo, da minha irmã Angélica Inhoato que sempre se fez presente na minha vida sendo uma irmã maravilhosa, ao meu namorado Bruno Cesar Formighieri por ser compreensivo em todos os momentos ao qual me dediquei à conclusão do curso. A minha grande amiga Mônica Ceolim que tive a oportunidade de conhecer durante o curso e que se tornou muito mais que uma amiga e sim uma irmã, estando sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida acadêmica.

Reverencio o Professor Dr. Odinei Hess Gonçalves pela sua orientação e dedicação neste trabalho e também durante o período de iniciação científica, por meio dele, me reporto a toda a coordenação de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – câmpus Campo Mourão, pelo apoio.

Agradeço a equipe do Laboratório de Controle de Processos (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela parceria na realização das análises no equipamento de Cromatografia de Permeação em Gel.

Agradeço aos professores da banca examinadora, pela atenção e contribuição dedicadas a este estudo.

Muito Obrigada!

“Que a felicidade não dependa do tempo, nem da paisagem, nem do dinheiro.
Que ela possa vir com toda a simplicidade, de dentro para fora, de cada um
para todos.”

Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

INHOATO, L. A. **Influência de Parâmetros Experimentais na Síntese de Poli (L-ácido láctico)**. 2012. 26 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.

As taxas de polimerização determinam em grande parte a produtividade de plantas industriais na obtenção de polímeros. A presença de traços de água deve ser evitada durante a polimerização de L-lactídeo devido à sua influência negativa sobre a polimerização e o uso de nitrogênio líquido tem sido reportado para a remoção de água do meio reacional aumentando a complexidade e os custos do processo. O objetivo do trabalho compreendeu a síntese do poli(L-ácido láctico) avaliando a influência da temperatura, concentração de catalisador e do uso do nitrogênio gasoso sobre as massas molares e a conversão final. Os resultados mostraram que o nitrogênio gasoso (injeção de 40 minutos) pode ser usado a fim de evitar a interferência de umidade durante a polimerização e que o aumento da temperatura (140⁰C) e da concentração de catalisador (11.000 mol_{L-lactídeo}/mol_{cat}) proporcionou uma conversão mais eficiente. Na maioria das condições experimentais a despolimerização foi observada para tempos de reação acima de 20 horas.

Palavras-chave: L-lactídeo, Polimerização, Poli (L-ácido láctico), Polimerização por abertura de anel.

ABSTRACT

INHOATO, L. A. **Influence of Experimental Parameters in the Synthesis of Poly (L-lactic acid)**.2012. 26 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.

The productivity of industrial polymerization plants is highly dependent on the conversion rates. In the polymerization of L lactide the presence of water traces must be avoided due to their negative influence on the reaction kinetics. The use of liquid nitrogen has been reported but it greatly increases process complexity and costs. The objective of this work was to obtain poly(L lactic acid) and evaluate the influence of temperature, catalyst concentration and the injection of gaseous nitrogen on the polymer final molar masses and conversion. Results demonstrated that gaseous nitrogen (injection 40 minutes) can be used to avoid the negative influence of water traces and also that the increase in reaction temperature (140°C) and catalyst concentration ($11.000 \text{ mol}_{\text{L-lactideo}}/\text{mol}_{\text{cat}}$) led to an increase in the conversion efficiency. In most experimental conditions was observed depolymerization reaction times up to 20 hours.

Key-words: L-lactide, Polymerization, poly(L-lactic acid), ring opening polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- $\ln([M_0]/[M])$ para as reações utilizando as concentrações de catalisador de (■) 5.000 molLactídeo/molcat e (□) 11.000 molL-lactídeo/molcat (40 minutos de N ₂ gasoso; 140°C).....	18
Figura 2- Conversão do L-lactídeo em polímero para as concentrações de catalisador de (■) 5.000 molLactídeo/molcat e (□) 11.000 molL-lactídeo/molcat (40 minutos de N ₂ gasoso; 140°C).....	19
Figura 3- Conversão do L lactídeo em polímero para as temperaturas de reação de (■) 140°C e (□) 120°C (40 minutos de N ₂ gasoso; 5000 molL-lactídeo/molcat).....	20
Figura 4- Conversão do monômero em polímero (■) com o uso de nitrogênio gasoso e (□) sem o uso de nitrogênio gasoso (40 minutos de N ₂ gasoso quando utilizado; 120°C; 5000 molmon/molcat).....	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Massas molares médias em número e Índice de Polidispersão (IP) do polímero.....	17
Tabela 2- Valores de taxa de polimerização máxima ($R_p.máx$) e os respectivos tempos de reação observando o valor de $R_p.máx$	18

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVO ESPECIFICO.....	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO.....	15
3.2 REAGENTES UTILIZADOS.....	15
3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	15
3.3.1 Caracterização.....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
5. CONCLUSÃO.....	23
REFERÊNCIA.....	24

1 INTRODUÇÃO

Em função do cenário de volatilidade nos preços do petróleo, perspectivas de esgotamento das fontes fósseis e preocupações ambientais, há uma busca crescente em nível mundial por matérias-primas químicas alternativas à petroquímica. Nesse sentido, rotas de produção que haviam sido suplantadas pelas rotas petroquímicas (devido ao modelo econômico baseado no petróleo barato e abundante) voltam a ser foco da pesquisa e desenvolvimento de Empresas e de Universidades, no plano mundial (BASTOS, 2007).

De acordo com Doi e Fukunda (1994) e Boschi (1996), polímeros biodegradáveis são definidos como polímeros que são degradados e eventualmente transformados em dióxido de carbono e água por microrganismos tais como bactérias e fungos. Sendo assim, os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como polímeros naturais (colágeno, lipídios, celulose, polissacarídeos), polímeros naturais modificados (reticulação de gelatina utilizando formaldeído, reticulação de quitosana utilizando glutaraldeído e transformação de celulose em acetato de celulose) e polímeros sintéticos (poli(álcool vinílico), poli(ácido acrílico), poli(acrilaminas), poli(ácido lático).

Os fatores que afetam o desempenho dos polímeros biorreabsorvíveis segundo Middleton e Tipton (2000) são seleção do monômero, seleção do iniciador, condições do processo e a presença de aditivos. Tais fatores influenciam a hidrofobicidade do polímero, a cristalinidade, a temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, massa molar, grupos finais, sequencia e distribuição e a presença de resíduos de monômeros ou aditivos.

O ácido lático, matéria-prima do poli(L-ácido lático), é um ácido orgânico natural, possui uma função álcool e também uma função ácido carboxílico e pode ser produzido por fermentação ou síntese química. É uma das moléculas quirais mais simples e existe na forma de dois estereoisômeros, Le D ácido lático. A forma L (levógiro) difere da forma D (dextrógiro) pelo seu efeito em luz polarizada. Ambas as formas de isômeros podem ser

polimerizadas em produtos com diferentes propriedades. Geralmente obtido a partir de fermentação microbiana de açúcares, como glicose e hexose, utilizando cascas de batata ou milho como fontes de açúcar, sendo neste caso produzido o L-ácido láctico quase exclusivamente (QUEIROZ, 2000). É uma substância química versátil usada como acidulante e conservante em alimentos, indústrias farmacêuticas, têxtil, couro, química e para polimerização para poli(L-ácido láctico) (HAHN–HAGERDAL e HOFVENDAHL, 2000).

O poli(L-ácido láctico) (PLLA) é um poliéster relativamente hidrofóbico, instável em condições úmidas e biodegradável gerando subprodutos atóxicos (ácido láctico, ácido glicólico, dióxido de carbono e água) e produzido a partir de recursos renováveis. Têm recebido muita atenção nas pesquisas de polímeros biodegradáveis alternativos, pois obteve aprovação pelo Food and Drug Administration (FDA) para a utilização como sistemas de liberação de fármacos (SOARES *et al.*, 2005).

O PLLA apresenta boa resistência mecânica, plasticidade térmica, processabilidade e pode sofrer rompimento da cadeia no corpo humano resultando em oligômeros e finalmente unidades monoméricas de ácido láctico, que são inteiramente reabsorvíveis como um intermediário natural no metabolismo (PROIKAKIS, 2002). Em aplicações em cirurgias ortopédicas se torna necessária à utilização de PLLA de alta massa molar, pois produzem dispositivos de elevada resistência mecânica. Quando o PLLA é utilizado como carregador de fármacos, altas massas moleculares não são necessárias (HYON, *et al.*, 1997).

A síntese de poli(L-ácido láctico) (PLLA) é geralmente realizada pela polimerização via abertura de anel (*ring opening polymerization*) do L-lactídeo, o dímero cíclico do ácido láctico. Os aspectos relativos ao mecanismo da reação foram extensivamente discutidos na literatura e sabe-se que este é muito sensível a presença de umidade, pois mesmo traços de água podem levar à hidrólise do polímero ou a reações laterais de transferência de cadeia. Sabe-se também que não existe consenso na literatura sobre o mecanismo dessa reação (HYON *et al.*, 1997; NIEUWENHUIS, 1992; NIJENHUIS *et al.*, 1992; GARLOTTA, 2001; NARAYANAN *et al.*, 2004).

A inertização do meio de reação é geralmente realizada pelo congelamento da amostra em nitrogênio líquido (KASPERCZYK, 1995) ou

conduzindo a reação sob o vácuo extremo (NIJENHUIS *et al.*, 1992). Apesar de eficientes, ambas as alternativas conduzem ao aumento da complexidade do procedimento experimental e, conseqüentemente, ao aumento dos custos operacionais no caso do scale-up da reação.

O trabalho tem por objetivo compreender a síntese do poli(L-ácido láctico) (PLLA) avaliando a influência da temperatura, concentração de catalisador e do uso do nitrogênio gasoso sobre as propriedades finais do polímero, notadamente as massas molares e a conversão final. Em especial, o uso de nitrogênio gasoso será avaliado em relação à cinética de polimerização e as curvas da conversão do monômero, as massas molares serão determinadas para o polímero obtido com e sem o uso do nitrogênio gasoso.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi sintetizar poli(L-ácido láctico) através da técnica de polimerização por abertura de anel (*ring opening polymerization*).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da concentração de catalisador e temperatura de polimerização na taxa de conversão e na massa molar do polímero;
- Avaliar a viabilidade do uso de nitrogênio gasoso na inertização do meio reacional;
- Caracterizar o poli(L-ácido láctico) em relação ao perfil de conversão e à sua distribuição de massas molares final.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente estudo foi desenvolvido no laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Campo Mourão.

3.2 REAGENTES UTILIZADOS

L-lactídeo (Purac) foi utilizado como dímero (reagente) e dietilhexanoato de estanho II (Sigma-Aldrich) foi utilizado como catalisador (grau técnico, 99% pureza). Nitrogênio gasoso foi injetado nas ampolas quando indicado. Metanol (Vetec), clorofórmio (Vetec) e tetrahidrofurano (Sigma-Aldrich) foram utilizados como solventes. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento que foi utilizado para a polimerização do poli(L-ácido láctico) é aquele descrito por (NIJENHUIS *et al.* 1992; HYON *et al.*, 1997). O catalisador e o dímero foram adicionados em ampolas de vidro e, em seguida, o nitrogênio foi injetado nas ampolas no tempo de 40 minutos quando indicado. As ampolas permaneceram imersas em um banho de óleo na temperatura de 120°C e 140°C e, então, removidas após 2, 4, 6, 8, 10, 20, 22 ou 24 horas. A relação molar entre dímero e catalisador que foi utilizada é de 5.000 ou 11.000 mol_{lactídeo}/mol_{cat.} (condições sugeridas por HYON *et al.*, 1997).

Após a etapa de síntese, é necessário purificar o polímero a fim de remover o dímero residual (BENDIX, 1998). O procedimento adotado é descrito

por Motta (2002). As ampolas foram quebradas e o material foi dissolvido em clorofórmio por 2 horas sob agitação magnética. Após esse período, o polímero foi precipitado por gotejamento da solução em metanol. O precipitado foi centrifugado e seco em estufa a 50°C até massa constante.

3.3.1 Caracterização

A conversão do monômero foi determinado gravimetricamente em parceria com o Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. As distribuições de massas molares foram determinadas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC, Shimadzu) utilizando colunas Shim-pack GPC 800, tetrahydrofurano como o eluente a 1mL/min e detector de índice de refração. A curva de calibração foi obtida utilizando padrões do poliestireno de 580 a 3.800.000 g/mol. O índice da acidez do monômero antes da reação foi determinado por análise titulométrica segundo Instituto Adolfo Lutz (2008).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as respectivas massas molares médias em número e o índice de polidispersão do polímero PLLA.

Tabela 1 – Massas molares médias em número e Índice de Polidispersão (IP) do polímero.

Injeção de N₂	Temperatura de polimerização (°C)	MW_n (g/mol)	IP (-)
sim	120	40.000	1,6
sim	140	32.000	1,5
não	120	21.100	1,5
não	140	18.300	1,7

Foi possível observar que o aumento da temperatura levou ao aumento nas taxas da polimerização conforme esperado. O aumento da temperatura também levou à diminuição das massas molares médias (NIJENHUIS *et al.*, 1992).

As análises de GPC demonstraram que baixas massas molares foram obtidas em todos os experimentos em comparação com outros trabalhos nas mesmas condições experimentais (NIJENHUIS *et al.*, 1992, HYOJ *et al.*, 1997). Isto pode ser atribuído à hidrólise do L-lactídeo, pois a determinação do seu índice da acidez apresentou resultados de 5,6 Meq/g, sendo que o valor para acidez deve ser menor que 1,0 Meq/g. Isto indica que ocorreu a degradação do monômero por hidrólise durante o seu armazenamento, o que conduziu a formação do polímero de baixas massas molares.

A ausência da inertização também levou à diminuição das massas molares do polímero. Estes resultados podem ser atribuídos à presença de umidade atmosférica nas ampolas quando a inertização não foi realizada. O poli(L-ácido láctico) apresenta a tendência de sofrer hidrólise mesmo quando apenas pequenas quantidades de água estão presentes (NIJENHUIS *et al.*, 1992), o que demonstra a importância da inertização do meio reacional. A

presença de umidade também afetou as taxas de polimerização provavelmente devido à hidrólise do polímero formado durante a reação.

A Tabela 2 apresenta os valores de taxa de polimerização máxima ($R_{P \text{ máx}}$) e os respectivos tempos de reação onde o valor $R_{P \text{ máx}}$ foi observado. Na Figura 1 são apresentados, para as concentrações de catalisador de 5.000 e 11.000 mol_{L-lactideo}/mol_{cat}, os valores do logaritmo da concentração de monômero inicial e a concentração de monômero num tempo de reação qualquer ($\ln([M_0]/[M])$).

Tabela 2. Valores de taxa de polimerização máxima ($R_{P \text{ máx}}$) e os respectivos tempos de reação observando o valor de $R_{P \text{ máx}}$

[catalisador] (mol _{L-lactideo} /mol _{cat})	Temperatura (°C)	Nitrogênio gasoso	$R_{P \text{ máx}}$ (10^{-4} .mol/kg.s)	Tempo para $R_{P \text{ máx}}$ (h)
5.000	140	Sim	20,03	2
11.000	140	Sim	17,67	6
5.000	120	Sim	14,44	4
5.000	120	Não	16,06	8

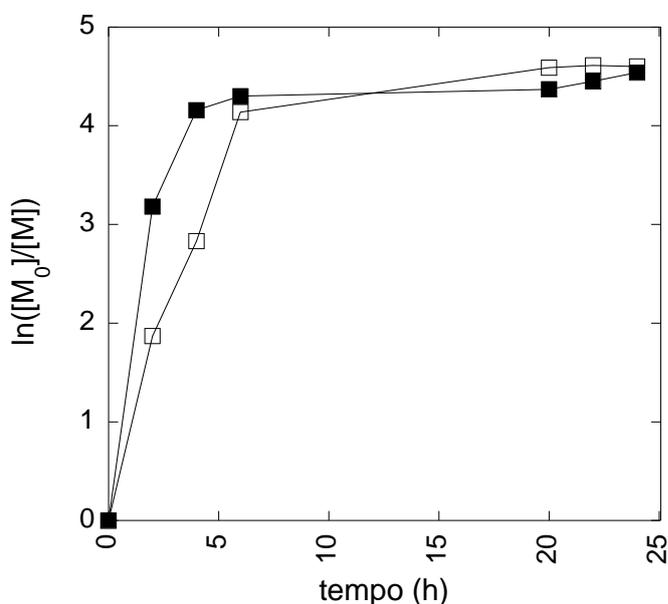


Figura 1 – $\ln([M_0]/[M])$ para as reações utilizando as concentrações de catalisador de (-■-) 5.000 mol_{L-lactideo}/mol_{cat} e (-□-) 11.000 mol_{L-lactideo}/mol_{cat} (40 minutos de N₂ gasoso; 140°C).

Nos períodos iniciais da reação, a relação entre $\ln([M_0]/[M])$ e o tempo se apresenta como uma reta, comportamento característico de reações de primeira ordem em relação à concentração de reagente. Assumindo uma cinética de primeira ordem, a inclinação da reta nos momentos iniciais da reação corresponde à constante aparente da taxa de polimerização. Os valores encontrados foram $11,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $7,12 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, para as concentrações de catalisador de 5.000 e 11.000 $\text{mol}_{\text{L-lactídeo}}/\text{mol}_{\text{cat}}$, respectivamente. Hoyj et al. (1997) realizaram a polimerização do L-lactídeo a 140°C e 5.000 $\text{mol}_{\text{L-lactídeo}}/\text{mol}_{\text{cat}}$, encontrando um valor maior para a constante aparente de polimerização, provavelmente devido ao fato de que o dímero utilizado no presente estudo apresenta um alto índice de acidez (5,6 Meq/g).

A Figura 2 apresenta as curvas de polimerização obtidas nas concentrações de catalisador de 5.000 e 11.000 $\text{mol}_{\text{L-lactídeo}}/\text{mol}_{\text{cat}}$. A temperatura utilizada foi de 140°C e nitrogênio gasoso foi injetado nas ampolas por 40 minutos antes do início da reação.

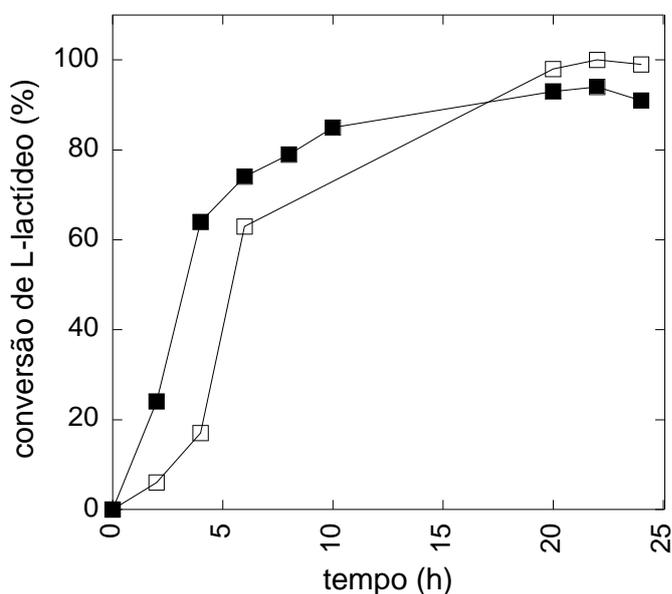


Figura 2 – Conversão do L-lactídeo em polímero para as concentrações de catalisador de (-■-) 5.000 $\text{mol}_{\text{L-lactídeo}}/\text{mol}_{\text{cat}}$ e (-□-) 11.000 $\text{mol}_{\text{L-lactídeo}}/\text{mol}_{\text{cat}}$ (40 minutos de N_2 gasoso; 140°C).

A conversão do L-lactídeo em poli (L-ácido láctico) aumentou com o aumento da concentração de catalisador nas condições experimentais avaliadas conforme esperado. Também foi observada uma diminuição no tempo em que a taxa de polimerização é máxima ($R_{P \text{ máx}}$) com o aumento da concentração de catalisador. Hyon *et al.* (1997) encontrou um decréscimo na conversão final para concentrações maiores de catalisador, relacionando esse fato com a presença residual de água no meio de reação.

A Figura 3 apresenta as curvas da conversão de L-lactídeo em polímero obtidas a 120°C e 140°C, com a injeção de nitrogênio gasoso por 40 minutos e concentração de catalisador de 5.000 mol_{L-lactídeo}/mol_{cat}. A Figura 4 apresenta as curvas da conversão de L-lactídeo em polímero obtidas com e sem o uso de nitrogênio gasoso (tempo de 40 minutos) na temperatura de 120°C e concentração de catalisador de 5.000 mol_{L-lactídeo}/mol_{cat}.

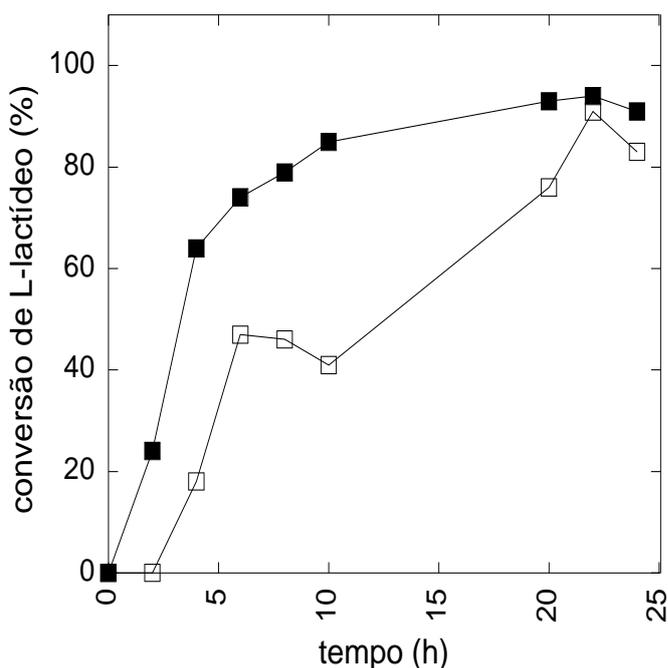


Figura 3 – Conversão do L-lactídeo em polímero para as temperaturas de reação de (-■-) 140°C e (-□-) 120°C (40 minutos de N₂ gasoso; 5000 mol_{L-lactídeo}/mol_{cat}).

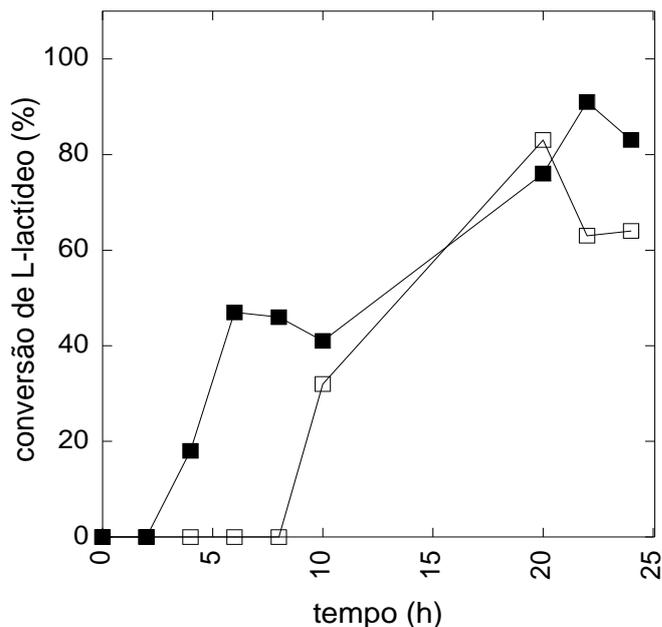


Figura 4 – Conversão do monômero em polímero (-■-) com o uso de nitrogênio gasoso e (-□-) sem o uso de nitrogênio gasoso (40 minutos de N₂ gasoso quando utilizado; 120°C; 5000 mol_{mon}/mol_{cat}).

Foi possível observar na curva de reação (Figura 3) e nos valores de $R_{P\text{ máx}}$ (Tabela 2) que o aumento da temperatura levou ao aumento na taxa da polimerização conforme esperado. Também é possível observar que ocorreu a degradação do polímero após 20 horas de reação. Isso pode ser explicado pelo mecanismo de despolimerização das cadeias do poli(L- ácido láctico) que ocorre em função das elevadas temperatura e concentração de catalisador utilizadas (LIM *et al.*, 2008; HYOJ *et al.*, 1997, JAMSHIDI *et al.*, 1988). Na despolimerização, as ligações éster da cadeia polimérica são rompidas, o que se reflete nos gráficos de perfil de conversão como um decréscimo na conversão global do dímero.

A curva de conversão de L-lactídeo (Figura 4) apresentou um longo período de indução (cerca de 8 horas) quando não foi realizada a injeção do nitrogênio. O período de indução é definido como o intervalo de tempo inicial onde não se observa conversão de monômero apreciável. Um pequeno período de indução também pode ser observado na temperatura de 120 °C quando o nitrogênio foi utilizado. Os resultados mostram que o uso do nitrogênio gasoso influenciou a cinética de conversão do L-lactídeo em

polímero. Isso pode ser explicado pelo fato de que a injeção do nitrogênio nas ampolas atua na remoção de traços de umidade atmosférica, cuja presença retarda a reação de polimerização (HYOJ *et al.*, 1997; NIJENHUIS *et al.*, 1992).

Os resultados apontam no sentido de que o uso de nitrogênio gasoso é uma alternativa viável e de baixo custo na remoção de umidade do meio reacional nas reações de polimerização do L-lactídeo nas condições avaliadas.

5 CONCLUSÃO

A injeção do nitrogênio gasoso influenciou as taxas da polimerização bem como nas massas molares finais do poli(L-ácido lático) obtido via polimerização por abertura de anel. Baixas massas molares foram obtidas quando não foi utilizado nitrogênio gasoso, devido à presença de traços de umidade no meio reacional. Além disso, um longo período de indução também foi observado.

Os resultados sugeriram que o uso de nitrogênio é uma alternativa viável para a inertização nas reações de polimerização do L-lactídeo, podendo ser utilizado como um substituto para os métodos convencionais de inertização do meio reacional, contudo é necessário avaliar seu efeito sobre as massas molares do poli(L-ácido lático) formado.

O aumento na temperatura e da concentração de catalisador levaram a um aumento esperado na taxa de conversão do L-lactídeo em poli(L-ácido lático). Na maioria das condições experimentais a despolimerização foi observada para tempos de reação acima de 20 horas.

REFERÊNCIAS

BARROWS, T.H; Degradable implant materials: a review os synthetic absorbable poymers and their applications. **Clinical. Materials**, v.1, p.233-257, 1986.

BASTOS, Valéria D. "Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias". **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, 25, p. 5-38, 2007.

BOSCHI, A. O; "O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial?", in: **Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia**, p.43, São Paulo; 1996.

CHEN, C-C, et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**, v.24, p.1167-1173, 2003.

DATTA, R; TSAI, S; BONGIGNORE, P; MOON, S. Technological and economic potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivates. **Microbiology Reviews**, v.16, p.221 231, 1995.

DOI, Y.; FUKUNDA, K. **Biodegradable plastics and poliymers**, Ed. Elsevier. 1994

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v.9, n.2, p.63, 2001.

HAHN – HAGERDAL,B; HOFVENDAHL, K. Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 26, p.87 1007, 2000.

HYON, S-H.; JAMSHIDI, K.; IKADA, Y. Synthesis of polylactides with different molecular weights. **Biomaterials**, v.18, n.22, p.1503, 1997.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ – Normas Analíticas; **Métodos químicos e físicos para a análise de alimentos**. 4ª ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

NIEUWENHUIS, J.Synthesis of polylactides, polyglycolides and their copolymers. **Clinical Materials**, v. 10, n 59, 1992.

JAMSHIDI, K.; HYON, S-H.; IKADA, Y. Thermal characterization of polylactides. **Polymer**, v.29, n.12, p. 2229,1988.

JOHN, R. P; NAMPOOTHIRI, K. M; PANDEY, A. Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 74, p. 524 534, 2007.

KASPERCZYK, J-E. Microstructure Analysis of Poly(lactic acid) Obtained by Lithium tert-Butoxide as Initiator. **Macromolecules**, v.28, p.3937, 1995.

LIM, L-T.; AURAS, R.; RUBINO M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v.33, p.820, 2008.

MIDDLETON, John C.; TIPTON, Arthur J.; Synthetic Biodegradable polymers as orthopedic devices, **Biomaterials**, v. 20, p. 2335-2346, 2000.

MOTTA, Adriana Cristina. **Síntese e Caracterização do Poli(L-ácido láctico) – PLLA e Poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico) – PLGA e Estudo da degradação “in vitro”**. Tese (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

NARAYANAN, N.; ROYCHOUDHURY, P-K.;SRIVASTAVA, A. L(+)-lactic acid fermentation and its product polymerization. **Electronic Journal of Biotechnology**, v.7, n.2, p.165, 2004

NIJENHUIS; A. J.; GRIJPMA, D. W.; PENNING, A. J. Lewis acid catalyzed polymerization of L-lactide. Kinetics and mechanism of the bulk polymerization. **Macromolecules**, v.25, p.6414, 1992.

NIJENHUIS, A. J. GRIJPMA, D. W., PENNING, A. J., Lewis acid catalyzes polymerization of L-lactide: Kinetics and Mechanism of the Bulk polymerization, **Macromolecules**, v.25, p.6419-6424, 1992.

PROIKAKIS, C.S.; TARANTILI, P.A. and ANDREPOULOS, A. G. J. of **Elastomers and Plastics**. 2002. V.34, p.49-63.

QUEIROZ, D.P. **Diagrama de fases, propriedades térmicas e morfológicas de blendas de poli(ácido láctico) e poli(metacrilato de metila)**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2000.

SOARES, A. Q. Polímeros biodegradáveis: novas perspectivas para as ciências farmacêuticas. **Revista Eletrônica de Farmácia**. V2, p. 202-205, 2005.

VERT M., SCHWACH G., COUDANE J., Presente and future of PLLA polymers, **J. Mater.Sc.PureAppl. Chem.**, A-32, p.593, 1995.