CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
GRAZIELA LISBOA GONZAGA

COMPORTAMENTO DA BIODEGRADAÇÃO DE AMOSTRAS DE PLA NATURAL E PIGMENTADO OBTIDAS POR IMPRESSÃO 3D

São Bernardo do Campo
2021

GRAZIELA LISBOA GONZAGA

COMPORTAMENTO DA BIODEGRADAÇÃO DE AMOSTRAS DE PLA NATURAL E PIGMENTADO OBTIDAS POR IMPRESSÃO 3D

Dissertação apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica com Ênfase em Materiais e Processos, orientada pela Prof.ª Dr.ª Adriana Martinelli Catelli de Souza.

São Bernardo do Campo

2021

Gonzaga, Graziela Lisboa.
Comportamento da biodegradação de amostras de PLA natural e pigmentado obtidas por impressão 3D / Graziela Lisboa Gonzaga. São Bernardo do Campo, 2021.
83 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientadora: Prof.ª Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza.

1. Poli (ácido láctico). 2. Impressão 3D. 3. Biodegradação. I. Souza, Adriana Martinelli Catelli de, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

Mestrado

PGM-10

Aluno: Graziela Lisboa Gonzaga **Matrícula:** 218303-6

Título do Trabalho: COMPORTAMENTO DA BIODEGRADAÇÃO DE AMOSTRAS DE PLA NATURAL E PIGMENTADO OBTIDAS POR IMPRESSÃO 3D.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Profª. Drª. Adriana Martinelli Catelli de Souza

Data da realização da defesa: 06/04/2021

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

A candidata apresentou sua dissertação de forma clara, organizada e com excelente conteúdo. Respondeu aos questionamentos da banca com conhecimento sobre o assunto e critério científico. O texto apresentado é bom, mas sugere-se que a versão final deste contenha as correções e sugestões propostas pela banca. O tema da dissertação é atual e de relevância na área de materiais poliméricos, contribuindo com discussões importantes sobre biodegradação de polímeros.

São Bernardo do Campo, 06 / 04 / 2021 .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Profª. Drª. Adriana Martinelli Catelli de Souza Ass.: _____

Prof. Dr. Alex Sandro Babetto Ass.: _____

Profª. Drª. Sílvia Helena Prado Bettini Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Dedico este trabalho à minha família, que esteve ao meu lado em todos os momentos e a todos que tenham interesse em conhecer mais sobre esse tema.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus.

À minha família, em especial os meus pais, por serem meus exemplos e me apoiarem em todos os momentos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza por todo o suporte, dedicação, compreensão, auxílio e ensinamentos durante a execução deste trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao Centro Universitário FEI pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores Alex Sandro Babetto e Baltus Cornelius Bonse pelo auxílio e contribuições pertinentes que muito me auxiliaram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do curso de Mestrado em Engenharia Mecânica com Ênfase em Materiais e Processos, que fizeram parte da construção da minha formação e ao departamento de Engenharia de Materiais pelo ótimo ensino.

Aos funcionários e técnicos do CLM: Adelaide, Marcela, Cátia, Miron, Jailson e Fabrício. Aos funcionários e técnicos do CLQ: Simone, Carina e Paulo.

Aos amigos da FEI, com quem dividi alegrias, vitórias e inseguranças durante a graduação e mestrado.

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

“Todos os nossos sonhos podem se tornar realidade se tivermos a coragem de persegui-los.”

Walt Disney

RESUMO

A impressão tridimensional (3D) vem ganhando destaque por conta do aumento da sua aplicação na produção de peças de artesanato, implantes, próteses e outros. Dentre os métodos de impressão 3D, o *Fused Method Deposition* (FDM) possui melhor custo-benefício e utiliza polímeros como matéria prima. O Poli (ácido láctico) (PLA) é um dos polímeros que vem sendo muito empregado nesta técnica, principalmente devido as suas boas propriedades mecânicas, por poder ser obtido por fontes renováveis e ser biocompatível, biorreabsorvível e biodegradável. O presente trabalho teve como objetivo o estudo do comportamento da biodegradação de amostras de PLA, natural e pigmentado, obtidas por meio de impressão 3D. A biodegradação foi avaliada em três temperaturas diferentes: 21°C, 28°C e 35°C pela técnica de respirometria e análise estatística de variância (ANOVA). Além de analisar a influência da pigmentação e da temperatura, também foi avaliada a influência do processo de obtenção das peças, já que também foram confeccionadas peças por prensagem. As amostras antes e após a biodegradação foram caracterizadas por meio de análises térmicas (DSC e TGA) e FTIR. Foi observado que, independente da presença de pigmento, a biodegradação é facilitada com o aumento da temperatura. A análise realizada utilizando-se o método de Arrenhius indicou que o PLA natural apresentou uma energia de ativação inferior em relação ao PLA pigmentado, indicando que a pigmentação dificultou ou atrasou a biodegradação do PLA. Observou-se também que a biodegradação de amostra de PLA natural obtida por impressão 3D foi facilitada em relação a amostra obtida por prensagem. A análise de DSC mostrou que as amostras de PLA pigmentado podem ser mais sensíveis ao processo de degradação por hidrólise. No entanto, os ensaios de evolução de CO_2 não corroboram o comportamento observado pois indicaram uma menor eficiência na biodegradação. Provavelmente, o PLA pigmentado seja mais sensível à hidrólise, mas o pigmento dificultou o processo de absorção pelos microrganismos. A análise de TGA mostrouque o decréscimo da temperatura de decomposição foi mais drástico nas amostras de PLA pigmentado em comparação ao PLA natural, o que corrobora com a análise de DSC. Por fim, não foram observadas mudanças nos espectros de FTIR das amostras degradadas em comparação com as não degradadas.

Palavras-chave: Poli (ácido láctico). impressão 3D. biodegradação.

ABSTRACT

3D printing is gaining prominence due to the increase of its application in the production of handicrafts, implants, protheses and others. Among the 3D printing methods, the Fused Method Deposition (FDM) has the best cost-benefit and uses polymers as raw material. Poly (lactic acid) (PLA) is one of the polymers that has been widely used by this technique, mainly due to its good mechanical properties, as it can be obtained from renewable sources and is biocompatible, bio-absorbable and bio-degradable. The present work aimed to study the biodegradation behavior of PLA samples, natural and pigmented, obtained through 3D printing. Biodegradation was evaluated at three different temperatures: 21 ° C, 28 ° C and 35 ° C by the technique of respirometry and statistical analysis of variance (ANOVA). In addition to analyzing the influence of pigmentation and temperature, the influence of the process of obtaining the pieces was also evaluated, since pieces were also made by pressing. Samples before and after biodegradation were characterized by thermal analysis, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. It was observed that regardless of the presence of pigment, biodegradation is facilitated with an increase in temperature. In the analysis by the Arrenhius method, the natural PLA presented a lower activation energy in relation to the pigmented PLA, indicating that the pigmentation hindered or delayed the biodegradation of the PLA. Regarding the way of obtaining the samples, the biodegradation of the natural PLA sample obtained by 3D printing was facilitated in relation to the sample obtained by pressing. The DSC analysis showed that the pigmented PLA samples may be more sensitive to the process of degradation by hydrolysis. However, the CO_2 evolution testsdo not corroborate the observed behavior as they indicated a lower efficiency in biodegradation.It is possible that the pigmented PLA is more sensitive to hydrolysis, but the pigment hinders the process of absorption by microorganisms. The TGA analysis showed that the decrease in the decomposition temperature was more drastic in the samples of pigmented PLA compared to natural PLA, which corroborates the DSC analysis. Finally, there were no changes in the FTIR spectra of the degraded samples compared to the non-degraded ones.

Keywords: Poly (lactic acid). 3D printing. biodegradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Impressão 3D 18
Figura 2 - Etapas do processo de impressão 3D 19
Figura 3 - Processo de impressão 3D pelo método FDM 21
Figura 4 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis 23
Figura 5 - Rotas de obtenção do Poli (ácido láctico) 25
Figura 6 - Estereoisômeros do ácido láctico e lactato 25
Figura 7 - Esquema da hidrólise do PLA 30
Figura 8 - Esquema dos mecanismos de degradação hidrolítica de estruturas densas de PLA 30
Figura 9 - Placas de PLA natural (a) e pigmentado (b) obtidas por impressão 3D 37
Figura 10 - Sistema para prensagem das amostras de PLA 39
Figura 11 - Respirômetro contendo o material para ensaio 40
Figura 12 - Eficiência de biodegradação para a temperatura de 21°C 47
Figura 13 - Quantidade em massa de CO2 liberado na temperatura de 21°C 47
Figura 14 - Eficiência de biodegradação para a temperatura de 28°C 49
Figura 15 - Quantidade em massa de CO2 liberado na temperatura de 28°C 50
Figura 16 - Eficiência de biodegradação para a temperatura de 35°C 53
Figura 17 - Quantidade em massa de CO_2 liberado na temperatura de 35°C 53
Figura 18 - Eficiência de biodegradação para o PLA natural nas três temperaturas 55
Figura 19 - Eficiência de biodegradação para o PLA pigmentado nas três temperaturas 55
Figura 20 - Curvas de logaritmo do tempo em função de 1/T e as equações das retas para o PLA natural para o PLA pigmentado 57
Figura 21 - Curvas de DSC para os filamentos de PLA natural e PLA pigmentado e as amostras iniciais impressas e prensadas (centro) 58
Figura 22 - Curvas de DSC para o PLA natural impresso por 3D e prensado antes e após o ensaio de biodegradação 59
Figura 23 - Curvas de DSC para o PLA pigmentado impresso por 3D 59
Figura 24 - Curvas de TGA para os filamentos de PLA (natural e pigmentado) e as amostras iniciais impressas e prensadas 64
Figura 25 - Curvas de TGA para o PLA natural impresso por 3D e prensado 65
Figura 26 - Curvas de TGA para o PLA pigmentado impresso por 3D 65
Figura 27 - Espectrograma de FTIR das amostras de PLA pigmentado antes e após a biodegradação 68

Figura 28 - (a) Amostras de PLA natural impressas em 3D antes da biodegradação (b) Amostras de PLA natural após 66 dias de biodegradação 71
Figura 29 - (a) Amostras de PLA pigmentado impressas em 3D antes da biodegradação (b) Amostras de PLA pigmentado após 66 dias de biodegradação..... 71
Figura 30 - (a) Amostras de PLA natural prensadas antes da biodegradação (b) Amostras de PLA natural prensadas após 66 dias de biodegradação 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as propriedades físicas do PLA e polímeros commodities 26
Tabela 2 - Propriedades das estruturas cristalinas do PLA 28
Tabela 3 - Massa das placas impressas em 3D de PLA natural e pigmentado..... 38
Tabela 4 - Massa das placas prensadas de PLA puro 39
Tabela 5 - Eficiência de biodegradação e CO2 liberado para a temperatura de 21°C..... 46
Tabela 6 - Análise de variância para a temperatura de 21°C 48
Tabela 7 - Eficiência de biodegradação e CO2 liberado para a temperatura de 28°C..... 49
Tabela 8 - Análise de variância para a temperatura de 28°C 51
Tabela 9 - Análise de variância para o processo de obtenção das amostras para a temperatura de 28°C..... 51
Tabela 10 - Eficiência de biodegradação e CO2 liberado para a temperatura de 35°C..... 52
Tabela 11 - Análise de variância para a temperatura de 35°C 54
Tabela 12 - Energia de ativação da biodegradação do PLA natural e do PLA pigmentado 57
Tabela 13 - Dados da análise de DSC..... 61
Tabela 14 - Dados da análise de TGA 66
Tabela 15 - Dados da análise de FTIR..... 70

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Exemplos de aplicação da impressão 3D e seus setores 20
Quadro 2 - Conteúdo dos respirômetros nas temperaturas de 21, 28 e 35°C..... 41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO **16**
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **18**
2.1 IMPRESSÃO 3D 18
2.1.1 Método FDM (Fused Method Deposition) **20**
2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS 21
2.3 POLI (ÁCIDO LÁCTICO) – PLA 24
2.3.1 Cristalinidade do Poli (ácido láctico) – PLA **27**
2.3.2 Degradação do Poli (ácido láctico) – PLA **28**
2.3.3 Biodegradação de polímeros **32**
2.3.3.1 Biodegradação de Poli (ácido láctico) - PLA ***33***
3 MATERIAS E MÉTODOS **36**
3.1 MATERIAIS 36
3.2 METODOLOGIA 36
3.2.1 Obtenção dos corpos de prova **36**
3.2.1.1 Impressão 3D ***37***
3.2.1.2 Prensagem ***38***
3.2.2 Ensaio de biodegradação em solo simulado **39**
3.2.2.1 Preparação do solo ***42***
3.2.2.2 Determinação do CO_2 produzido ***42***
3.2.2.3 Análise de variância (ANOVA) ***44***
3.2.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) ***44***
3.2.3.2 Termogravimetria (TGA) ***45***
3.2.3.3 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ***45***
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO **46**
4.1 DETERMINAÇÃO DO CO_2 PRODUZIDO E DA EFICIÊNCIA DE BIODEGRADAÇÃO 46
4.1.1 Análise da influência da temperatura na biodegradação do PLA **54**
4.1.2 Análise da influência da presença de pigmentação na biodegradação do PLA **56**

4.2 ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) 58
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)..... 63
4.4 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... 68
4.5 AVALIAÇÃO VISUAL DAS AMOSTRAS BIODEGRADADAS 71
5 CONCLUSÕES..... 73
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... 75
REFERÊNCIAS..... 76

1 INTRODUÇÃO

A impressão tridimensional (3D), é definida como um processo com o objetivo de obter peças e objetos tridimensionais a partir da deposição de sucessivas camadas de material até a criação da estrutura final (SALENTIJN et al., 2017). Este processo vem ganhando mais espaço na indústria e sendo tema de diversos estudos, devido a flexibilidade de processo, resposta rápida a alterações no projeto e capacidade de produzir estruturas complexas (ESPALIN et al., 2014). Dentre os métodos de impressão, o Fused Method Deposition (FDM) é o mais comumente utilizado para polímeros, principalmente pela sua facilidade de uso e relação de custo e benefício. Nele, a matéria prima, é gradualmente extrudada, camada por camada, até a obtenção da peça desejada. Dentre os polímeros mais utilizados neste processo estão o poli (ácido láctico) (PLA), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), poliamida, poli (tereftalato de etileno glicol) (PETG). (SALENTIJN et al., 2017; PRASHANTHA; ROGER, 2017).

O poli (ácido láctico) é definido como um poliéster termoplástico alifático obtido por meio de fontes renováveis, além de ser biocompatível, biorreabsorvível e biodegradável (TÜMER; ERBIL, 2021). Tem sido produzido e comercializado em larga escala sendo que durante o ano de 2017 cerca de 370 mil toneladas foram produzidas. Este apresenta uma taxa de crescimento anual por volta de 10% a 15%, enquanto o mercado de plástico apresenta uma taxa de 3,5% a 4%. Além disso, possui diversas aplicabilidades como embalagens, utensílios domésticos e peças para aplicações biomédicas (BIOPLASTIC, 2019; MURARIU, DUBOIS, 2016). Este material, além de ser o objeto de estudo deste trabalho, é muito utilizado na impressão 3D no setor de embalagens, utensílios domésticos, modelos e maquetes arquitetônicos, itens de decoração e outros, por meio do método FDM, devido a sua alta resistência mecânica, módulo de elasticidade, facilidade de impressão, boa adesão entre as camadas, elevada dureza superficial e facilidade de uso (ZHANG et al., 2016). Porém, para algumas aplicações específicas ainda se torna restrito devido a baixa resistência ao impacto e instabilidade térmica (CARMARGO et al., 2019; MURARIU, DUBOIS, 2016).

O termo “polímero biodegradável” pela ASTM (American Society for Testing and Materials) é definido como um polímero em que a sua degradação é decorrente da ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas, sob condições favoráveis de umidade, temperatura e pH (KIJCHAVENGKUL et al., 2006). Porém, dizer que o polímero é biodegradável não é apenas dizer que ele é decomposto pela ação de microrganismos, mas que dentro do período de 180 dias, 90% do carbono (C) orgânico presente no objeto em estudo,

deve ser convertido a dióxido de carbono até o final do teste de biodegradação, quando comparado ao controle positivo (referência de material biodegradável). Nos polímeros, devido a molécula apresentar massa molar média, relativamente, elevada se faz necessário que inicialmente ocorra uma primeira degradação, conhecida como degradação abiótica onde acontece a quebra das ligações primárias e consequentemente formação de oligômeros para que então ocorra a ação dos microrganismos (SCOTT, 1995; SHAH et al., 2008).

No caso do PLA, essa degradação abiótica acontece por meio da reação de hidrólise e ocorre pela difusão da água para o interior do polímero, promovendo a quebra das ligações ésteres (ROSA e PÂNTANO FILHO, 2003). À medida que a massa molar diminui, os microrganismos, presentes no solo, começam a metabolizar as moléculas menores (oligômeros) de PLA, produzindo o dióxido de carbono, água e biomassa como produto (RUDNIK, 2008). A melhor maneira e mais confiável de confirmar a biodegradabilidade total do material, ou seja, a conversão total do carbono orgânico em carbono inorgânico, é por meio do método de respirometria utilizando o respirômetro de Bartha (PITOMBO et al., 2018).

Diante dos fatos apresentados, torna-se interessante o estudo da biodegradabilidade de peças de poli (ácido láctico) por meio da impressão 3D. Com isso, o presente trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento da biodegradação de amostras de PLA natural e pigmentado obtidas por meio de impressão 3D. Foram utilizadas três temperaturas diferentes para avaliação do ensaio de biodegradação: 21°C, 28°C e 35°C por meio da técnica de respirometria. A biodegradação de amostras de PLA obtidas por prensagem também foi avaliada para verificar a influência do processo de obtenção das amostras. As amostras antes e após a biodegradação foram caracterizadas por análises térmicas (DSC, TGA) e FTIR.

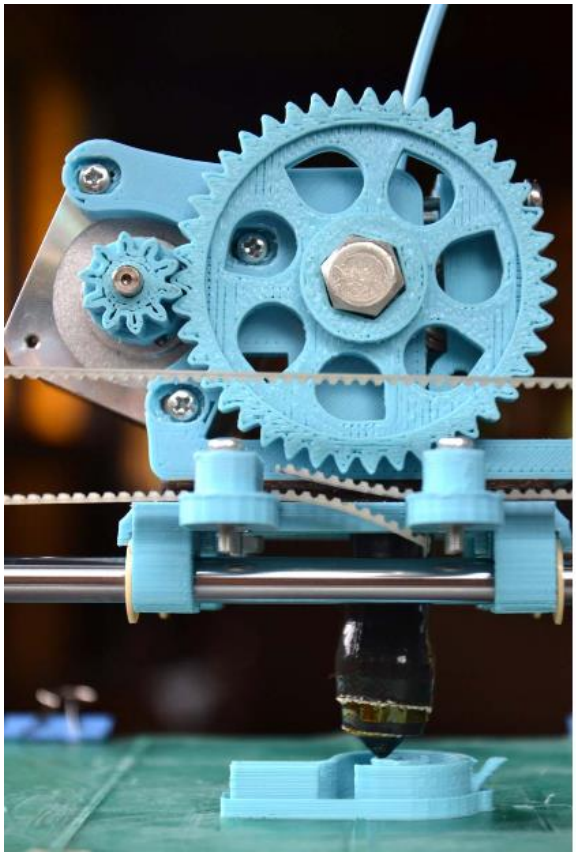
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordada uma revisão dos tópicos necessários para execução deste trabalho.

2.1 IMPRESSÃO 3D

No início dos anos 80 Charles Hull inventou a impressão 3D, a qual ele descreveu como estereolitografia (STL) ou como a impressão de sucessivas camadas de material, uma sobre a outra, até criar o objeto desejado em 3D, conforme a Figura 1 (SCHUBERT et al., 2014).

Figura 1 – Impressão 3D



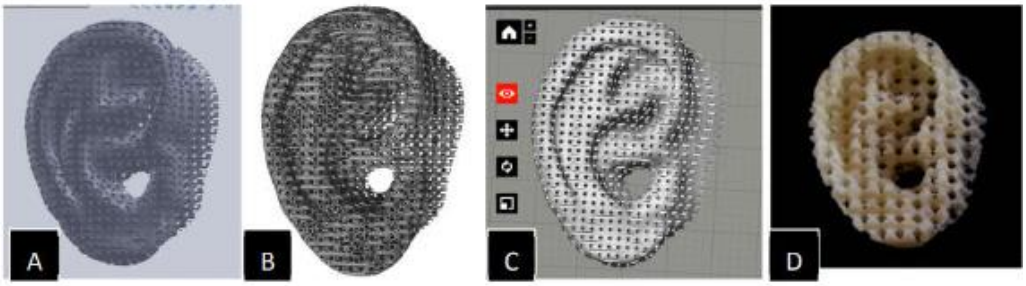
Autor: Schubertet al., 2014

A impressão 3D compreende um conjunto de processos de fabricação aditiva que proporcionam a fabricação de protótipos, peças e dispositivos, por meio da extrusão e deposição de vários materiais (polímero, metal, cerâmica) em uma geometria pré-determinada

(MIKOLAJEWSKA et al., 2014). Esses processos possuem as seguintes etapas que também podem ser vistas na Figura 2 (OLIVEIRA et al., 2014):

a) Modelagem tridimensional da peça: processo inicial em que se utiliza *softwares* para modelar tridimensionalmente o objeto desejado, com suas respectivas dimensões e formas;
b) Geração da geometria 3D em formato padrão da impressora: que consiste na exportação dageometria modelada em um formato de arquivo que possa ser utilizado pela impressora;
c) Verificação dos dados: que inclui a análise dos parâmetros da impressora, como velocidadede impressão, dimensionamento e temperatura;
d) Impressão camada por camada: nesta etapa ocorra a impressão em si, com a injeção do material em camada por camada de acordo com os parâmetros programados;
e) Pós-processamento: esta etapa ocorre quando necessário e consiste em reparos, polimentos, tratamento superficial e outros.

Figura 2 - Etapas do processo de impressão 3D



Fonte: Tappa e Jammalamadaka, 2018

A tecnologia da impressão 3D está em uso há mais de três décadas nos setores automobilístico e aeronáutico. Porém, com os avanços no desenvolvimento de materiais biodegradáveis, o uso da impressão 3D chegou aos implantes, próteses, tecidos para medicina regenerativa e outros. O Quadro 1 mostra alguns exemplos de aplicação da impressão 3D e seus setores (TAPPA; JAMMALAMADAKA, 2018).

Quadro 1 – Exemplos de aplicação da impressão 3D e seus setores

Setor	Aplicação
Indústria	Aeronáutica: gabaritos e peças de uso final Automotiva: protótipos e peças de reposição
Médico	Aparelhos dentários, implantes e próteses personalizadas, andaimes de tecido vivo para medicina regenerativa
Farmacêutico	Cápsulas, acessórios para administração dos medicamentos
Alimentício	Bolos, biscoitos, doces, pizza decorativos
Doméstico	Acessórios, artesanato, suportes, pratos

Fonte: Autor "adaptado" de Tappa e Jammalamadaka, 2018

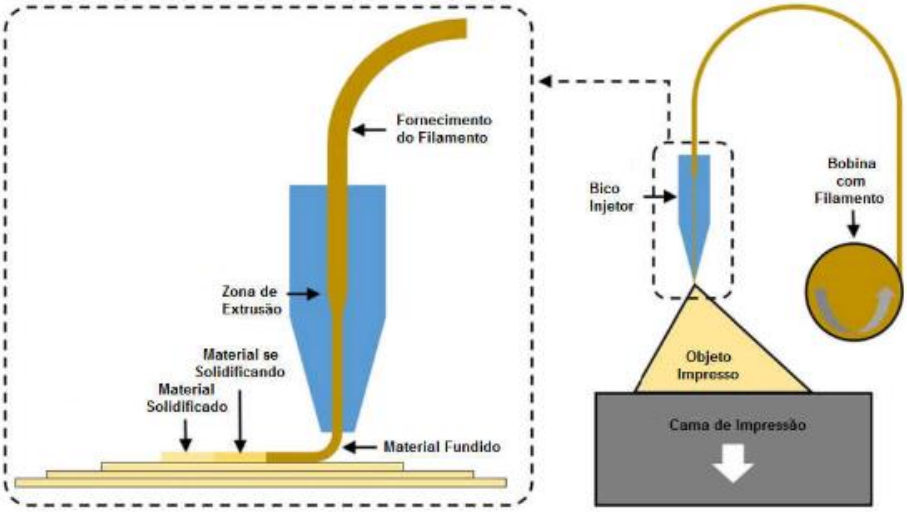
Existem vários tipos de impressoras no mercado de manufatura aditiva, que imprimem com diferentes métodos, usando materiais distintos e diferentes tamanhos de peças. Dentre os diversos métodos, se destacam o FDM (Fused Method Deposition) o qual utiliza filamentos de polímeros como matéria-prima, o SLS (Selective Laser Sintering) que utiliza pó de polímeros, cerâmicas e metais e o SLA (Stereolithography Aparattus) que utiliza radiação ultravioleta para curar resinas líquidas. O método FDM foi o utilizado neste trabalho e será abordado com mais detalhes no próximo tópico (TAPPA; JAMMALAMADAKA, 2018).

2.1.1 Método FDM (Fused Method Deposition)

O método FDM (Fused Method Deposition) é o mais difundido e mais barato dentre os diferentes métodos de impressão 3D. É fundamentado na fusão de filamentos de polímeros termoplásticos (geralmente comercializados em rolos e com espessuras entre 1,75 e 3 mm) e extrusão dos mesmos por meio de bicos extrusores (VENTOLA, 2014; SALENTIJN et al., 2017). Esses filamentos são inseridos em um cilindro metálico aquecido a uma temperatura acima da temperatura de fusão do filamento, provocando o amolecimento ou fusão do polímero (BIKAS et al., 2016). Como esses filamentos são alimentados de forma contínua neste cilindro, o polímero fundido ou amolecido é empurrado para fora do bico extrusor e depositado sobre uma mesa de impressão, que pode estar aquecida para promover a fixação, e se solidifica logo após a extrusão por diferença de temperatura (SALENTIJN et al., 2017). Após a impressão da primeira camada, dependendo da configuração da impressora, a mesa de impressão é abaixada a uma distância fixa pré-determinada (correspondente à espessura das camadas) para criar espaço para a impressão da camada seguinte. Essa próxima camada, por estar aquecida, se adere a primeira e o processo se repete até que o objeto desejado seja totalmente impresso

(SALENTIJN et al., 2017). O processo deimpressão descrito acima é demostrado pela Figura 3.

Figura 3 - Processo de impressão 3D pelo método FDM



Fonte: Autor "adaptado" de Bikas et al., 2016.

Neste método existem algumas variáveis que podem ser controladas, como a temperatura da mesa de impressão e do bico de extrusão, temperatura ambiente na máquina, número de camadas e sua configuração, velocidade de deposição, ângulo de deposição e outros (CHIA e WU, 2015). Além do baixo custo, esse método utiliza diversos tipos de materiais poliméricos, como por exemplo, a acrilonitrila- butadieno-estireno (ABS) e o poli (ácido láctico) (PLA) (BIKAS et al., 2016). O poli (ácido láctico) (PLA) é visto como uma alternativa interessante de material por ser biodegradável e apresentar propriedades e características relevantes que serão abordadas nos próximos tópicos.

2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O aumento no consumo de combustíveis fósseis e o aumento dos impactos ambientais, causados principalmente pelo acúmulo desses materiais em locais inadequados, tem gerado crescente interesse no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis principalmente no cenário atual voltado para a preocupação com a preservação ambiental (SAINI et al, 2016; ASHTER, 2016).

O termo biodegradação é definido como um processo de transformação química promovido pela ação enzimática de microrganismos sob condições favoráveis de temperatura,

umidade e pH (KIJCHAVENGKUL et al., 2006). Este processo pode ocorrer tanto em meio líquido como sólido por meio da ação de microrganismos de ocorrência natural como algas, bactérias e fungos. Estes microrganismos podem realizar a degradação na presença de oxigênio (biodegradação aeróbica) como na ausência de oxigênio (anaeróbica), como representado pelas Equações 1 e 2. Sendo que na primeira o material é decomposto em dióxido de carbono (CO2), água (H2O) e biomassa e na segunda, é decomposto em dióxido de carbono (CO2), água (H2O), molécula orgânica (CH4, C2H6O, C3H6O3 ou outros) e biomassa (BRITO; AGRAWAL; ARAÚJO; MÉLIO, 2011).

Biodegradação Aeróbica:

$$C_{polímero} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Biomassa \quad (1)$$

Biodegradação Anaeróbica:

$$C_{polímero} \rightarrow CO_2 + H_2O + CH_4 + Biomassa \quad (2)$$

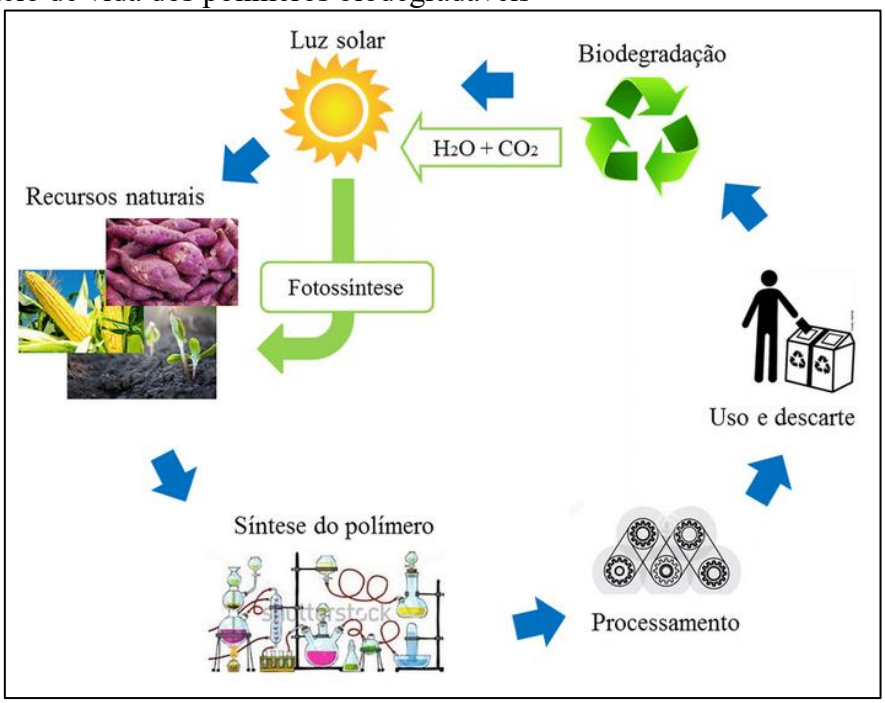
A biodegradação também pode precedida por processos físicos e/ou químicos de degradação, ou seja, a degradação abiótica precede a assimilação microbiana. Neste caso, promove-se inicialmente a fragmentação de ligações primárias por reações abióticas, dentre elas, a fotodegradação por luz natural, a oxidação por aditivos químicos, a degradação térmica e a degradação mecânica para que, posteriormente as enzimas possam utilizar essas cadeias menores (oligômeros, monômeros, dímeros) como fonte de energia (SHAH et al., 2008; GORASSI; PANTANI, 2013).

Quando não há a necessidade da fragmentação por reações abióticas, o processo de biodegradação se inicia pela formação de colônias dos microrganismos na superfície do polímero, formando uma espécie de biofilme (HADAD et al., 2005). Seguida pela liberação de enzimas extracelulares, por parte dos microrganismos, que por meio de um sítio ativo em específico, reconhecem o substrato e iniciam a fragmentação biótica das macromoléculas em cadeias menores. Por fim, a mineralização tem início pelo transporte dos fragmentos oligoméricos para o interior dos microrganismos, onde serão transformados em biomassa e posteriormente mineralizados gerando gases (CO2, CH4), água e novas biomassas como produtos (VILAPLANA et al., 2010; FECHINE, 2010). Vale ressaltar que alguns fatores contribuem para a biodegradação do polímero, tais como a presença de ligações hidrolisáveis

ou oxidáveis na cadeia, estereoconfiguração adequada, balanço entre hidrofobicidade e hidrofilicidade, distribuição de massa molar, cristalinidade e outros (GRIMA et al., 2002).

Diante disso, pode-se concluir que os polímeros biodegradáveis são, portanto, polímeros cuja degradação pode ser resultado da ação de microrganismos. Estes podem ser classificados de acordo com a sua composição química, origem, método de processamento e outros. De acordo com a origem, os polímeros biodegradáveis podem ser caraterizados como provenientes de fontes naturais renováveis, sintetizados por bactérias, derivados de fonte animal ou, ainda, obtidos de fontes fósseis (AVÉROUS; POLLET, 2012). Dentre eles, os polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis (milho, celulose, batata, cana-de-açúcar) se destacam pelo fato de gerarem um menor impacto ambiental devido a sua origem e a possibilidade formação de um ciclo de vida ideal, como representado pela Figura 4 (BRITO; AGRAWAL; ARAÚJO; MÉLIO, 2011).

Figura 4 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis



Fonte: Autor “adaptado de” Brito; Agrawal; Araújo; Mélio, 2011

Os métodos de análise de biodegradação se dividem em: teste em solo comum e teste em composto. O teste em solo comum simula o envolve diferentes microrganismos. Este teste deve seguir alguns padrões para que a biodegradação ocorra, dentre elas tem-se: a temperatura do solo que deve estar entre 25°C e 30°C e a umidade corrigida a 60% da capacidade máxima de retenção de água. A norma padronizada para este teste é a American Society for Testing

Materials (ASTM D5988-18). No caso do composto, este é um produto orgânico obtido pela decomposição aeróbia controlada de substratos orgânicos. Possui uma diversidade microbiana que favorece a aceleração da biodegradação e de acordo Grima et al. (2002) e seus estudos, a taxa de biodegradação em um composto é maior que em um solo comum (GRIMA et al., 2002).

A avaliação da biodegradação tem como finalidade estimar o grau e a taxa de biodegradação de um determinado material, em um determinado ambiente e pode ser realizada por meio de três métodos: respirométrico, crescimento das colônias e perda de massa. No método respirométrico é feita a medição da liberação de CO_2. O polímero é inserido em um solo adequado e o CO_2 é capturado por uma solução aquosa alcalina. A partir da titulação dessa solução (CO_2 + solução alcalina) com uma solução ácida é medida a taxa de liberação de CO_2 em função do tempo, que representará a velocidade de biodegradação do material. No método de crescimento das colônias de microrganismos, os microrganismos potencialmente responsáveis pela degradação dos polímeros são isolados. As amostras do material são inseridas em uma solução contendo esses microrganismos e velocidade de biodegradação é determinada por meio da velocidade de crescimento das colônias. No método de perda de massa o polímero é enterrado em solo com condições controladas de temperatura, pH, umidade e disponibilidade de oxigênio e em intervalos de tempo pré-determinados, o polímero é desenterrado e feitas análises de microscopia, perda de massa, ensaios mecânicos e FTIR. Essa análise não avalia uma biodegradação efetiva e sim a biodeterioração, é vista mais como um indicativo e não permite o monitoramento como o método respirométrico e o de crescimento de colônia (BASTIOLI, 2014; BRITO; AGRAWAL; ARAÚJO; MÉLIO, 2011):

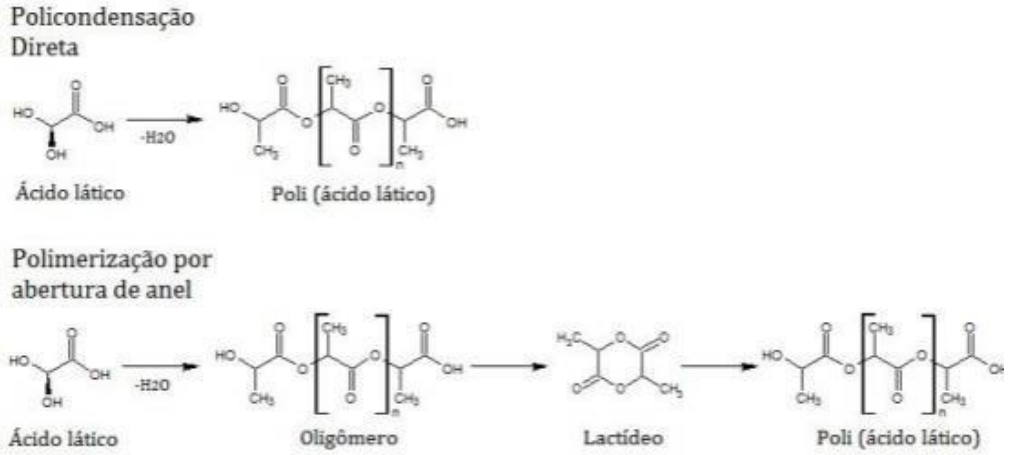
Dentre os polímeros biodegradáveis, o Poli (ácido láctico), é um dos mais utilizados devido as suas propriedades e outras características que serão abordadas no próximo tópico.

2.3 POLI (ÁCIDO LÁCTICO) – PLA

O Poli (ácido láctico) é o polímero de estudo deste trabalho e um dos materiais biodegradáveis mais utilizados. Este é um poliéster termoplástico alifático e linear obtido pela policondensação direta ou pela polimerização por abertura de anel do ácido láctico (CARRASCO; PAGÈS; GÁMEZ-PÉREZ; SANTANA; MASPOCH, 2010; SAEIDLOU; HUNEAULT; LI; PARK, 2012). Um diferencial desse polímero seria justamente que ele não utiliza derivados petroquímicos como matéria-prima, mas sim o ácido láctico, o qual é obtido por meio da fermentação de biomassa (milho, batata, beterraba e outros). As principais rotas de obtenção do PLA podem ser observadas por meio da Figura 5 (NAMPOOTHIRI; NAIR; JOHN,

2010; JAMSHIDIAN; TEHRANY; IMRAN; JACQUOT; DESOBRY, 2010; MURARIU; DUBOIS, 2016).

Figura 5 - Rotas de obtenção do Poli (ácido láctico)

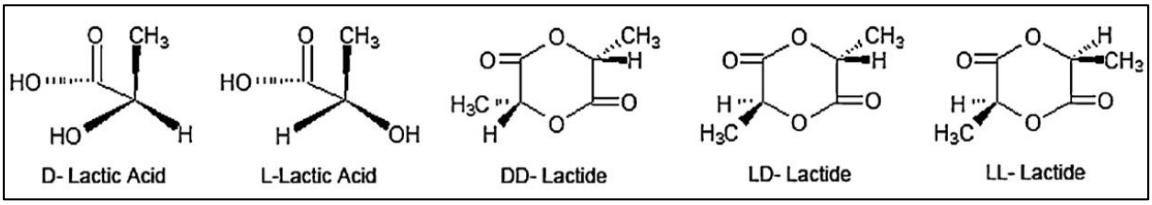


Fonte: Autor "adaptado" de Horban et. al, 2017.

De acordo com a Figura 5, a primeira rota (policondensação direta) é mais simples em relação a segunda (polimerização por abertura de anel) e possui um custo operacional inferior, porém, o PLA obtido por meio dela apresenta uma menor massa molar média (SLOMKOWSKI et. al., 2014). Além disso, é possível notar a presença de um átomo de carbono assimétrico na estrutura química do ácido láctico, o que faz com que este apresente duas formas opticamente ativas, o L – ácido láctico e o D – ácido láctico.

Na Figura 6, é possível observar a obtenção de três estereoisômeros a partir do ácido lático: o D,D – lactídeo (formado por dois D – ácido láctico), obtendo-se o Poli (D – ácido láctico) (PDLA); o L, L – lactídeo (formado por dois L – ácido láctico) , obtendo-se o Poli (L – ácido láctico) (PLLA) e o L,D ou D,L – lactídeo (formado pela combinação de um L – ácido láctico e um D – ácido láctico), obtendo-se o Poli (L,D – ácido láctico) (PDLLA) (SAEIDLOU; HUNEAULT; LI; PARK, 2012).

Figura 6 - Estereoisômeros do ácido láctico e lactato



Fonte: Saeidlou; Huneault; Li; Park, 2012

Em relação as propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação também existe uma dependência de acordo com a distribuição dos estereoisômeros do ácido láctico, por exemplo, o L – láctico é preferível em aplicações que exigem alta resistência mecânica e um tempo longo de degradação. A pureza óptica também afeta na estrutura, propriedades térmicas e mecânicas do polímero, ou seja, o PLA que contém mais de 90% do isômero L tende a ser semicristalino, já aquele que contém um percentual menor, tende a ser amorfo. Além disso, o aumento do isômero D causa uma queda nas temperaturas de fusão (Tm) e de transição vítrea (Tg). Dessa forma, como a maioria das aplicações de engenharia necessitam de alta estabilidade e/ou utilização em altas temperaturas, a tendência é a utilização do PLA com baixíssimo percentual do isômero D, que será um polímero semicristalino e apresentará maior cristalinidade e maior temperatura de fusão (Tf) (MURARIU; DUBOIS, 2016).

Comparando o PLA com alguns polímeros commodities, o mesmo apresenta algumas propriedades físicas atraentes, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação entre as propriedades físicas do PLA e polímeros commodities

Propriedades	**Poli (Ácido Láctico) (PLA)**	**Poliestireno (PS)**	**Poli (tereftalato de etileno) (PET)**
Densidade Relativa	1,24	1,04 – 1,06	1,37
Aparência	Transparente	Transparente	Transparente
Propriedades Mecânicas			
Resistência à tração (MPa)	48,00 – 110,00	34,00 – 46,00	47,00
Módulo de elasticidade (GPa)	3,50 – 3,80	2,90 – 3,50	3,10
Alongamento (%)	2,50 – 100,00	3,00 – 4,00	50,00 – 300,00
Resistência ao impacto (Izod), 23°C (J/m)	13,00		
Propriedade Térmicas			
Temperatura de transição vítrea (°C)	60,00	95,00	75,00
Temperatura de fusão (°C)	153,00		250,00
Temperatura de processamento (°C)	210,00	230,00	255,00

Fonte: Autor “adaptado de” Carrasco et al., 2010

Como visto na Tabela 1, o PLA se destaca em relação a resistência à tração e ao módulo de elasticidade. Além disso, de acordo com Jamshidian et al. (2010) e Murariu e Dubois (2016) e Elsawy et al. (2017), o PLA possui outras vantagens em relação a outros polímeros, como por exemplo: capacidade de ser reciclado quimicamente por meio de hidrólise ou alcoólise; possibilidade de aprimorar a estabilidade térmica e resistência ao impacto por meio de

compósitos, blendas poliméricas ou utilização de plastificante; potencial de redução da emissão de gases causadores do efeito estufa em comparação com polímeros à base de hidrocarbonetos, além de ser biodegradável, biocompatível e biorreabsorvível.

Inicialmente, a aplicação do PLA era limitada a área biomédicas como implantes e suturas cirúrgicas devido ao seu alto custo, baixa disponibilidade e limitação dos valores de massa molar. Porém, nos últimos anos, novas técnicas possibilitaram uma produção mais econômica de PLA e com alta massa molar o que contribuiu com um aumento em suas aplicações. Dessa forma, passou a ser utilizado no setor de embalagens, têxtil, automotivo, alimentício, eletrônico e outros (MURARIU; DUBOIS, 2016; SAINI et. al., 2016).

2.3.1 Cristalinidade do Poli (ácido láctico) – PLA

Como visto no tópico anterior, o Poli (ácido láctico) pode apresentar microestrutura semicristalina ou amorfa dependendo da sua síntese (MURARIU; DUBOIS, 2016). Segundo Song et al. e Saeidlou et al., o PLA pode apresentar diferentes estruturas cristalinas, as quais dependem das condições de cristalização em que esse polímero foi submetido. A estrutura mais comum, alfa (α), pode ser obtida por cristalização a frio acima de 120°C. Outra estrutura, cuja conformação e sistema cristalino são similares a estrutura α, é a α'. Porém, essa possui uma estrutura menos ordenada e com um menor empacotamento e devido a isso, a estrutura α' gera um material com menor módulo de elasticidade, menor propriedade de barreira e maior alongamento na ruptura. Além disso, nos últimos anos, estudos sugeriram que a estrutura cristalina α' ocorre somente em temperaturas de cristalização abaixo de 100°C e que em temperaturas de cristalização entre 100°C e 120°C tem-se a coexistência das duas estruturas, α e α' (SAEIDLOU; HUNEAULT; LI; PARK, 2012; SONG; TASHIRO; XU; LIU; BIN,2013). A estrutura beta (β) é formada a partir do estiramento da estrutura α em altas temperaturas e sua temperatura de fusão é por volta de 10°C menor que a temperatura de fusão de α, o que implica em uma menor estabilidade térmica (SAEIDLOU; HUNEAULT; LI; PARK, 2012). Uma outra estrutura, mais ordenada, conhecida como gama (γ) é obtida a partir da cristalização epitaxial do Poli (ácido láctico) (PLA) em hexametilbenzeno. Nessa estrutura, duas cadeias são orientadas antiparalelamente à estrutura cristalina e essas duas cadeias podem se co-cristalizar juntas e formar um estereocomplexo que irá conter uma cadeia de PLLA e uma cadeia de PDLA e sua temperatura de fusão é por volta de 50°C acima que a temperatura do PLA monocristalino, tendo então uma maior estabilidade térmica (SAEIDLOU; HUNEAULT; LI; PARK, 2012). Outras propriedades sobre as estruturas citadas estão contidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades das estruturas cristalinas do PLA

Tipo de crital	Sistema cristalino	Conformação da cadeia	Parâmetro da célula						$\rho_{teórico}$(g/cm³)
			a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)	
α	Pseudo-ortorrômbico	10_3 helicoidal	1,07	0,645	2,78	90	90	90	1,247
α	Ortorrômbico	10_3 helicoidal	1,05	0,61	2,88	90	90	90	1,297
β	Ortorrômbico	3_1 helicoidal	1,031	1,821	0,9	90	90	90	1,275
β	Trigonal	3_1 helicoidal	1,052	1,052	0,88	90	90	120	1,277
γ	Ortorrômbico	3_1 helicoidal	0,995	0,625	0,88	90	90	90	1,312
Estereocomplexo	Tricíclico	3_1 helicoidal	0,916	0,916	0,87	109,2	109,2	109,8	1,274
Estereocomplex	Trigonal	3_1 helicoidal	1,498	1,498	0,87	90	90	120	1,274

Fonte: Autor "adaptado" de Saeidlou; Huneault; Li; Park, 2012

O PLA pode apresentar duas peculiaridades durante o aquecimento no ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), são elas: um pico exotérmico, relacionado ao processo de cristalização à frio, e um duplo pico de fusão. O duplo pico de fusão aparece quando a temperatura de cristalização é situada na região de formação simultânea de α' e α. Para que exista apenas um único pico de fusão, apenas cristais α devem ser produzidos e isso ocorre em altas temperaturas de cristalização (SAEIDLOU; HUNEAULT; LI; PARK, 2012).

2.3.2 Degradação do Poli (ácido láctico) – PLA

Conforme visto anteriormente, a degradação é o conjunto de reações que envolvem a quebra das ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de outras cadeias e como consequência tem-se a mudança da estrutura química e redução da massa molar (CANEVAROLO JUNIOR, 2010). Em relação a biodegradação, como os polímeros possuem uma cadeia de alta massa molar, é necessário que se tenha inicialmente a quebra das ligações primárias, formando cadeias curtas por meio das reações de degradação abióticas (fotodegradação por luz natural, oxidação por aditivos químicos, degradação térmica, mecânica e química) para posteriormente ter a ação das enzimas secretadas por microrganismos que utilizam essas cadeias menores (oligômeros, monômeros, dímeros) como fonte de energia (SCOTT, 1995; SHAH et al., 2008; GORASSI; PANTANI, 2013).

Nos poliésteres, como o PLA, é comum a reação de hidrólise para fragmentação (fragmentação abiótica) da cadeia em cadeias menores (oligômeros), devido ao seu caráter

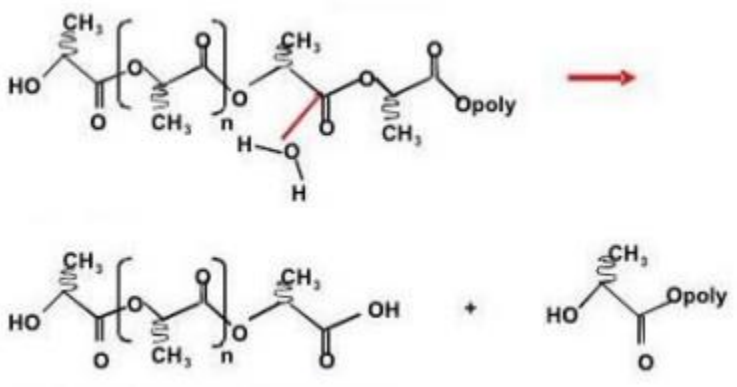
hidrofílico (possui afinidade com a água). O mecanismo de degradação hidrolítica ocorre pela difusão da água para o interior do polímero, promovendo a quebra das ligações ésteres, conforme a Equação 3 (ROSA e PÂNTANO FILHO, 2003):

$$\mathrm{RCOOR'} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{RCOOH} + \mathrm{R'OH} \quad (3)$$

No caso do PLA, a hidrólise é a rota mais comum de degradação e ocorre em dois estágios: o primeiro, consiste na penetração e difusão das moléculas de água da superfície para o interior do material (preferencialmente nas regiões amorfas), causando a cisão hidrolítica das ligações ésteres e uma diminuição da massa molar. Como consequência, ocorre um aumento percentual da porção cristalina por conta da formação de novos cristais, que acontece devido ao rearranjo das cadeias de menor massa molar. O segundo estágio ocorre quando boa parte dessa região amorfa já está degradada e prossegue no centro dos domínios cristalinos, (BARBANTI; ZAVAGLIA; DUEK, 2005; VANIN et al., 2004; ORÉFICE; PEREIRA;

MANSUR, 2012). Vale ressaltar que, após a cisão da cadeia, são gerados produtos de hidrólise e dentre esses estão os grupos terminais carboxílicos que catalisam a reação de degradação, causando um efeito autocatalítico. Os grupos carboxílicos gerados agem como autocatalisadores. Assim, a degradação se inicia de forma homogênea, porém, procede de forma heterogênea pois os produtos gerados se difundem da superfície para o interior com uma baixa taxa de difusão, o que causa um acúmulo de ácido e faz com que as estruturas de elevada massa molecular tenham uma degradação mais acentuada no centro e uma erosão na superfície (ELSAWY et al., 2017; BARBANTI; ZAVAGLIA; DUEK, 2005). A hidrólise do PLA também está esquematizada na Figura 7.

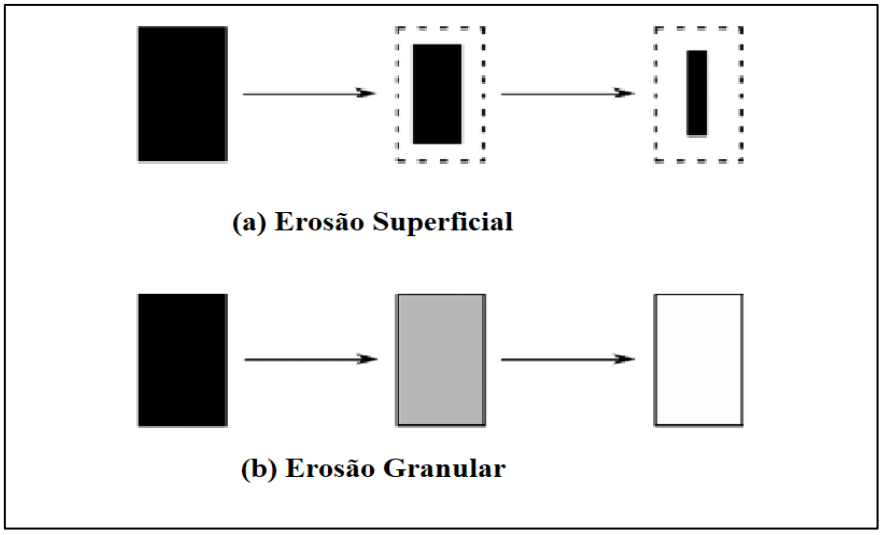
Figura 7 - Esquema da hidrólise do PLA



Fonte: Autor “adapatado” de Simonosky, 2010

De um modo geral, a degradação hidrolítica de matrizes de polímeros a base de PLA pode prosseguir por meio de três mecanismos distintos: reações superficiais ou heterogênea (erosão superficial), erosão granular ou homogênea e erosão acelerada pelo núcleo. As diferenças entre esses mecanismos podem ser observadas na Figura 8 (AURAS et al., 2010; ELSAWY et al., 2017).

Figura 8 - Esquema dos mecanismos de degradação hidrolítica de estruturas densas de PLA



Fonte: Autor “adaptado” de Auras et al., 2010

O mecanismo de erosão superficial ocorre quando a taxa de degradação hidrolítica da superfície do material em contato com a água, contendo substância catalíticas como álcalis e enzimas, é muito superior que a taxa de difusão das moléculas de água dentro do material. Neste caso, a degradação hidrolítica ocorre apenas na superfície do material, pois a taxa de degradação

é muito maior na superfície do que no núcleo. Por outro lado, o mecanismo de erosão granular ocorre quando a taxa de degradação da superfície do material não é tão elevada quando comparada à difusão das moléculas de água. Assim, a degradação hidrolítica ocorre de forma homogênea, independente da profundidade da superfície do material. Com isso conclui-se que a espessura do material é um parâmetro importante para a determinação do mecanismo de degradação hidrolítica, de tal forma que, pode passar do mecanismo de erosão granular para o de erosão superficial quando a espessura do material se torna maior que uma determinada espessura crítica (AURAS et al., 2010).

De acordo com a literatura (HUANG et al., 2013; CODARI et al., 2012), a hidrólise é dependente de vários fatores, como por exemplo a temperatura, o pH, a estereoconfiguração da cadeia, a massa molar e a presença de aditivos. A taxa de degradação hidrolítica do PLA é fortemente dependente do pH, que pode afetar tanto o mecanismo de degradação quanto a cinética. Em pH's neutros e básicos, a degradação ocorre preferencialmente por meio de reações backbiting (transferência de cadeia intermolecular). Por outro lado, em pH's ácidos a hidrólise ocorre preferencialmente pela cisão dos grupos terminais no polímero. Também foi verificado que a constante de hidrólise diminui com o aumento da massa molar.

Em relação a temperatura, foi constatado que a degradação hidrolítica tende a atingir o centro do material com mais facilidade quando ocorre em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (Tg) do material, enquanto em temperaturas mais baixas a degradação pode sr mais efetiva na superfície (SIMMONS e KONTOPOULOU, 2018). Por fim, em relação a estereoconfiguração da cadeia, a degradação tende a ser mais rápida com a diminuição da cristalinidade, por exemplo, para uma mistura racêmica (composição L/D igual a 50/50 molar) foi identificada uma máxima taxa de hidrólise (CODARI et al., 2012). Assim, o grau de cristalinidade também interfere na degradação do PLA, já que a cisão das ligações ésteres ocorre preferencialmente na região amorfa (SIMMONS e KONTOPOULOU, 2018). O grau de cristalinidade também é dependente da hidrólise pois pode aumentar devido a dois fatores: a cristalização de regiões amorfas por rearranjo molecular e por erosão das regiões amorfas (GORASSI e PANTANI, 2013).

2.3.3 Biodegradação de polímeros

A biodegradação, assim como vista nos tópicos anteriores, é descrita como o processo pelo qual as substâncias orgânicas são decompostas pelos organismos vivos. Esse material orgânico pode ser biodegradado aerobicamente (com oxigênio) ou anaerobicamente (sem oxigênio). Os polímeros, por sua vez, podem ser biodegradados na natureza, em sedimentos e aterros sanitários, em compostos e no solo. Em alguns casos, para a decomposição de polímeros com elevada massa molar média, são necessários vários organismos diferentes: um para decompor o polímero em monômeros, um capaz de utilizar esses monômeros e excretar resíduos e um para utilizar esses resíduos (SHAH et al., 2008).

Em condições aeróbicas, os microrganismos usam o oxigênio para oxidar o carbono e produzir dióxido de carbono como um dos principais produtos. Assim, o método respirométrico é um bom indicador para a biodegradação de polímeros, indicador de atividade microbiana e um dos métodos mais utilizados para medir a biodegradação em testes laboratoriais (SHAH et al., 2008). Um dos métodos mais confiáveis de respirometria é o ensaio respirométrico de Bartha. Este é conhecido como uma análise titrimétrica, ou seja, análise química quantitativa realizada pela determinação do volume de uma solução de concentração conhecida com exatidão, necessário para reagir quantitativamente com um volume determinado da solução que contém a substância a ser analisada, que mede a quantidade de dióxido de carbono (CO2) aprisionada em um álcali (base) forte após a mineralização do carbono pelos microrganismos presentes no sistema (PITOMBO et al., 2018). Esta é considerada a melhor maneira de confirmar a biodegradabilidade total do material, ou seja, a conversão total do carbono orgânico em carbono inorgânico. As medidas físicas, exemplo, perda de massa, demonstra um bom sinal de biodegradação, porém, não fornece uma informação consistente sobre a biodegradação de produtos de baixo peso molecular em dióxido de carbono e água (SIOTTO et al., 2012). O uso da respirometria de Bartha, inclui, a avaliação da biodegradação completa de resíduos de petróleo, compostos gerais e fertilizantes orgânicos em solos como o lodo de esgoto. No caso do petróleo, indica a capacidade do solo de metabolizar os materiais orgânicos alterados presentes e nos fertilizantes, é um poderoso indicador da liberação de nutrientes presentes em fertilizantes alterados, já que outros compostos além do carbono, também são mineralizados (PITOMBO et al., 2018).

Dessa forma, a presença de rugosidade na superfície do polímero, formação de fissuras, desfragmentação e alteração na coloração, são alterações que não comprovam a presença de um processo de biodegradação em termos de metabolismo, mas são parâmetros visuais que podem

ser usados como uma primeira indicação de ataque microbiano ao material. Observações mais sofisticadas podem ser realizadas utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou a microscopia de força atômica (AFM). Outras técnicas também podem ser utilizadas para avaliar a biodegradabilidade do material polimérico, incluindo a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e outras (SHAH et al., 2008).

2.3.3.1 Biodegradação de Poli (ácido láctico) - PLA

A biodegradação do Poli (ácido láctico) acontece por meio de um mecanismo de duas etapas. Na primeira, que geralmente dura duas semanas, como descrito anteriormente, ocorre a hidrólise da ligação éster, que pode ser acelerada por ácidos ou bases e é afetado pelos níveis de temperatura e umidade. Nesta fase, abiótica, normalmente, não há a atuação dos microrganismos, porém, à medida que a massa molar diminui, os microrganismos presentes no solo, começam a metabolizar as cadeias menores de PLA, produzindo o dióxido de carbono, a água e biomassa como produto (RUDNIK, 2008).

De acordo com Kijchavengkul et al. (2006), um estudo para determinar a biodegradação de garrafas de PLA foi realizado utilizando o sistema respirométrico. Os resultados do estudo foram comparados com os de amido de milho em pó (controle positivo, referência de material biodegradável) e garrafas de PET (poli (tereftalato de etileno)). Durante os primeiros 30 dias de experimento, evolução do dióxido de carbono (CO2) para a amostra de amido de milho em pó, foi maior em relação as garrafas de PLA. Porém, depois, a evolução do mesmo para ambas foi comparável. Segundo Snook (1994), o mecanismo de biodegradação do PLA ocorre em dois estágios. No primeiro o PLA sofre o processo de degradação hidrolítica onde as cadeias sofrem uma cisão não enzimática das ligações ésteres, gerando uma diminuição do peso molecular. No segundo estágio, os oligômeros formados (cadeias de baixo peso molecular), são utilizados como fonte de alimento para microrganismos e consequentemente, o CO2 é cada vez mais gerado. Assim, o PLA apresentou uma biodegradação mais retardada em relação a amostra de amido de milho em pó, pois, primeiramente necessita-se que ele sofra uma degradação hidrolítica abiótica para que posteriorente seja consumido pelos microrganismos. Por fim, após os 63 dias de exposição a 58 ± 2°C e 56,7 ± 0,3% de umidade relativa, as três amostras atingiram 64,2 ± 0,5%, 72,4 ± 0,7% e 2,7 ± 0,2% de mineralização, respectivamente. Com base na norma ASTM D 6400, as garrafas de PLA foram qualificadas como biodegradáveis, pois a

mineralização das garrafas de PLA foi superior a 60% e da amostra de amido de milho em pó (controle positivo, referência de material biodegradável) foi superior a 70%.

Posteriormente, a degradação microbiana do PLA foi avaliada por Tokiwa e Calabia (2006) e foi apresentado que a maioria dos microrganismos que degradam este material pertencem à família de Pseudonocardiaceae. Verificou-se também que alguns peptídeos e aminoácidos estimulam a produção de enzimas a partir de microrganismos degradantes.

Existem diversos fatores que afetam a biodegradabilidade dos polímeros, por exemplo, fatores associados a estrutura química, massa molecular, distribuição da massa molecular; fatores associados a temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de fusão (Tm), cristalinidade, estrutura cristalina, módulo de elasticidade; e fatores relacionados à área superficial, propriedade hidrofílica e hidrofóbica (NISHIDA; TOKIWA, 1992). Os trabalhos de McDonald et al. (1996), Cai et al. (1996), Iwata e Doi (1998) e Tsuji e Miyauchi (2001) mostraram que a parte cristalina do PLA é mais resistente à degradação do que a parte amorfa e que a taxa de degradação diminui com o aumento da cristalinidade. Tokiwa e Suzuki (1978) concluíram que poliésters de alta massa molecular degradam a uma taxa mais lenta do que os que possuem massa molecular mais baixa. A temperatura de fusão (Tm) dos mesmos, tem grande influência sobre a biodegradabilidade enzimática. Normalmente, quanto maior a temperatura de fusão do polímero, a biodegradabilidade tende a ser menor. Por fim, Li e MacCarthy (1999) estudaram os efeitos da estereoisomeria do PLA na taxa de degradação de filmes de PLA, usando uma proteína. Notou-se que a degradação inicial ocorreu na superfície do material e a taxa de degradação aumentou por conta do alto conteúdo de L-lactídeo.

De acordo com Armentano et al. (2013) e Fukushima et al. (2011), a hidrólise do PLA e consequentemente a sua biodegradação, podem ser afetadas pela incorporação de nanopartículas, dependendo da natureza e da dispersão da carga, da porcentagem de cristalinidade da matriz PLA e da temperatura de degradação. Dependendo do tipo de nanopartícula, estas podem acelerar ou atrasar a biodegradação do PLA. A presença de argilas, por exemplo, pode elevar a hidrofilicidade do PLA, dependendo da sua modificação superficial, comprometendo a degradação do material já que a quantidade de água disponível para hidrólise da matriz será menor. E foi observada uma melhora na biodegradabilidade do PLA quando os silicatos possuíam grupos hidroxilas (OH) terminais, pois atuavam como catalisador e iniciavam a hidrólise heterogênea do grupo éster.

O estudo apresentado por RAY et al. (2003) demonstrou essa melhora na biodegradabilidade do PLA, comparando nanocompósitos com dois tipos de argilas (com e sem os grupos hidroxilas terminais). Neste estudo, observou-se que as argilas que contém os grupos

hidroxilas terminais, apresentaram uma maior taxa de degradação porque a matriz do PLA estava em contato com a superfície da argila.

Um outro estudo descrito por Watai et al. (2020), constatou que a adição de nanohidroxiapatita na matriz de PLA retardou a degradação hidrolítica do mesmo. Neste caso, esta carga (por ter caráter hidrofílico) absorveu a água e reduziu o teor de água disponível para promover as reações de hidrólise, além de dificultar a difusão dela para o interior da matriz polimérica, o que comprometeu e dificultou a degradação desse composto. Além disso, os autores sugerem que a natureza alcalina da nanohidroxiapatita pode ter neutralizado o efeito catalítico dos produtos de degradação hidrolítica, reduzindo o processo de hidrólise.

Huang et al. (2013) observou que a adição de borracha natural, apesar de ter aumentado a hidrofobilidade das superfícies do PLA, não diminuiu a absorção de água, pelo contrário, gerou um aumento

3 MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e a metodologia utilizada para a execução deste trabalho.

3.1 MATERIAIS

Os polímeros analisados neste trabalho foram dois filamentos comerciais de PLA (Poli (ácido láctico)) utilizados para impressão 3D e fornecidos pela empresa 3D Procer. A fim de se verificar a influência da adição de pigmentos na biodegradação, um dos filamentos não apresentava pigmentação, sendo denominado como natural (transparente) e o outro apresentava pigmentação branca. Ambos os filamentos apresentaram diâmetro de 1,75 mm e de acordo com o fabricante, o PLA utilizado para a obtenção dos filamentos, é proveniente da empresa Nature Works.

Para os ensaios de biodegradação, foram utilizados a celulose microcristalina TLC e três solos comerciais (Cianex – Comercio de produtos orgânicos, Verdi Max Art. Paisagismo Ltda., Tulipa – Ind. E Com. Ltda.) para simular o solo de biodegradação.

3.2 METODOLOGIA

Neste tópico serão abordadas as etapas da metodologia utilizada para a execução deste trabalho. Vale ressaltar que todos os equipamentos utilizados pertencem ao Laboratório de Materiais Poliméricos e ao Laboratório de Química do Centro Universitário FEI.

3.2.1 Obtenção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram obtidos tanto por Impressão 3D como por prensagem a quente, a fim de avaliar a influência do processo de obtenção dos corpos de prova na biodegradação do PLA.

3.2.1.1 Impressão 3D

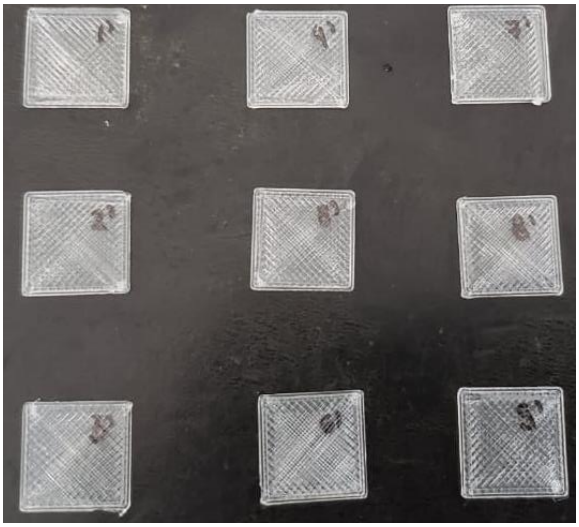
Foram confeccionadas placas de PLA natural e pigmentado de 1,5 x 1,5 x 0,075 cm contendo 3 camadas, conforme Figura 9, em uma Impressora 3D core XY – Movtech cúbica. As dimensões das placas foram definidas de acordo com a dimensão do respirômetro utilizado.

A adição da matéria prima ocorreu de forma gradual, camada por camada até que se obtivessem os corpos de prova. As condições de processamento utilizadas foram:

a) Temperatura do bico: 197°C;
b) Temperatura da mesa: 45°C;
c) Velocidade de deposição: 51 mm/s;
d) Ângulo de deposição: 90°;
e) Espessura da amostra: 0,75 cm;
f) Espessura de cada camada: 0,25 cm;
g) Preenchimento de 100% das 3 camadas (2 externas e 1 interna) ou seja, sem espaços vazios;
h) Preenchimento das 3 camadas (2 externas e 1 interna) em diagonal, forma mais tradicional;
i) Preenchimento individual de cada placa para que todas tenham o mesmo tempo de resfriamento e, portanto, a mesma porcentagem de cristalinidade.

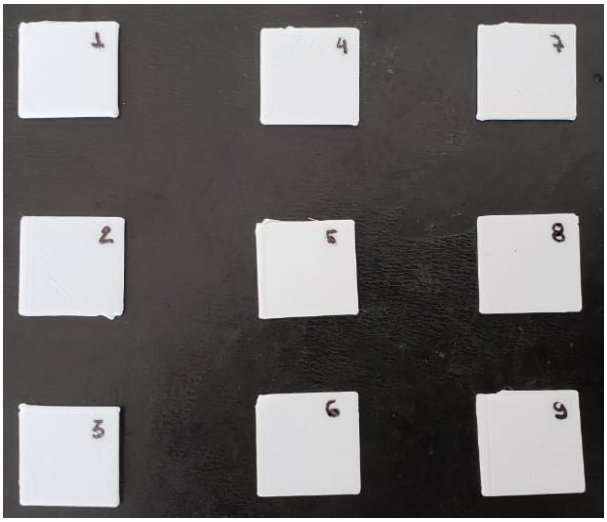
Figura 9 - Placas de PLA natural (a) e pigmentado (b) obtidas por impressão 3D

a)



Fonte: Autor

b)



Fonte: Autor

Após a impressão das placas, estas foram secas em estufa à vácuo a 40°C por 6 horas e posteriormente foram pesadas, obtendo as massas conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Massa das placas impressas em 3D de PLA natural e pigmentado

Placas de PLA natural		Placas de PLA pigmentado	
Número	Massa (g)	Número	Massa (g)
1	0,2683	1	0,2614
2	0,2640	2	0,2655
3	0,2673	3	0,2660
4	0,2659	4	0,2640
5	0,2648	5	0,2658
6	0,2643	6	0,2687
7	0,2683	7	0,2636
8	0,2655	8	0,2704
9	0,2662	9	0,2643

Fonte: Autor

3.2.1.2 Prensagem

Primeiramente, os filamentos de PLA foram secos em estufa à vácuo a 80°C por 24 horas e posteriormente foram prensados a 190°C em a prensa hidráulica BOVENAU de 15 toneladas. Para a prensagem foi preparado um sistema, representado pela Figura 10. Esse sistema contém três placas, tendo em uma delas cavidades que foram preenchidas pelo material. Entre essas placas, também foram colocadas folhas de PTFE para evitar a aderência do material às placas.

Após o preparo, o sistema foi submetido a um pré-aquecimento a 190°C por 4 minutos, seguido por uma aplicação de carga de 2 toneladas por 30 segundos, alívio de carga, mais uma aplicação de 2 toneladas por 30 segundos, novamente o alívio de carga e, por fim, uma aplicação de 3 toneladas por 1 minuto. Após as prensagens, o sistema foi colocado à temperatura ambiente para resfriamento (WATAI, 2020). Foi feita a remoção do material das cavidades do molde e feito o corte para obter as mesmas dimensões das placas obtidas por impressão 3D, ou seja, 1,5 x 1,5 x 0,075 cm. Por fim as placas foram pensadas e obtidas as massas, conforme a Tabela 4.

Figura 10 - Sistema para prensagem das amostras de PLA

Fonte: Autor

Tabela 4 - Massa das placas prensadas de PLA puro

Placas de PLA natural	
Número	Massa (g)
1	0,2570
2	0,2453
3	0,2220

Fonte: Autor

3.2.2 Ensaio de biodegradação em solo simulado

O ensaio de biodegradação aeróbia é monitorado pela quantidade de CO2 liberada para a atmosfera e essa liberação representa a atividade celular dos microrganismos presentes no solo. Para que seja possível determinar a quantidade de CO2 liberada e sua evolução ao longo do tempo, foi realizado o ensaio de respirometria seguindo a norma ASTM D5988 – 18 ("Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil") adaptando o Respirômetro de Bartha a essa norma. O Respirômetro de Bartha utilizado, é constituído por um frasco principal com volume de 250 ml e um tubo lateral, onde ambos ficam selados. De acordo com o volume do respirômetro, precisou-se ajustar a norma para esse volume e assim, foi adicionada em cada frasco 50 g ± 0,1 g de solo. A Figura 11 apresenta o sistema montado e pronto para os testes. Os sistemas foram analisados em triplicata e em três temperaturas distintas: 21°C (abaixo da norma), 28°C (dentro da norma) e 35°C (acima da

norma) e com o auxílio de uma câmara climática foi possível obter um controle das temperaturas de ensaio. Também foi preparado um sistema sem a adição do PLA, que foi utilizado como controle (branco) e um sistema contendo celulose que foi utilizado como referência positiva de material biodegradável para verificar a atividade do solo. O conteúdo de cada respirômetro, de acordo com a temperatura de ensaio, pode ser observado nos Quadros 2, 3 e 4. Os ensaios realizados a 21°C tiveram a duração de 180 dias e os ensaios a 28°C e 35°C tiveram a duração de 66 dias, devido a pandemia do COVID-19. Neste período, o teor de CO2 produzido foi avaliado ao longo do tempo e ao final dos ensaios, as amostras foram caracterizadas por DSC, TGA, FTIR e análises de MEV que serão abordados nos tópicos seguintes.

Figura 11 - Respirômetro contendo o material para ensaio

Fonte: Autor

Quadro 2 - Conteúdo dos respirômetros nas temperaturas de 21, 28 e 35°C

Temperatura de 21°C	
Respirômetro	**Conteúdo**
1	50 g de solo
2	50 g de solo
3	50 g de solo
4	50 g de solo + 0,2589 g de celulose
5	50 g de solo + 0,3061 g de celulose
6	50 g de solo + 0,3063 g de celulose
7	50 g de solo + 0,2614 g de PLA natural
8	50 g de solo + 0,2655 g de PLA natural
9	50 g de solo + 0,2660 g de PLA natural
10	50 g de solo + 0,2683 g de PLA pigmentado
11	50 g de solo + 0,2640 g de PLA pigmentado
12	50 g de solo + 0,2673 g de PLA pigmentado
Temperatura de 35°C	
13	50 g de solo
14	50 g de solo
15	50 g de solo
16	50 g de solo + 0,2980 g de celulose
17	50 g de solo + 0,2992 g de celulose
18	50 g de solo + 0,2992 g de celulose
19	50 g de solo + 0,2640 g de PLA natural
20	50 g de solo + 0,2658 g de PLA natural
21	50 g de solo + 0,2687 g de PLA natural
22	50 g de solo + 0,2659 g de PLA pigmentado
23	50 g de solo + 0,2648 g de PLA pigmentado
24	50 g de solo + 0,2643 g de PLA pigmentado
Temperatura de 28°C	
25	50 g de solo
26	50 g de solo
27	50 g de solo
28	50 g de solo + 0,2589 g de celulose
29	50 g de solo + 0,3061 g de celulose
30	50 g de solo + 0,3063 g de celulose
31	50 g de solo + 0,2614 g de PLA natural
32	50 g de solo + 0,2655 g de PLA natural
33	50 g de solo + 0,2660 g de PLA natural
34	50 g de solo + 0,2683 g de PLA pigmentado
35	50 g de solo + 0,2640 g de PLA pigmentado
36	50 g de solo + 0,2673 g de PLA pigmentado
37	50 g de solo + 0,2570 g de PLA natural prensado
38	50 g de solo + 0,2453 g de PLA natural prensado
39	50 g de solo + 0,220 g de PLA natural prensado

Fonte: Autor

3.2.2.1 Preparação do solo

Para a obtenção do solo simulado, primeiramente foi feita uma mistura de partes iguais dos solos comerciais e, posteriormente, foi realizada uma secagem dessa mistura à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse procedimento, este solo foi peneirado utilizando uma peneira de 30 mesh a fim de se retirar raízes e torrões. O solo peneirado foi armazenado a temperatura ambiente e sem a presença de luz, para posterior uso no ensaio de biodegradação, determinação da umidade residual do solo e determinação da capacidade de campo. Além disso, a norma ASTM D5988 – 18 ("Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil") requer que a umidade seja corrigida. Neste trabalho a correção foi definida para 60% da capacidade de campo, mantendo suas características originais e padronizando para a mesma umidade, em todas as amostras.

3.2.2.2 Determinação do CO_2 produzido

Durante o período de incubação, à medida que o microrganismo vai biodegradando o material, uma quantidade de dióxido de carbono (CO2) é produzida e irá reagir com o KOH presente no tubo lateral do sistema. Para a determinação do CO2 produzido, foram seguidos os seguintes passos também apresentados pela norma ASTM D5988 – 18 ("Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil"). Vale ressaltar que o tempo que o sistema fica aberto após a titulação, foi fixado em 40 minutos e foi utilizado o cloreto de bário ($BaCl2$) para transformar o carbonato de potássio ($K2CO3$), um sal solúvel, em carbonato de bário ($BaCO3$), insolúvel nas condições de titulação, para garantir que todo o $CO2$ captado pelo hidróxido de potássio (KOH) não reverta e mascare os resultados durante o procedimento de titulação, conforme a Equação 4. Tendo em vista as Equações 5 e 6 a seguir:

$$1K_2CO_3 + 1BaCl_2 \rightarrow 1BaCO_3 + 2\,\mathrm{KCl} \quad (4)$$

$$1CO_2 + 1H_2O \rightarrow 1H_2CO_3$$

$$1H_2CO_3 + 2\mathrm{KOH} \rightarrow 1K_2CO_3 + 2H_2O \quad (5)$$

$$1\mathrm{HCl} + 1\mathrm{KOH} \rightarrow 1\mathrm{KCl} + 1\mathrm{H_2O} \quad (6)$$

Nota-se que a relação entre o HCl consumido e o $CO2$ produzido é de 1 para (1/2). Assim, com essa relação e sabendo o volume de HCl gasto nas titulações, é possível determinar a quantidade de CO2 real, em massa, produzida por meio da Equação 7:

$$m_{CO_2} = \frac{(V_c - V_{am}) \times 44 \times 0{,}25 \times 0{,}95}{2} \quad (7)$$

Onde:

a) m (CO_2) – Massa de CO_2 produzido em mg;
b) V_c – Volume de HCl gasto na titulação do respirômetro contendo apenas o solo;
c) V_{am} – Volume de HCl gasto na titulação do respirômetro contendo a amostra; 0,25 N;
d) 0,25 N – Concentração de HCl;
e) (1/2) – Relação entre o HCl consumido e o CO_2 produzido;
f) 0,95 – Fator de correção da solução de HCl.

E sabendo a quantidade, em massa, de CO_2 acumulada até o respectivo tempo de determinação da biodegradação, é possível determinar a eficiência de biodegradação (EB) de acordo com a Equação 8.

$$EB(\%) = \frac{2 \times Y_{ac} \times 100}{ThOD} \quad (8)$$

Onde:

a) Y_{ac} – Quantidade, em massa, de CO_2 acumulada até o respectivo tempo de determinação;
b) ThOD – Quantidade teórica de CO_2 que o substrato pode produzir.

Sendo a quantidade teórica de CO_2 que o substrato pode produzir (ThDO), é determinada de acordo com a Equação (9)

$$ThDO = \frac{m \times Xc \times 44}{12} \quad (9)$$

Onde:

a) m – Massa de substrato;
b) Xc – Fração de carbono no substrato
c) 44/12 – Relação molar entre o CO_2 e o C de acordo com a Equação 1.

3.2.2.3 Análise de variância (ANOVA)

A análise de variância estatística (ANOVA), tem por objetivo avaliar a importância de um ou mais fatores, comparando as médias de variáveis de resposta nos diferentes níveis de fator. A hipótese alternativa estabelece que pelo menos uma das médias é diferente, enquanto a hipótese nula estabelece que todas as médias são iguais. A probabilidade de a hipótese nula ser verdadeira ou não é determinada pelo valor-p, caso ele seja inferior a 0,05 essa hipótese é rejeitada (aceita-se a hipótese alternativa), do contrário, aceita-se a hipótese nula. Esta análise foi realizada para avaliar se existiam mudanças significativas nos valores da eficiência da biodegradação biótica entre as amostras estudadas.

3.2.3 Caracterização das amostras

Os filamentos de PLA e os corpos de prova de PLA antes e após serem submetidos aos ensaios de biodegradação de 66 dias nas temperaturas de 21°C, 28°C e 35°C, foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A seguir os ensaios realizados serão descritos.

3.2.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os filamentos de PLA e os corpos de prova de PLA antes de serem submetidos aos ensaios de biodegradação foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA).

Para os ensaios de DSC, utilizou-se o equipamento DSC Q20 da TA Instruments. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10ºC/min, de 25ºC à 180ºC sob atmosfera de nitrogênio gasoso, com amostras de massa próximas de 10 mg. Os ensaios foram realizados em duplicata tanto para amostras retiradas do centro da placa de PLA quanto da superfície da mesma. Foram avaliados os dados da primeira curva de aquecimento. Utilizando-se as curvas de DSC, foi possível obter o valor da temperatura de transição vítrea (Tg) e da temperatura de fusão (Tm) do PLA. Também foi possível calcular o seu grau de cristalinidade (Xc), por meio da Equação 10 (DOMENEK; COURGNEAU; DUCRUET, 2011):

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_{Tf} - \Delta H_{Tc}}{x \times \Delta H_{Tf}^{\infty}} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

a) x – Fração em massa do PLA no composto;
b) ΔH_{Tf} – Entalpia endotérmica de fusão;
c) ΔH_{Tc} – Entalpia exotérmica associada à cristalização durante o aquecimento;
d) ΔH_{Tf}^{∞} – Entalpia teórica do polímero 100% cristalino (PEREIRA; MORALES, 2014). Neste trabalho foi considerado o valor de 93 J/g para essa entalpia (DOMENEK; COURGNEAU; DUCRUET, 2011).

3.2.3.2 Termogravimetria (TGA)

Para as análises de TGA, utilizou-se o equipamento SDT Q600 da TA Instruments. A taxa de aquecimento utilizada foi de 20ºC/min, de 25ºC à 580ºC sob atmosfera de nitrogênio gasoso, com amostras de massa próximas de 10 mg. As análises foram realizadas em duplicata. Foi utilizada a primeira derivada do termograma (DTG) para determinar as temperaturas de início da decomposição ($Tonset$) e as temperaturas de máxima perda de massa ($Tpico$).

3.2.3.3 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas num Espectrofotômetro FT-IR Nicolet 6700 modelo Magna 560. O espectro foi obtido no modo Transmissão e consistiu em um acúmulo de 32 varreduras com resolução de 4 cm-1. Foram utilizados filmes finos das amostras estudadas obtidos em placa quente.

Análises no modo ATR não foram possíveis de serem realizadas na superfície das amostras. Observou-se a presença de muito ruído nos espectrogramas obtidos devido às irregularidades presentes na superfície das amostras obtidas por impressão 3D.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão da eficiência de biodegradação e da produção de CO2, seguido de análises de calorimetria exploratória diferencial e termogravimétrica, FTIR e análises visuais das amostras antes e após os ensaios de biodegradação.

4.1 DETERMINAÇÃO DO CO_2 PRODUZIDO E DA EFICIÊNCIA DE BIODEGRADAÇÃO

Como apresentado no capítulo da metodologia, foram feitos ensaios de biodegradação em três temperaturas distintas: 21°C, 28°C e 35°C. A partir destes ensaios, foi possível determinar, de acordo com as Equações 7 e 8, a quantidade (em massa) de CO2 produzido e a eficiência de biodegradação em cada temperatura.

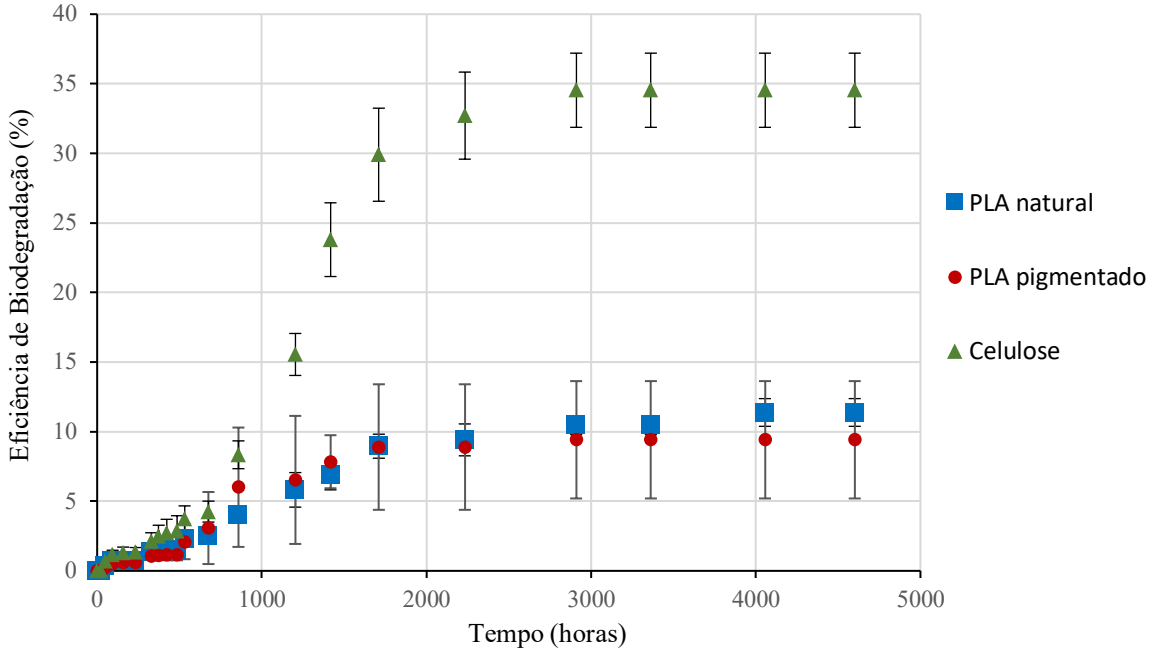
A Tabela 5 apresenta os dados numéricos da eficiência de biodegradação e CO2 liberado a 21ºC para a celulose, PLA natural e pigmentado, e a Figura 12 e Figura 13 apresentam estes resultados graficamente.

Tabela 5 - Eficiência de biodegradação e CO2 liberado para a temperatura de 21°C

	Celulose		PLA natural		PLA pigmentado	
Tempo (horas)	EBD % (média)	CO_2 liberado (mg)	EBD % (média)	CO_2 liberado (mg)	EBD % (média)	CO_2 liberado (mg)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
48	0,70	1,83	0,38	0,92	0,23	0,55
94	1,15	3,12	0,68	1,65	0,53	1,28
158	1,28	3,48	0,68	1,65	0,60	1,47
234	1,36	3,67	0,68	1,65	0,60	1,47
328	2,14	5,68	1,36	3,30	1,05	2,57
374	2,49	6,60	1,46	3,54	1,10	2,69
422	2,72	7,21	1,46	3,54	1,15	2,81
485	2,87	7,58	1,46	3,54	1,15	2,81
531	3,71	9,87	2,25	5,47	2,10	5,10
676	4,26	11,34	2,48	6,02	3,08	7,49
858	8,34	12,80	4,00	9,69	6,01	14,64
1203	15,55	23,62	5,82	14,09	6,54	15,92
1417	23,80	42,69	6,84	16,56	7,84	19,13
1711	29,90	64,41	8,96	21,69	8,90	21,69
2233	32,71	71,93	9,41	22,79	8,90	21,69
2909	34,54	76,88	10,46	25,36	9,42	22,98
3363	34,54	76,88	10,46	25,36	9,42	22,98
4056	34,54	76,88	11,38	27,56	9,42	22,98
4601	34,54	76,88	11,38	27,56	9,42	22,98

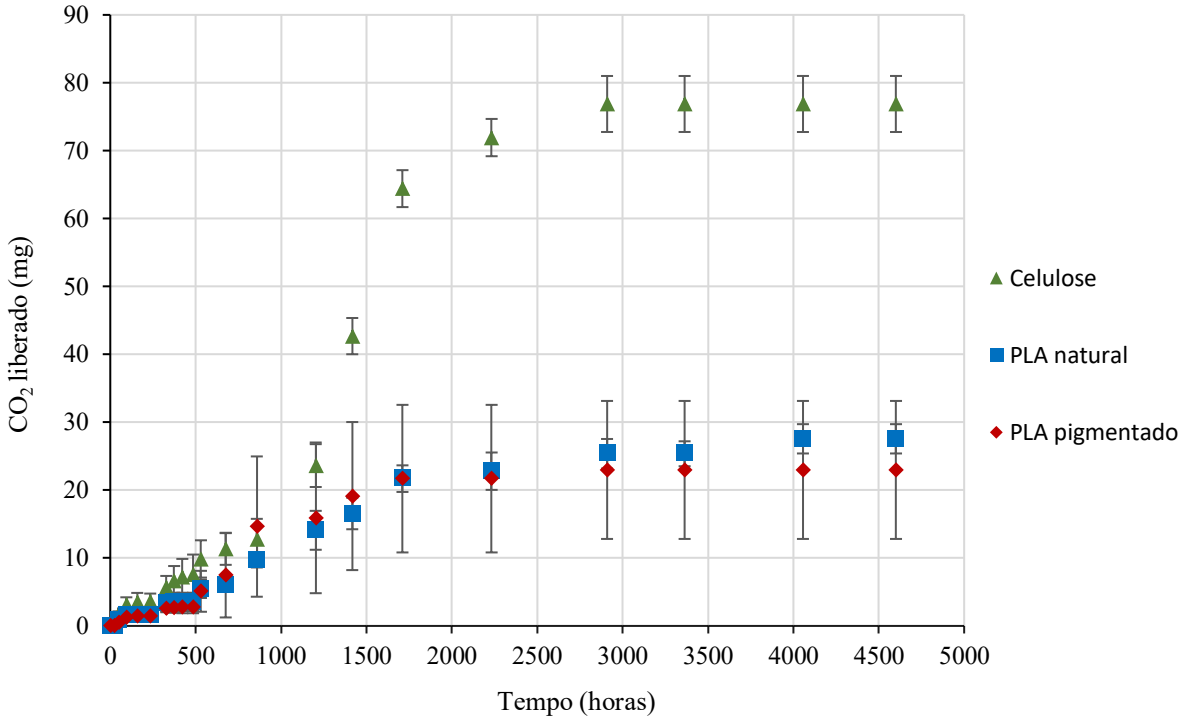
Fonte: Autor

Figura 12 - Eficiência de biodegradação para a temperatura de 21°C



Fonte: Autor

Figura 13 - Quantidade em massa de CO2 liberado na temperatura de 21°C



Fonte: Autor

Com os resultados apresentados para a quantidade de CO2 liberado, é possível observar que o solo estava em atividade por conta do aumento em sua liberação, principalmente para a celulose, material utilizado como referência de biodegradação (controle positivo), indicando que os microrganismos estavam metabolizando os nutrientes presentes no solo e os materiais inseridos.

Para verificar se a diferença da eficiência da biodegradação a 21°C entre as amostras de PLA natural e pigmento obtidas por impressão 3D é significativa, foi feita uma análise de variância da biodegradação por ANOVA fator duplo com repetição. Essa análise consiste em verificar a existência de uma diferença significativa na distribuição de uma medida (tempo de biodegradação) entre duas ou mais variáveis, sendo elas neste caso, a presença ou não de pigmentação (PLA natural e PLA pigmentado).

A Tabela 6 apresenta a análise em relação a pigmentação para a temperaturas de 21°C.

Tabela 6 - Análise de variância para a temperatura de 21°C

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Pigmentação	7,15897	1	7,15897	1,64987	0,20268	3,96035
Tempo (biodegradação)	1843,37	19	97,0196	22,3594	2,1E-24	1,71803
Interações	42,69	19	2,24684	0,51781	0,94689	1,71803
Dentro	347,128	80	4,3391			
Total	2240,35	119				

Fonte: Autor

Legenda: SQ: Soma de quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média quadrática; F: Razão entre duas variâncias; Valor-P: Probabilidade de significância; F-crítico: Razão crítica entre duas variâncias.

Os resultados da análise de variância indicam que não há diferença significativa entre a eficiência de biodegradação das amostras de PLA contendo ou não pigmentação (valor-p > 0,05). Já a variação do tempo resulta em diferença significativa na eficiência da biodegradação (valor-p < 0,05). A eficiência da biodegradação aumenta com o aumento do tempo de exposição das amostras ao solo até aproximadamente 3000 horas, o que indica que, provavelmente, os microrganismos estão metabolizando as cadeias de PLA (natural e pigmentado). A partir de 3000 horas, a curva parece atingir um patamar onde os valores atingem uma estabilidade.

A Tabela 7, apresenta os valores de eficiência de biodegradação e CO2 produzido para a temperatura de 28°C e a Figura 14 e Figura 15 a representação gráfica desses valores. Nesta

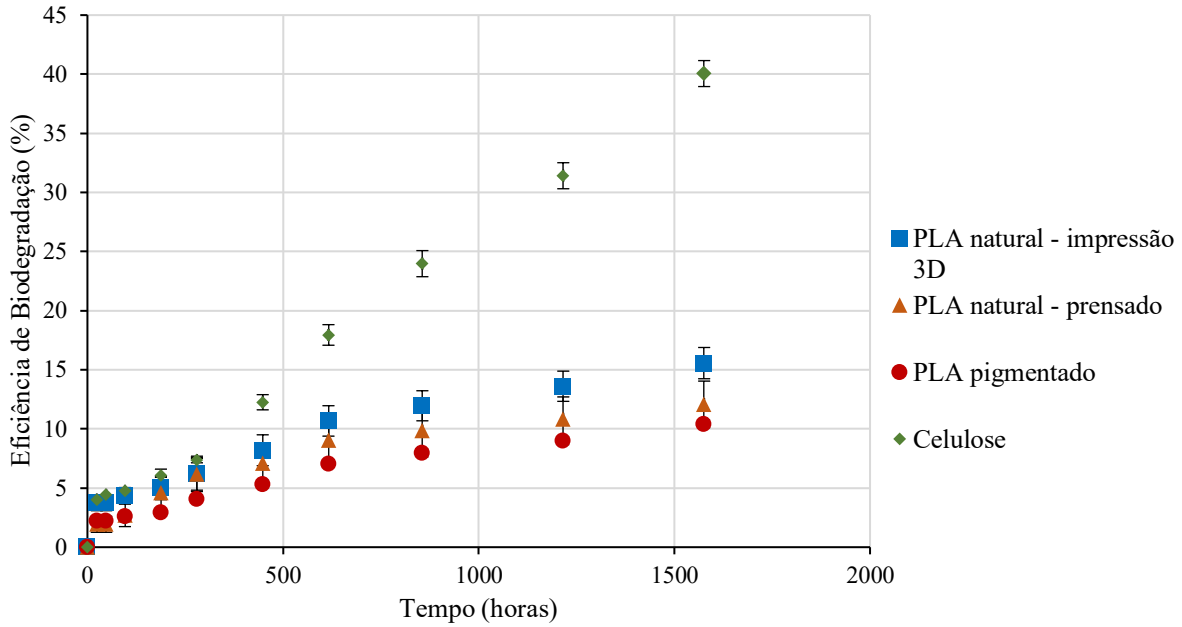
temperatura foi incluída a biodegradação do PLA (natural) obtido por prensagem, para determinar se há alguma influência do processo de obtenção das placas utilizadas nos ensaios.

Tabela 7 - Eficiência de biodegradação e CO2 liberado para a temperatura de 28°C

	Celulose		PLA natural		PLA pigmentado		PLA natural prensado	
Tempo (horas)	EBD % (média)	CO_2 liberado (mg)	EBD % (média)	CO_2 liberado (mg)	EBD % (média)	CO_2 liberado (mg)	EBD % (média)	CO2 liberado (mg)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24	4,02	11,00	3,76	9,17	2,25	5,50	1,94	4,22
48	4,42	12,10	3,76	9,17	2,25	5,50	1,94	4,22
96	4,76	13,02	4,36	10,63	2,63	6,42	2,70	5,87
188	6,10	16,68	4,96	12,10	2,93	7,15	4,62	10,08
280	7,37	20,17	6,17	15,03	4,05	9,90	6,20	13,57
448	12,26	33,55	8,20	19,98	5,32	13,02	7,12	15,58
616	17,95	49,13	10,68	26,03	7,05	17,23	9,03	19,80
856	23,98	65,63	11,96	29,15	7,95	19,43	9,86	21,63
1216	31,42	85,98	13,61	33,18	9,00	22,00	10,86	23,83
1576	40,06	109,63	15,57	37,95	10,42	25,48	12,11	26,58

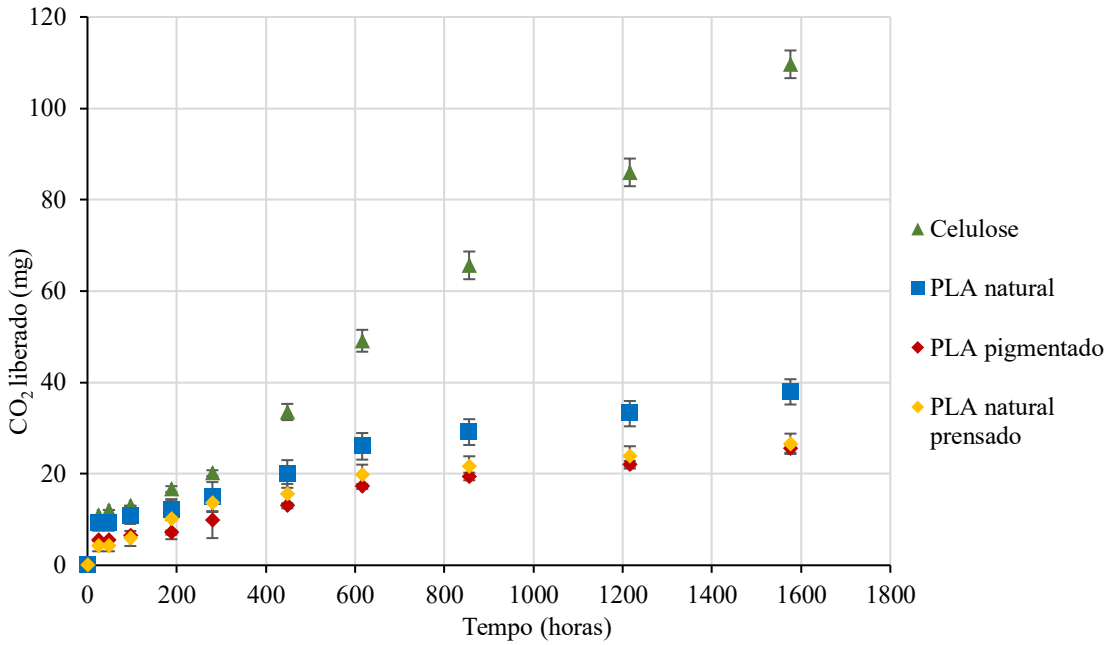
Fonte: Autor

Figura 14 - Eficiência de biodegradação para a temperatura de 28°C



Fonte: Autor

Figura 15 - Quantidade em massa de CO2 liberado na temperatura de 28°C



Fonte: Autor

Comparando o PLA natural e o pigmentado, ambos obtidos por impressão 3D, nota-se uma diferença numérica em relação a quantidade, em massa, de CO2 liberado: 37,95 mg e 25,48 mg, respectivamente. Nota-se também uma diferença numérica, porém inferior, entre as eficiências de biodegradação desses dois materiais, 15,57% (PLA natural) e 10,42% (PLA pigmentado).

A análise de ANOVA da biodegradação em relação a presença ou não de pigmentação, apresentada na Tabela 8, confirma a diferença significativa entre a amostra de PLA natural e a pigmentada para a temperatura de 28°C (valor-p < 0,05). A influência do tempo de degradação também é significativa. Este resultado indica que o PLA natural teve uma maior metabolização das suas cadeias pelos microrganismos e isso pode estar relacionado a ausência de pigmentação. A pigmentação pode estar, portanto, atrasando ou diminuindo a degradação do PLA.

Tabela 8 - Análise de variância para a temperatura de 28°C

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Pigmentação	127,808	1	127,808	198,623	4,2E-17	4,08475
Tempo (biodegradação)	742,077	9	82,453	128,137	1,3E-26	2,12403
Interações	24,4509	9	2,71676	4,22203	0,00068	2,12403
Dentro	25,7389	40	0,64347			
Total	920,075	59				

Fonte: Autor

Legenda: SQ: Soma de quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média quadrática; F: Razão entre duas variâncias; Valor-P: Probabilidade de significância; F-crítico: Razão crítica entre duas variâncias.

Observa-se também, que existe uma pequena diferença entre os valores de eficiência de biodegradação para a amostra de PLA natural obtida por impressão 3D e a amostra de PLA natural obtida por prensagem, 15,57% e 12,11%, respectivamente. A análise de ANOVA da biodegradação em relação ao processo de obtenção das amostras, apresentada na Tabela 9, confirma a diferença significativa entre a amostra de PLA natural obtida por impressão 3D e a obtida por prensagem para a temperatura de 28°C (valor-p < 0,05).

Tabela 9 - Análise de variância para o processo de obtenção das amostras para a temperatura de 28°C

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Processo obtenção	41,6667	1	41,6667	24,4534	1,4E-05	4,08475
Tempo (biodegradação)	887,453	9	98,6059	57,8701	4E-20	2,12403
Interações	14,4559	9	1,60621	0,94266	0,50005	2,12403
Dentro	68,1567	40	1,70392			
Total	1011,73	59				

Fonte: Autor

Legenda: SQ: Soma de quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média quadrática; F: Razão entre duas variâncias; Valor-P: Probabilidade de significância; F-crítico: Razão crítica entre duas variâncias.

De acordo com os estudos feitos por Alaimo et al. (2017) e Rodriguez et al. (2000), as peças fabricadas por meio de impressão 3D, apresentam uma mesoestrutura formada por uma densidade de vazios e pela existência de ligações entre os filamentos depositados, tanto dentro das camadas como entre elas. A presença dos espaços vazios no interior das peças, ocorre pela forma oblonga (largura maior que a altura) dos filamentos. E o tamanho e a forma desses vazios, são fatores que influenciam na anisotropia e na resistência mecânica das peças. Assim, apesar

da amostra obtida por impressão 3D apresentar um preenchimento de 100%, devido a forma do filamento, é possível que a amostra ainda contenha micro vazios ou poros, que por sua vez além de facilitarem a difusão da água para o interior da amostra, já possuem o principal componente da biodegradação biótica aeróbia que é o O2, o que consequentemente acelera tanto o processo de hidrólise como o de biodegradação.

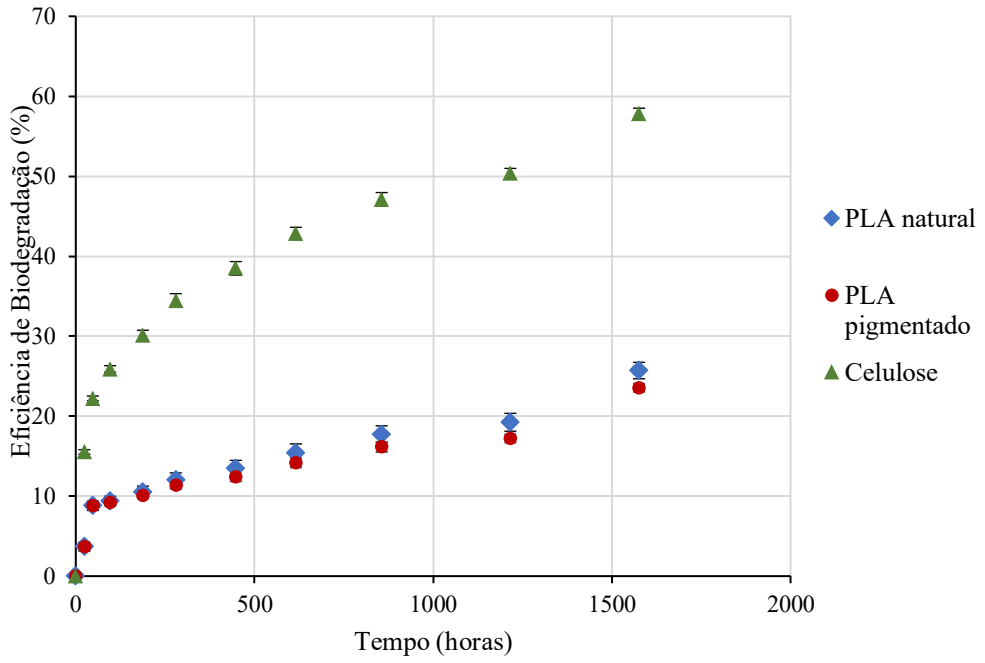
A Tabela 10, apresenta os valores de eficiência de biodegradação e CO2 liberado, ambos em função do tempo, para a temperatura de 35°C e a Figura 16 e Figura 17 a representação gráfica desses valores. Assim como na temperatura de 28°C, esse ensaio foi realizado até o 66º dia.

Tabela 10 - Eficiência de biodegradação e CO2 liberado para a temperatura de 35°C

	Celulose		PLA natural		PLA pigmentado	
Tempo (horas)	EBD % (média)	CO_2 liberado (mg)	EBD % (média)	CO_2 liberado (mg)	EBD % (média)	CO_2 liberado (mg)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24	15,53	42,53	3,68	8,98	3,70	8,98
48	22,22	60,87	8,79	21,45	8,83	21,45
96	25,90	70,95	9,40	22,92	9,21	22,37
188	30,12	82,50	10,52	25,67	10,11	24,57
280	34,47	94,42	12,03	29,33	11,40	27,68
448	38,49	105,42	13,45	32,82	12,45	30,25
616	42,84	117,33	15,41	37,58	14,19	34,47
856	47,12	129,07	17,74	43,27	16,15	39,23
1216	50,33	137,87	19,24	46,93	17,21	41,80
1576	57,83	158,40	25,70	62,70	23,55	57,20

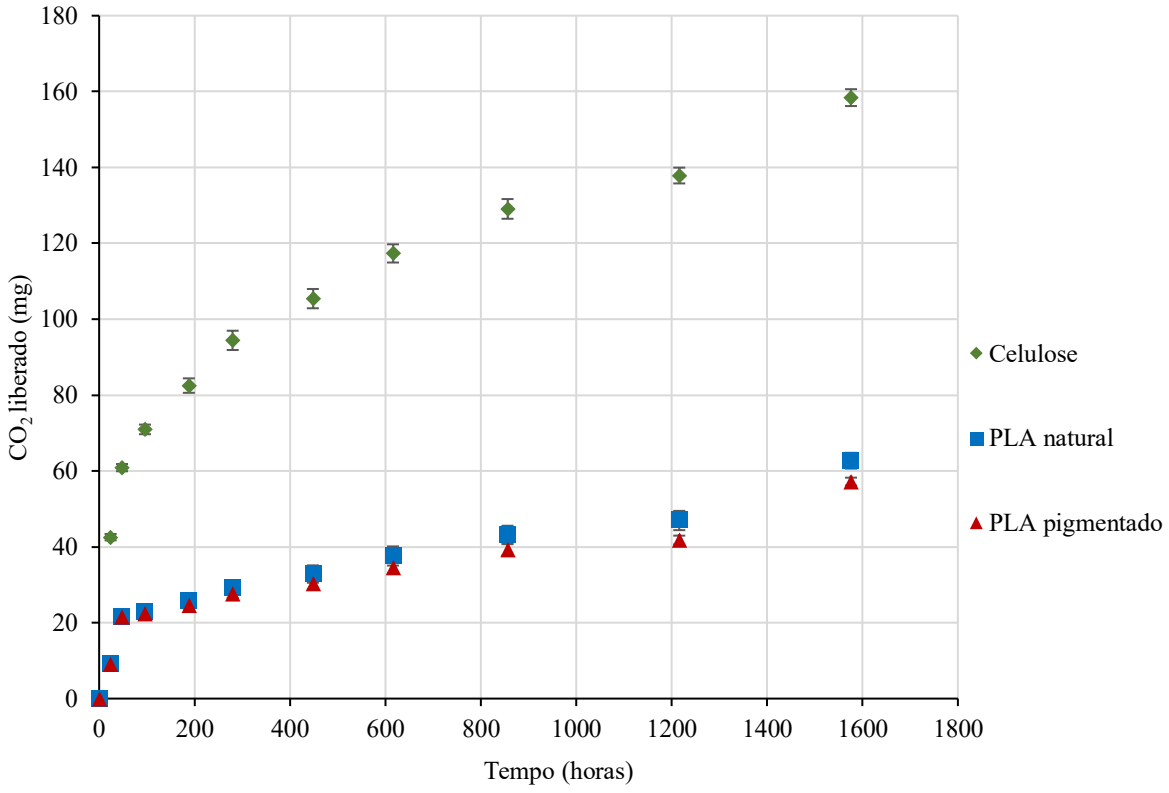
Fonte: Autor

Figura 16 - Eficiência de biodegradação para a temperatura de 35°C



Fonte: Autor

Figura 17 - Quantidade em massa de CO_2 liberado na temperatura de 35°C



Fonte: Autor

Para a temperatura de 35°C, o valor numérico da eficiência de biodegradação para o PLA natural (25,7%) é ligeiramente maior que o do PLA pigmentado (23,6%). A análise de ANOVA da biodegradação em relação a presença ou não de pigmentação, apresentada na Tabela 11, confirma a diferença significativa entre a amostra de PLA natural e a pigmentada para a temperatura de 35°C (valor-p < 0,05). A influência do tempo de degradação também é significativa. O que, novamente, pode indicar que o PLA natural apresentou uma maior metabolização das suas cadeias pelos microrganismos, e que provavelmente a pigmentação pode estar atrasando ou diminuindo a degradação do PLA.

Tabela 11 - Análise de variância para a temperatura de 35°C

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Pigmentação	12,65	1	12,65	24,8329	1,2E-05	4,08475
Tempo (biodegradação)	1846,25	9	205,139	402,703	2,5E-36	2,12403
Interações	8,96987	9	0,99665	1,9565	0,07112	2,12403
Dentro	20,3763	40	0,50941			
Total	1888,25	59				

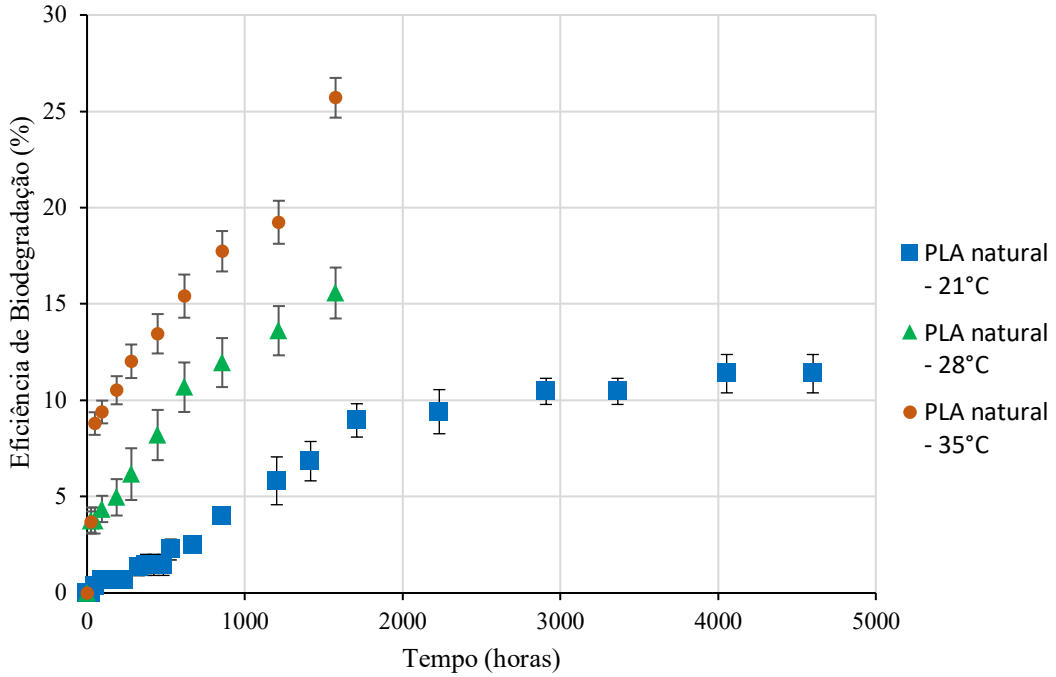
Fonte: Autor

Legenda: SQ: Soma de quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média quadrática; F: Razão entre duas variâncias; Valor-P: Probabilidade de significância; F-crítico: Razão crítica entre duas variâncias.

4.1.1 Análise da influência da temperatura na biodegradação do PLA

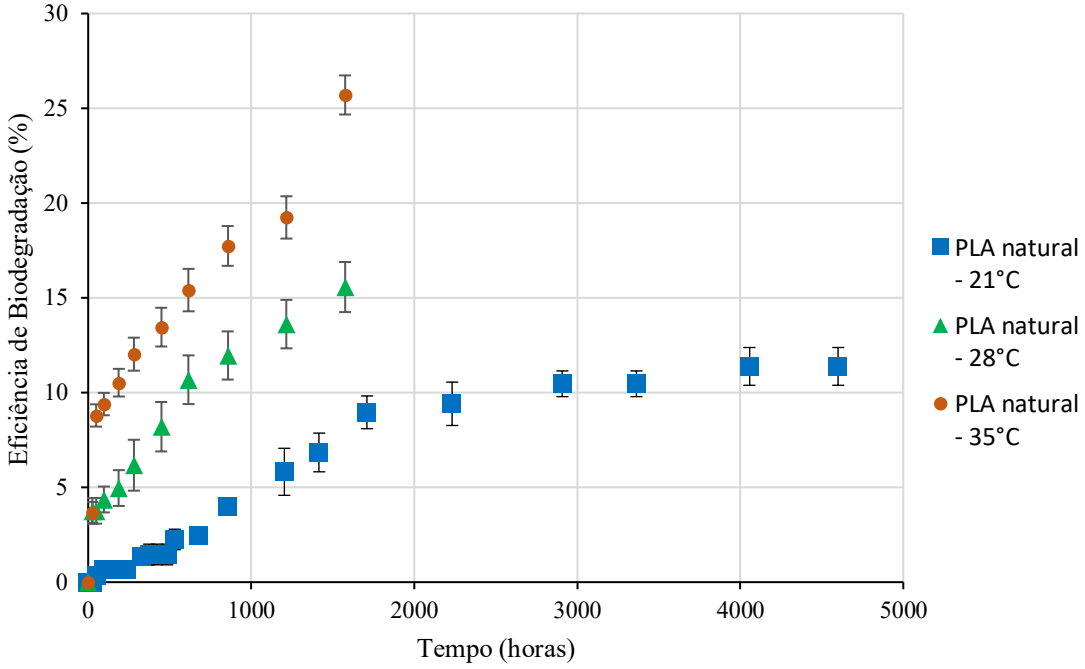
A Figura 18 e Figura 19 apresentam a curva de eficiência de biodegradação e o desvio padrão nas três temperaturas para o PLA natural e pigmentado impresso em 3D, respectivamente.

Figura 18 - Eficiência de biodegradação para o PLA natural nas três temperaturas



Fonte: Autor

Figura 19 - Eficiência de biodegradação para o PLA pigmentado nas três temperaturas



Fonte: Autor

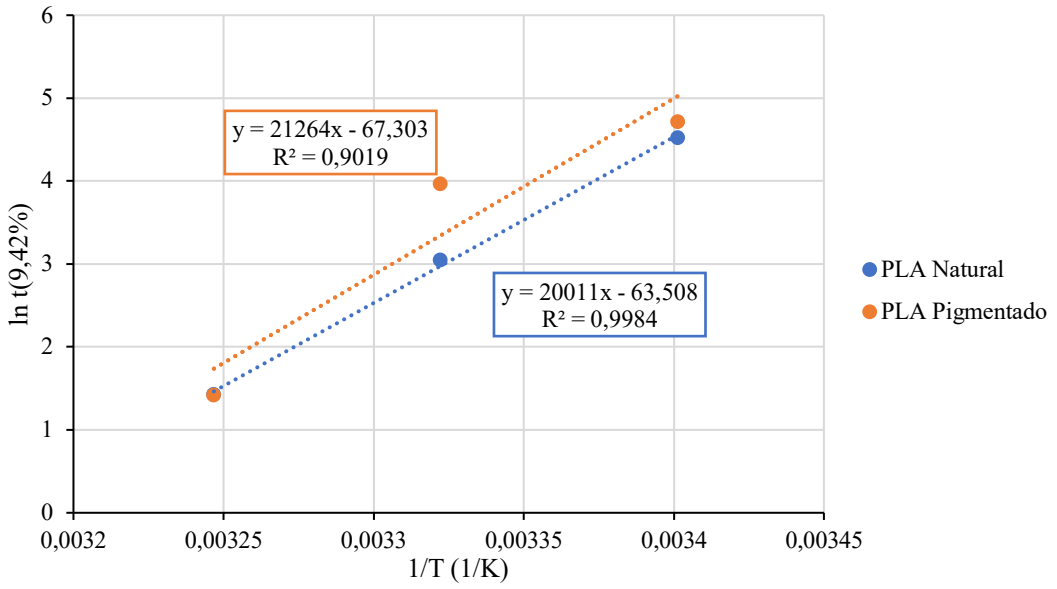
A partir dos resultados apresentados nas figuras anteriores, nota-se que, independentemente da presença de pigmentação na amostra, a eficiência da biodegradação aumenta com o aumento da temperatura do ensaio.

Como visto anteriormente, a hidrólise é a rota mais comum de degradação abiótica do PLA e ocorre em dois estágios, sendo o primeiro a penetração e difusão das moléculas de água da superfície para o interior do material. Além disso, foi visto também que a hidrólise é dependente de diversos fatores, sendo a temperatura, a presença de partículas (pigmentação) e o PH, alguns dos principais (WATAI et al. 2020; STLOUKLAL et al. 2015). Nos estudos apresentados por Simmons e Kontopoulou (2018), foi constatado que a degradação hidrolítica atinge o centro da amostra com mais facilidade, quando ocorre em temperaturas acima ou iguais a temperatura de transição vítrea (Tg) do PLA, 60°C. Algo semelhante foi descrito por Fukushima et al. (2011) em relação a absorção de água, a qual é superior em temperaturas mais elevadas. A partir dessas observações e dos resultados apresentados na Figura 18 e Figura 19, nota-se que, independentemente da presença de pigmentação, a biodegradação foi facilitada na temperatura mais elevada de ensaio (35°C). O aumento da temperatura deve ter facilitado a difusão de moléculas de água para o interior do material, acelerado a taxa de reação de hidrólise do PLA e a metabolização dos produtos desta reação por parte dos microrganismos, gerando valores superiores de eficiência de biodegradação e produção de CO_2.

4.1.2 Análise da influência da presença de pigmentação na biodegradação do PLA

De posse dos dados obtidos nos ensaios de biodegradação nas temperaturas de 21ºC, 28ºC e 35ºC, construiu-se curvas segundo o modelo de Arrhenius (logaritmo do tempo de perda de massa (ln (t9,42%)) em função de 1/T (onde T é a temperatura em Kelvin)) e obteve-se a equação da reta que descreve o comportamento da eficiência da biodegradação em função do tempo para o PLA natural e o PLA pigmentado. Foi escolhido o valor de 9,42% de eficiência de biodegradação pois este foi o valor máximo obtido pelo PLA pigmentado a 21ºC. A Figura 20 apresenta as curvas de logaritmo do tempo para 9,42% de eficiência de biodegradação (ln (t9,42%)) em função de 1/T e as equações das retas obtidas que descrevem o comportamento do PLA natural e do PLA pigmentado.

Figura 20 - Curvas de logaritmo do tempo em função de 1/T e as equações das retas para o PLA natural para o PLA pigmentado



Fonte: Autor

A partir das equações obtidas foi possível calcular a energia de ativação da biodegradação do PLA natural e do PLA pigmentado. Os resultados encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Energia de ativação da biodegradação do PLA natural e do PLA pigmentado

Material	Energia de ativação da biodegradação (J/mol)
PLA natural	166.371,45
PLA pigmentado	176.788,90

Fonte: Autor

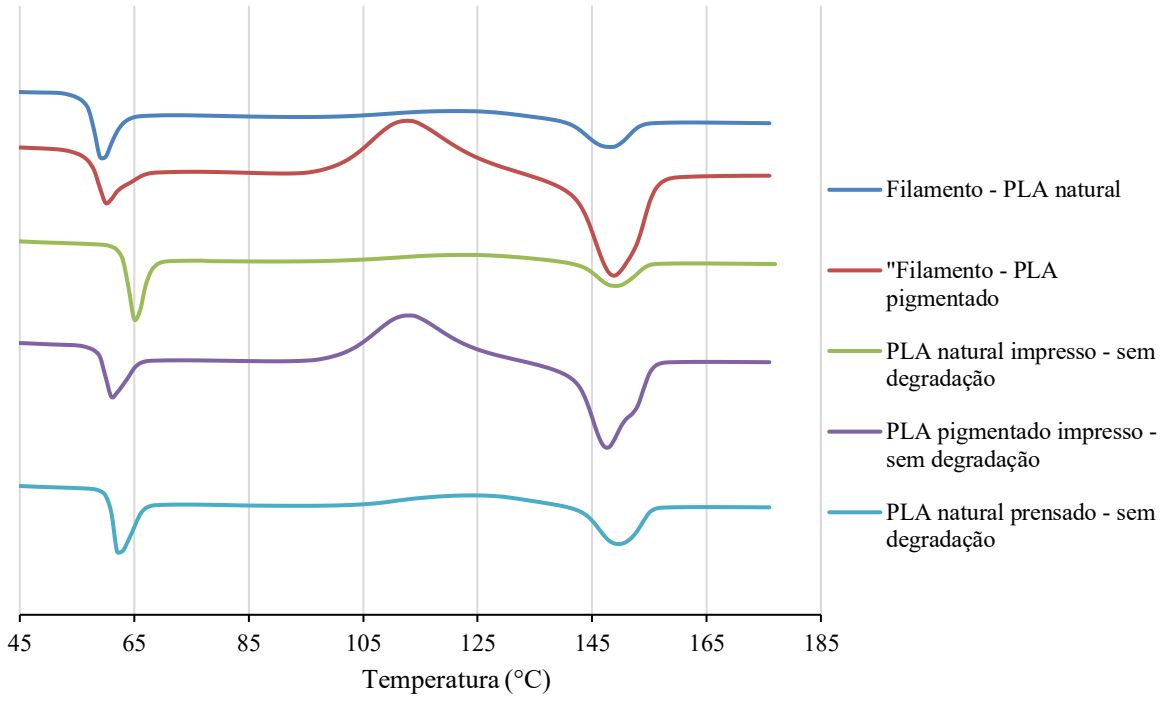
Observa-se que a energia de ativação do PLA natural (166.371,45 J/mol) é menor que a do PLA pigmentado (176.788,90 J/mol), indicando que o primeiro apresenta uma biodegradação mais acelerada em comparação ao PLA pigmentado.

4.2 ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas nos filamentos e nas amostras impressas e prensadas antes e após o ensaio de biodegradação (degradação biótica). Nas amostras impressas e prensadas foram realizados ensaios no centro e na superfície das placas em duplicata.

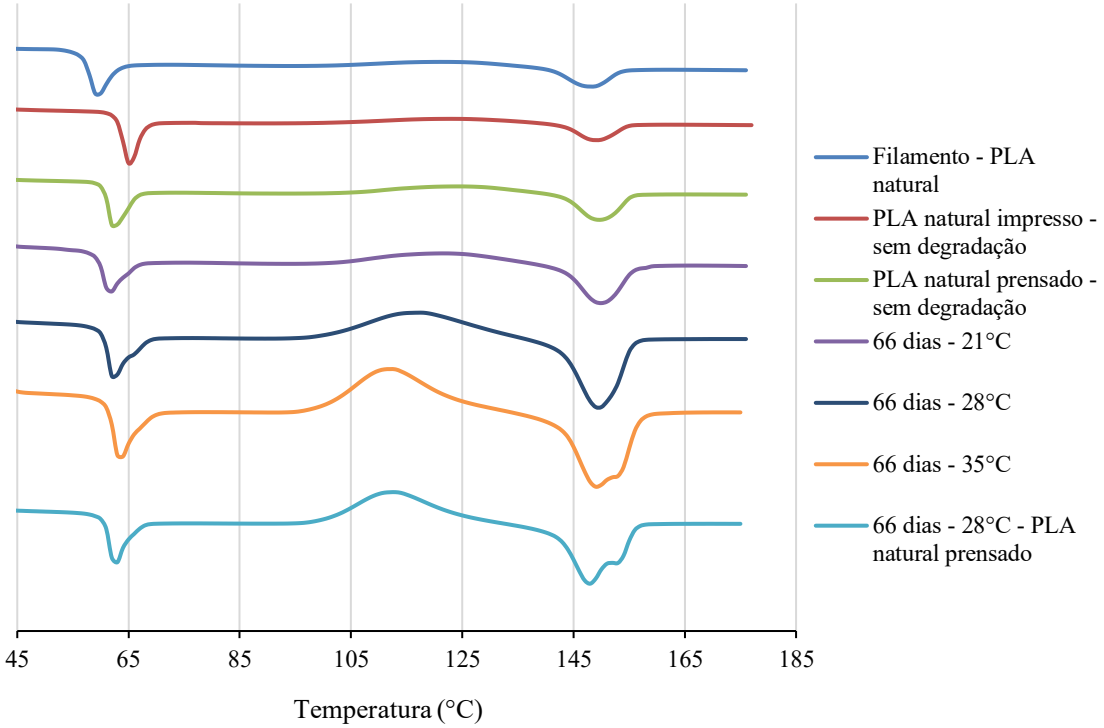
A Figura 21 apresenta as curvas de DSC dos filamentos e das amostras iniciais (centro) de PLA natural e PLA pigmentado, obtidas por impressão 3D e por prensagem antes dos ensaios de biodegradação. As Figura 22 e Figura 23 apresentam as curvas de DSC das amostras (centro) de PLA natural e PLA pigmentado, respectivamente, obtidas por impressão 3D e prensagem antes e após os ensaios de biodegradação, nas temperaturas de 21, 28ºC e 35ºC, considerando tempo de ensaio de 66 dias.

Figura 21 - Curvas de DSC para os filamentos de PLA natural e PLA pigmentado e as amostras iniciais impressas e prensadas (centro)



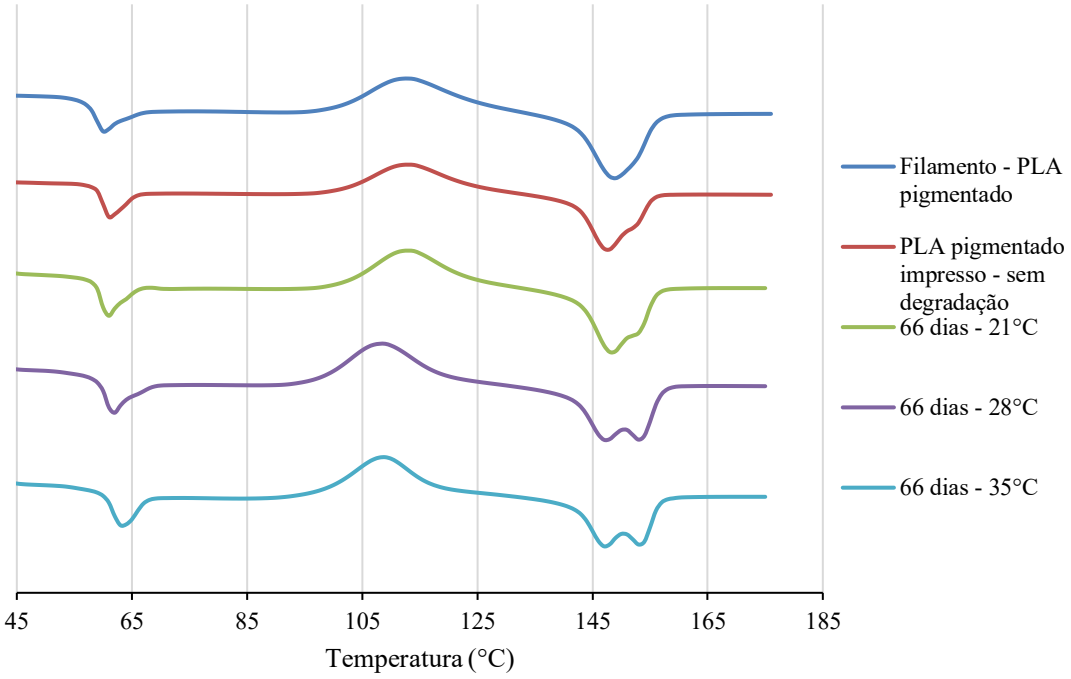
Fonte: Autor

Figura 22 - Curvas de DSC para o PLA natural impresso por 3D e prensado antes e após o ensaio de biodegradação



Fonte: Autor

Figura 23 - Curvas de DSC para o PLA pigmentado impresso por 3D



Fonte: Autor

As curvas apresentaram 3 eventos térmicos do PLA: a temperatura de transição vítrea (Tg) do PLA por volta dos 60 ºC, a temperatura de cristalização a frio (Tc) por volta dos 110ºC e uma temperatura de fusão (Tm) por volta dos 150 ºC.

A Tabela 13 apresenta um compilado dos resultados dos ensaios de DSC dos filamentos, e das amostras de PLA natural e PLA pigmentado (centro e superfície), obtidas por impressão 3D e por prensagem antes e após a biodegradação nas temperaturas de 21°C, 28°C e 35°C para o tempo de biodegradação de 66 dias. A porcentagem de cristalinidade do PLA foi obtida utilizando-se a Equação 8 apresentada no Capítulo 3.

Tabela 13 - Dados da análise de DSC

	Temperatura de degradação (°C)	Tempo (dias)		Tg (ºC)	Tc (ºC)	Tm (ºC)	% de cristalinidade
PLA natural filamento	-	-		58,7	27,0	148,5	4,0
PLA pigmentado filamento	-	-	-	58,8	113,1	148,8	3,8
PLA natural impresso 3D	-	0	superfície	62,0	122,3	149,4	3,7
			centro	62,6	121,5	148,9	3,5
	21	66	superfície	60,2	123,3	149,8	3,0
			centro	60,9	122,0	150,3	3,8
	28	66	superfície	61,8	113,8	149,7	4,2
			centro	61,6	113,8	149,9	4,1
	35	66	superfície	61,7	110,0	147,3	4,0
			centro	61,9	111,6	149,1	4,8
PLA natural prensado	-	0	superfície	61,5	123,5	149,5	5,1
			centro	61,3	122,8	149,5	6,0
	28	66	superfície	61,3	118,0	148,2	4,6
			centro	61,5	118,3	148,4	4,4
PLA pigmentado impresso 3D	-	0	superfície	59,5	113,4	148,1	5,7
			centro	59,4	113,0	147,6	6,2
	21	66	superfície	60,1	114,0	148,6	4,5
			centro	59,9	113,7	148,4	4,7
	28	66	superfície	60,6	109,1	147,1/153,0	5
			centro	60,9	108,6	147,4/153,1	3,9
	35	66	superfície	61,7	107,8	147,0/153,4	8,4
			centro	61,7	107,6	147,6/153,2	7,6

Fonte: Autor

Legenda: Tg: Temperatura de transição vítrea; Tc: Temperatura de cristalização; Tm: Temperatura de fusão; %cristalinidade: Grau de cristalinidade, calculado a partir da Equação 8.

As diferenças entre os valores das amostras do centro e da superfície não foram significativas, muito provavelmente pela pequena espessura da amostra. A partir da Figura 21 e dos valores apresentados na Tabela 13, observa-se um comportamento semelhante entre os filamentos de PLA (natural e pigmentado) em relação à temperatura de transição vítrea (Tg), 58,7°C e 58,8°C, e a temperatura de fusão (Tm), 148,5 °C e 148,8°C, respectivamente. Os valores obtidos para os filamentos de PLA e amostras iniciais estão próximos aos relatados por Santana et al. (2016) e Song et al. (2017).

No caso da temperatura de cristalização a frio (Tc), percebe-se uma diferença de 14,6°C entre o filamento de PLA natural (127,7°C) e pigmentado (113,1°C). O filamento de PLA natural e as amostras de PLA natural impressa e prensada não apresentam um pico de cristalização a frio pronunciado quando comparado com as amostras de PLA pigmentado. No entanto, as amostras de PLA pigmentado não apresentaram aumento significativo na porcentagem de cristalinidade em relação ao PLA natural. Tanto os filamentos quanto as amostras impressas e prensadas apresentaram uma baixa cristalinidade.

De acordo com a Figura 22 e a Tabela 13, observa-se que as amostras de PLA natural obtidas por impressão 3D não apresentaram variações significativas nos valores de Tg, de Tm e na porcentagem de cristalinidade após 66 dias de ensaio de biodegradação nas 3 temperaturas estudadas. No entanto, o pico relativo à Tc tornou-se mais pronunciado nas curvas de DSC e apresentou um decréscimo em seus valores com o aumento da temperatura de ensaio. Como abordado anteriormente, a curva de DSC do filamento de PLA natural não apresentou o pico de cristalização a frio pronunciado. Comportamento similar ocorreu tanto para as amostras impressas em 3D quanto para as prensadas antes dos ensaios de biodegradação e para amostras de PLA natural impressa por 3D submetidas a ensaios de biodegradação a 21°C por 66 dias. Porém, para as amostras de PLA natural impressas por 3D submetidas aos ensaios nas temperaturas de 28°C e 35°C, observou-se um pico evidente e um decréscimo dos valores com o aumento da temperatura de ensaio. Comportamento similar pode ser observado na amostra de PLA natural obtida por prensagem e submetida ao ensaio de biodegradação a 28°C. Neste caso, o decréscimo da Tc foi menos significativo que o observado na amostra obtida por impressão 3D nas mesmas condições de ensaio.

Provavelmente o decréscimo da Tc esteja relacionada à diminuição da massa molar das cadeias do PLA, resultado da hidrólise e da metabolização dos produtos da hidrólise pelos microrganismos (biodegradação) (GORASSI E PANTANI, 2013; (BARBANTI; ZAVAGLIA; DUEK, 2005). Este comportamento corrobora os resultados de eficiência da biodegradação que apresentam valores maiores com o aumento da temperatura. No entanto, não foram observadas

variações significativas nos valores de porcentagem de cristalinidade das amostras de PLA natural obtidas por impressão 3D e prensagem. Este comportamento pode estar relacionado às temperaturas dos ensaios que foram realizados abaixo da Tg do PLA.

A partir da Figura 23 e a Tabela 13, observa-se que, da mesma forma que para o PLA natural, as amostras de PLA pigmentado obtidas por impressão 3D biodegradadas não apresentaram variações significativas nos valores de Tg nos ensaios após 66 dias.

O PLA pigmentado também apresenta cristalização a frio, mas diferente do PLA natural, o pico apresenta-se bem pronunciado desde o filamento. Observa-se também que para as temperaturas de ensaio de 28°C e 35°C, tem-se um decréscimo no valor da temperatura de cristalização. Conforme descrito anteriormente, este comportamento deve estar relacionado com a diminuição da massa molar do PLA devido à hidrólise e à metabolização dos produtos da hidrólise pelos microrganismos (biodegradação) (BARBANTI; ZAVAGLIA; DUEK, 2005).

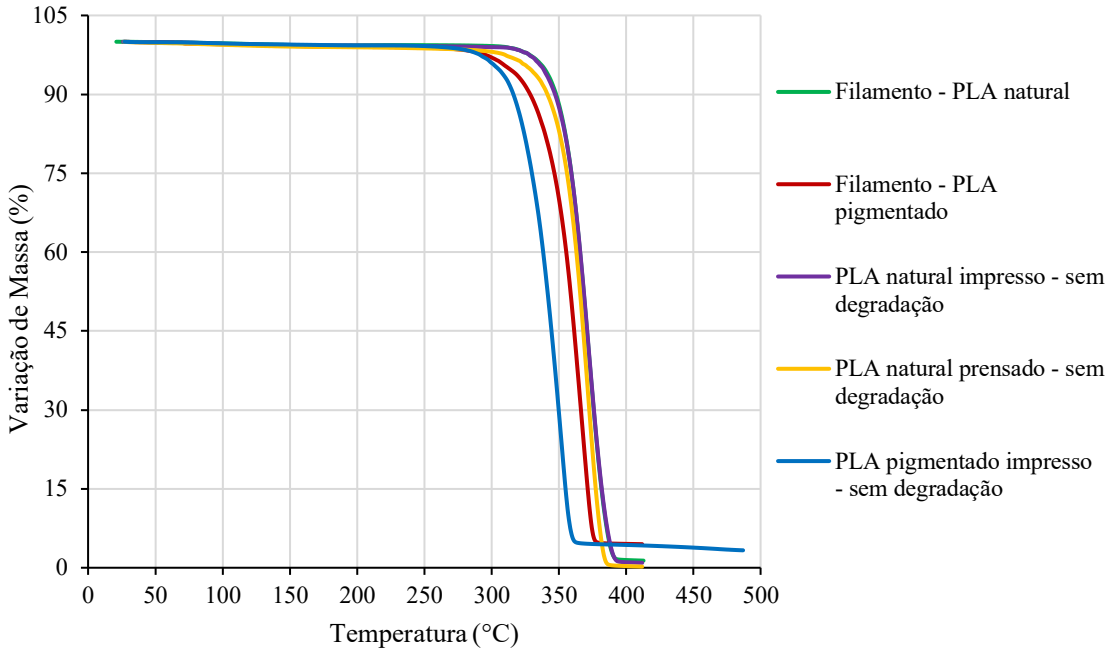
Nas amostras de PLA pigmentado, observa-se o aparecimento do duplo pico de fusão principalmente nos ensaios nas temperaturas de 28°C e 35°C. Na amostra ensaiada a 21°C e na amostra antes de ser submetida ao ensaio de biodegradação, o segundo pico aparece como um pequeno ombro. A presença do duplo pico de fusão, de acordo com a literatura (GORASSI; PANTANI, 2013; SAEIDLOU et al., 2012), pode indicar a presença de dois tipos de cristais. Kumar et al. (2010) e Jiang et al. (2006), sugerem que o primeiro pico de fusão esteja relacionado a fusão dos cristais menos compactados (fase α′), que são formados durante a cristalização a frio, por volta de 100°C a 120°C. O segundo pico de fusão está relacionado a fusão dos cristais mais estáveis (fase α) que possuem maior organização estrutural (empacotamento) e se fundem em temperaturas mais elevadas. Nos estudos de Jiang et al. (2006), a adição de PBAT induz a formação de uma nova estrutura cristalina. No caso, provavelmente a adição de pigmento esteja trazendo o mesmo efeito observado durante a realização do ensaio. Somente a amostra de PLA pigmentado submetido ao ensaio de biodegradação a 35°C apresentou um pequeno aumento na porcentagem de cristalinidade.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas nos filamentos e nas amostras impressas e prensadas antes e após o ensaio de biodegradação. Figura 24 apresenta as curvas de TGA dos filamentos e das amostras iniciais de PLA natural e PLA pigmentado, obtidas por impressão 3D e por prensagem antes dos ensaios de biodegradação. A Figura 25 e Figura 26

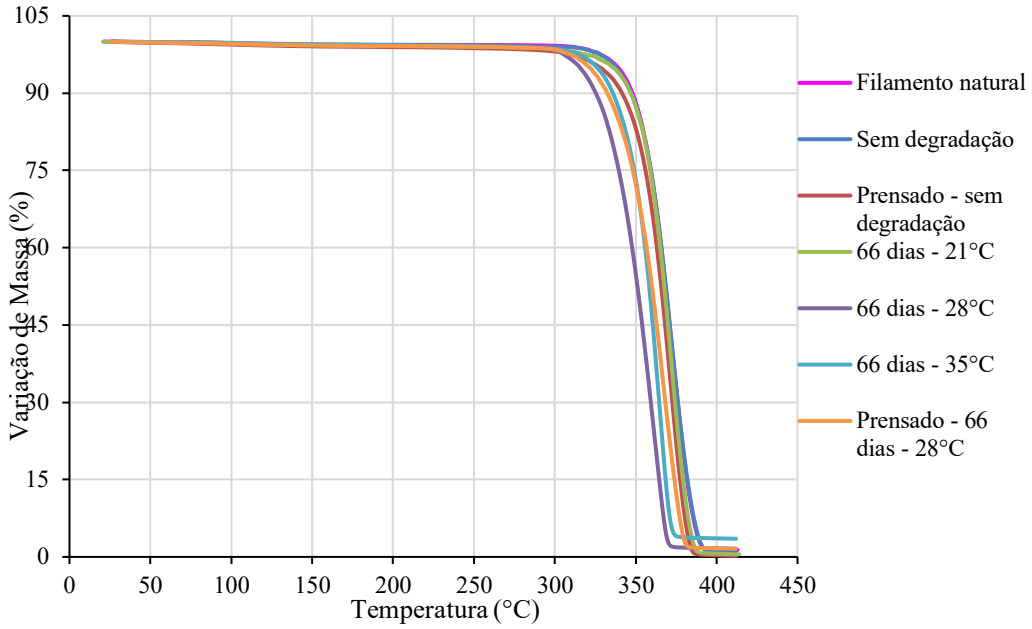
apresentam as curvas de TGA das amostras de PLA natural e PLA pigmentado, respectivamente, obtidas por impressão 3D e prensagem antes e após os ensaios de biodegradação, nas temperaturas de 21, 28ºC e 35ºC, considerando tempo de ensaio de 66 dias.

Figura 24 - Curvas de TGA para os filamentos de PLA (natural e pigmentado) e as amostras iniciais impressas e prensadas



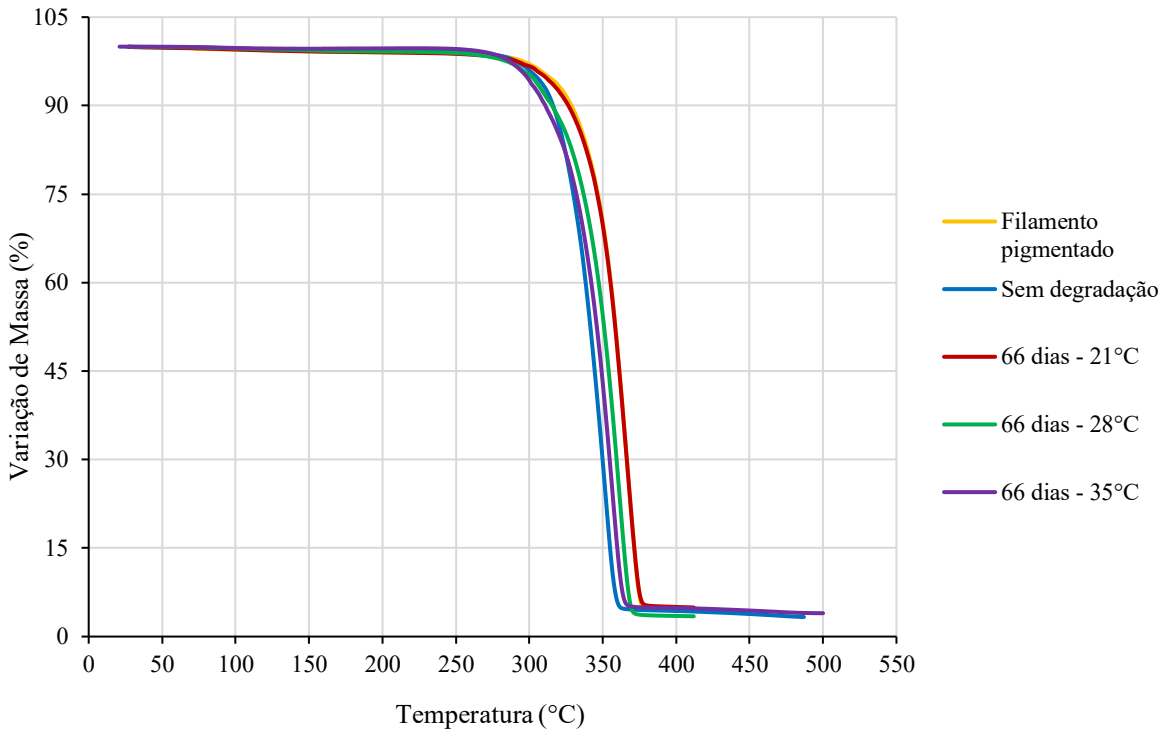
Fonte: Autor

Figura 25 - Curvas de TGA para o PLA natural impresso por 3D e prensado



Fonte: Autor

Figura 26 - Curvas de TGA para o PLA pigmentado impresso por 3D



Fonte: Autor

A Tabela 14 apresenta um compilado dos resultados obtidos na análise termogravimétrica (TGA) antes e após a biodegradação nas temperaturas de 21°C, 28°C e 35°C para o tempo de biodegradação de 66 dias. Vale ressaltar que os dados foram retirados das curvas de DTG (derivada da curva de TGA).

Tabela 14 - Dados da análise de TGA

	Temperatura de degradação (°C)	Tempo (dias)	Temperatura de início da decomposição (ºC)	Temperatura de decomposição máxima (ºC)	% de resíduo
PLA natural filamento	-	-	343,5	372,10	1,40
PLA pigmentado filamento	-	-	337,0	366,5	4,5
PLA natural impresso 3D	-	0	344,2	372,3	1,0
	21	66	346,1	373,2	1,1
	28	66	344,6	372,1	1,3
	35	66	342,7	370,8	1,4
PLA natural prensado	-	0	344,1	364,2	1,5
	28	66	343,6	371,2	1,2
PLA pigmentado impresso 3D	-	0	338,0	367,2	4,3
	21	66	336,4	366,2	4,8
	28	66	329,0	360,8	3,5
	35	66	322,7	355,8	4,8

Fonte: Autor.

A partir da Tabela 14, é possível notar que o valor da temperatura de início da degradação para o PLA natural impresso e prensado é semelhante, 344,2°C e 344,1°C, respectivamente. Dessa forma, pode-se dizer que a forma de obtenção das amostras não influenciou na temperatura em que se inicia a degradação das mesmas. Além disso, o valor encontrado para o início da degradação do filamento de PLA, 343,5°C, está de acordo com o valor observado por SHIH e HUANG et al. (2011) e CARRASCO et al. (2010), 342,2°C e 337,5°C.

Assim como observado por Santana et al. (2016), o PLA natural (filamento e impresso) degrada a uma temperatura em torno de 2 a 6 graus acima do PLA pigmentado. Essa diferença também pode ser observada pela curva de TGA, conforme Figura 24. Provavelmente, o pigmento atue acelerando a degradação do PLA ou o filamento de PLA pigmentado já apresentava uma menor massa molar, corroborando os resultados de DSC onde o PLA pigmentado apresentou um pico de cristalização a frio mais evidente desde o filamento.

Para as amostras de PLA natural, a porcentagem de resíduo ao final da degradação varia de 1,0 a 1,5%. Já para as amostras de PLA pigmentado, essa porcentagem fica entre 4,3% e 4,5%. Provavelmente a concentração de carga inorgânica presente no PLA pigmentado é de 3% em massa. A amostra de PLA natural impressa degradada a 28°C apresentou comportamento semelhante à amostra de PLA prensada degradada a 28°C. Estas possuem valores semelhantes de temperatura de início de degradação, 344,6°C e 343,6°C, de temperatura máxima de decomposição, 372,1°C e 371,2°C e valores próximos de porcentagem de resíduo, 1,3% e 1,2%, respectivamente. O que vai de encontro com o que foi observado anteriormente, que a forma de obtenção das amostras não influenciou nas temperaturas de degradação e na porcentagem de resíduo.

A partir da Tabela 14 e a Figura 25, é possível perceber um decréscimo na temperatura de início de decomposição com o aumento da temperatura para as amostras de PLA pigmentado, indicando que o aumento da temperatura facilitou a difusão de moléculas de água, acelerando o processo de hidrólise, diminuindo a massa molar. O decréscimo da temperatura de decomposição não foi observado no PLA natural. Este comportamento corrobora os resultados de DSC que mostram que as amostras de PLA pigmentado foram mais sensíveis ao processo de degradação por hidrólise.

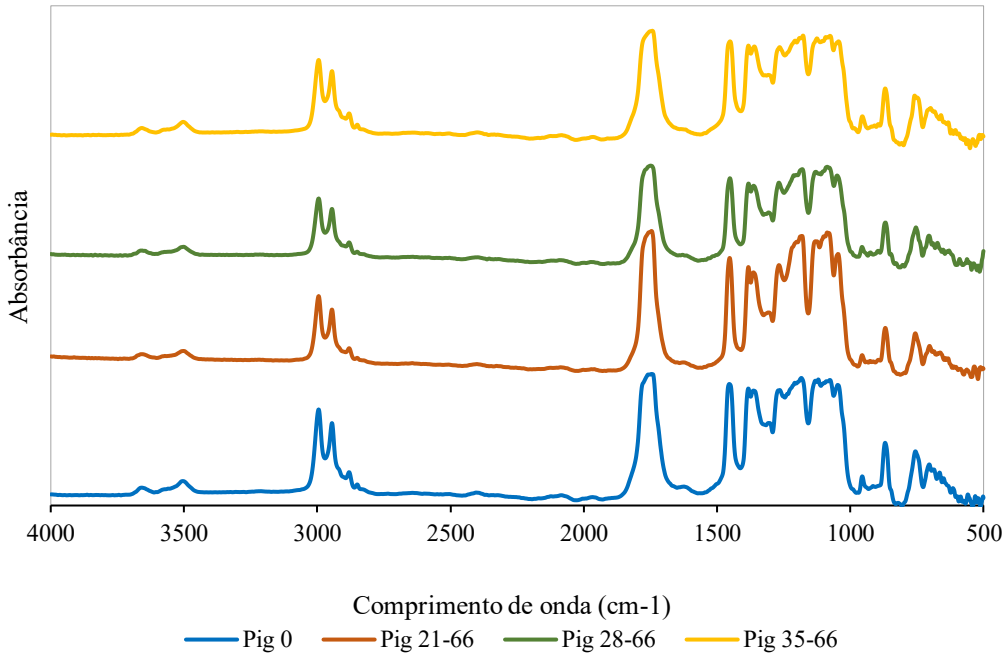
De acordo com a literatura, a hidrólise do PLA e, consequentemente, a sua biodegradação, pode ser afetada pela incorporação de nanopartículas, dependendo da natureza e da dispersão da carga, da porcentagem de cristalinidade da matriz PLA e da temperatura de degradação (ARMENTANO et al., 2003; FUKUSHIMA et al., 2011) No entanto, os ensaios de evolução de CO_2 não corroboram o comportamento observado, pois indicaram uma menor eficiência na biodegradação do PLA pigmentado. Provavelmente, o PLA pigmentado seja mais sensível à hidrólise, mas o pigmento apresenta algum modificador em sua composição que esteja atuando como antimicrobiano e retardando a ação dos microrganismos. Como visto por Souza et al (2014), a adição de argilas organofílicas também dificultou o processo de atividade microbiana. Os modificadores orgânicos presentes na Cloisite 30B, são mais hidrofílicos (devido à presença de duas hidroxilas em sua estrutura química), fazendo com que ela tenha

mais biodisponibilidade e consequentemente maior potencial de provocar um efeito antimicrobiano. Esse efeito antimicrobiano tem os seguintes processos: adsorção na superfície celular microbiana, difusão através da parede celular, rompimento da membrana citoplasmática e liberação dos constituintes citoplasmáticos e posterior morte celular. Assim, o retardo na biodegradação de PLA com Closide30B pode estar relacionado a esse efeito antimicrobiano da argila utilizada. O pequeno aumento da cristalinidade observado no ensaio de biodegradação a 35°C também pode ter dificultado o processo de biodegradação.

4.4 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada a fim de verificar possíveis mudanças estruturais que ocorreram durante a degradação das amostras de PLA. A Figura 27 apresenta os espectrogramas de FTIR das amostras de PLA pigmentado antes e após a biodegradação, nas temperaturas de 21°C, 28°C e 35°C, considerando o tempo de ensaio de 66 dias.

Figura 27 - Espectrograma de FTIR das amostras de PLA pigmentado antes e após a biodegradação



Fonte: Autor

A partir dos espectrogramas é possível notar os principais picos característicos do PLA: 2995 cm-1 e 2994 cm-1 (estiramento C-H), 1759 cm-1 (estiramento C=O, carbonila), 1457 cm-1 e 1386 cm-1 (deformação axial C-H), 1186 cm-1 (estiramento C-O, grupo éster) e 890 cm-1 (estiramento C-C). Um comportamento semelhante foi observado nas amostras de PLA natural obtidas por meio de impressão 3D e prensagem.

Weng et al. (2013) relataram que amostras de PLA, que sofreram biodegradação em solo (enterradas a 20 cm da superfície), apresentaram um deslocamento do pico de 1749 cm-1 (estiramento C=O, carbonila) e um alargamento dos picos entre 3000 cm-1 e 4000 cm-1, relativos à formação de grupos hidroxila e carboxila devido a degradação. Por outro lado, Shanshan et al. (2017) não observaram um deslocamento do pico 1749 cm-1 e alargamento dos picos de 3000 cm-1 e 4000 cm-1, mas sim um decréscimo na intensidade do pico 1749 cm-1 em amostras de PLA degradadas em solo.

Como as análises de FTIR foram realizadas no modo de transmissão, utilizando filmes, a altura do pico não pode ser comparada diretamente por conta da variação de espessuras destes filmes. Assim, uma análise quantitativa da variação do pico 1749 cm-1 foi realizada considerando a área do pico de 890 cm-1 como referência, uma vez que este pico não sofre influência da degradação de acordo com Shanshan (2017).

A Tabela 15 apresenta a razão de absorbância entre as áreas dos picos de 1749 cm-1 e 890 cm-1 para todas as amostras analisadas. Pode-se observar que não houve mudanças significativas nas razões calculadas, confirmando não haver alterações no pico de 1749 cm-1. Provavelmente, as mudanças estruturais ocorridas durante os ensaios de biodegradação, não tenham sido possíveis de ser detectadas por meio do FTIR.

Tabela 15 - Dados da análise de FTIR

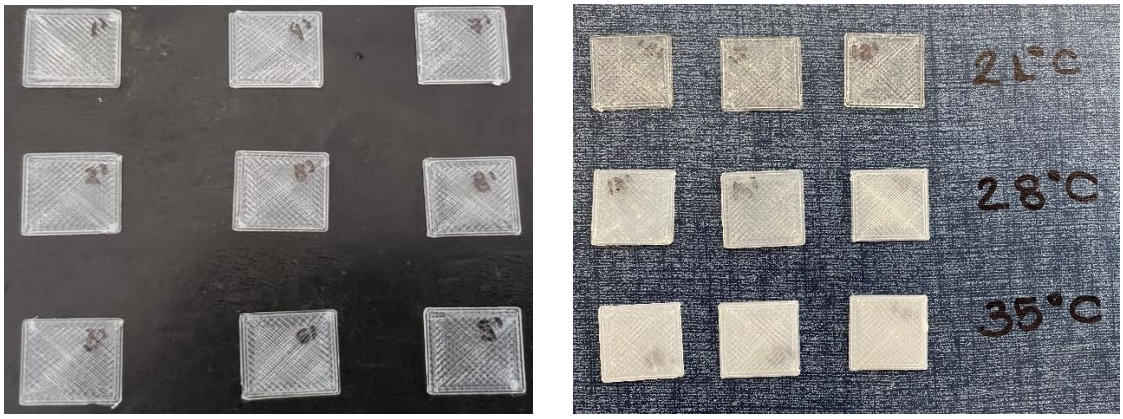
	Temperatura dedegradação (°C)	Tempo (dias)	área pico 1749 cm^{-1}/área pico 890 cm^{-1}
PLA natural impresso 3D	-	0	3,8
	21	66	3,5
	28	66	3,6
	35	66	3,5
PLA natural prensado	-	0	3,9
	28	66	3,8
PLA pigmentado impresso 3D	-	0	3,8
	21	66	3,8
	28	66	3,5
	35	66	3,8

Fonte: Autor

4.5 AVALIAÇÃO VISUAL DAS AMOSTRAS BIODEGRADADAS

Alterações na aparência do material como: rugosidade da superfície, presença de rachaduras, fragmentação, mudança na coloração ou formação de biofilmes, não comprovam a presença de um processo de biodegradação em termos de metabolismo, porém, podem ser usados como uma primeira indicação de ataque microbiológico (SHAH et al., 2008). A Figura 28. Figura 29 e Figura 30 apresentam as amostras de PLA natural e pigmentado (obtidas por impressão 3D) e as amostras de PLA natural (obtidas por prensagem), antes e após o período de biodegradação de 66 dias.

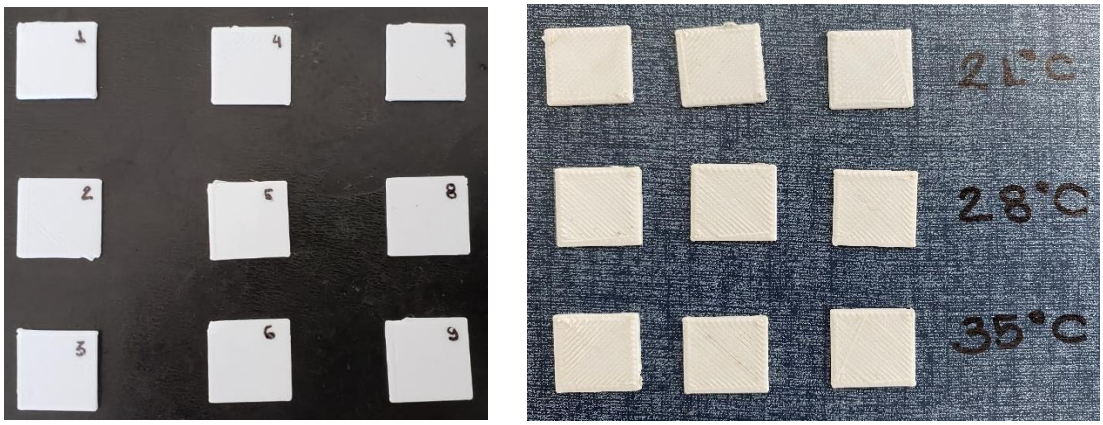
Figura 28 - (a) Amostras de PLA natural impressas em 3D antes da biodegradação (b) Amostras de PLA natural após 66 dias de biodegradação



(a) (b)

Fonte: Autor

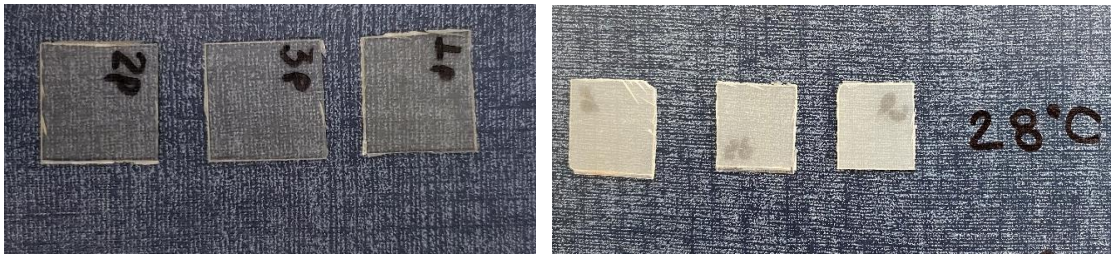
Figura 29 - (a) Amostras de PLA pigmentado impressas em 3D antes da biodegradação (b) Amostras de PLA pigmentado após 66 dias de biodegradação



(a) (b)

Fonte: Autor

Figura 30 - (a) Amostras de PLA natural prensadas antes da biodegradação (b) Amostras de PLA natural prensadas após 66 dias de biodegradação



(a) (b)

Fonte: Autor

Na Figura 28, foi verificada que as amostras biodegradadas estão mais esbranquiçadas e nota-se que esse esbranquiçado aumenta de acordo com o aumento da temperatura. No entanto, por meio da análise de DSC, observou-se que a cristalinidade para 21°C é de 3,8%, 28°C é de 4,10% e para 35°C é de 4,8%, o que não é uma diferença significativa. Comportamento similar foi observado para as amostras prensadas, conforme pode ser visto na Figura 30.

Em relação a Figura 29, não foi verificada uma mudança significativa. O que pode ser considerado é uma diferença na coloração. As amostras biodegradadas aparentam estar mais amareladas, provavelmente em consequência do contato com o solo.

Algo semelhante no comportamento de todas as amostras analisadas, impressas e prensadas, é que provavelmente a degradação biótica ocorreu mais efetivamente na superfície. Este comportamento pode estar relacionado às temperaturas dos ensaios que foram significativamente inferiores a temperatura de transição vítrea (Tg) do PLA. Amostras degradadas em temperaturas próximas ou maiores que a Tg do PLA, tendem a apresentar erosão interna apresentando fragmentação (ELSAWY et al., 2017).

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho, o qual teve como objetivo estudar o comportamento da biodegradação de amostras de PLA natural e pigmentado obtidas por impressão 3D. Neste trabalho foi analisada a influência da temperatura, influência da pigmentação e a influência da forma de obtenção das amostras.

A eficiência de biodegradação da amostra de PLA natural obtida por impressão 3D foi maior quando comparada à amostra obtida por prensagem, indicando que a forma de obtenção do corpo de prova influencia na biodegradação. Provavelmente a presença de micro vazios ou poros nas amostras impressas, mesmo para o preenchimento de 100%, facilitou a difusão da água para o interior da amostra de PLA e consequentemente acelerou o processo de hidrólise e posteriormente a biodegradação.

O aumento da temperatura dos ensaios acelerou a eficiência da biodegradação tanto para o PLA natural como para o pigmentado. Este aumento de temperatura deve ter facilitado a difusão da água para o interior da amostra, acelerando o processo de hidrólise e a posterior metabolização dos produtos das reações de hidrólise das cadeias do PLA por parte dos microrganismos.

Segundo o modelo de Arrhenius, observou-se que a energia de ativação para o PLA natural é inferior ao PLA pigmentado, indicando que a pigmentação dificultou ou atrasou a biodegradação do material.

As amostras de PLA natural e pigmentado apresentaram decréscimo da temperatura de cristalização a frio (Tc) com o aumento da temperatura de realização dos ensaios de biodegradação. O PLA pigmentado apresentou um duplo pico de fusão nas curvas de DSC para os ensaios realizados a 28°C e 35°C, indicando a presença de duas fases cristalinas, uma mais compactada (fase α) e outra menos compactada (fase α'), formada durante o ensaio (cristalização a frio). Na análise de TGA, o decréscimo da temperatura de decomposição foi mais drástico nas amostras de PLA pigmentado em comparação ao PLA natural, o que corrobora com o que foi visto na análise de DSC.

Os resultados das análises térmicas de DSC e TGA indicaram que, provavelmente, as amostras de PLA pigmentado foram mais sensíveis ao processo de degradação abiótica por hidrólise. No entanto, os ensaios de evolução de CO2 não corroboram o comportamento observado nas análises térmicas pois indicaram uma menor eficiência na biodegradação das amostras de PLA pigmentado. Provavelmente, o PLA pigmentado seja mais sensível à degradação abiótica por hidrólise, mas o pigmento dificulte o processo de biodegradação,

atuando como antimicrobiano e retardando a ação dos microrganismos. Não foram observadas mudanças nos espectros de FTIR das amostras degradadas em comparação com as não degradadas.

A análise visual das amostras biodegradadas indicou que a degradação do PLA deve ter ocorrido mais efetivamente na superfície das amostras, pois não houve fragmentação de nenhuma delas. As amostras de PLA natural impresso e prensado, apresentaram-se mais esbranquiçadas após a biodegradação principalmente nos ensaios realizados a 28°C e 35°C., embora a porcentagem de cristalinidade não tenha apresentado variações significativas. As amostras de PLA pigmentado impresso apresentou apenas um amarelamento provavelmente causado pelo contato com o solo.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Avaliação da perda de massa molar média por cromatografia de permeação em gel (GPC).

Realizar o ensaio de biodegradação para o período de 180 dias, para a montagem da curva completa de biodegradação

Realizar o ensaio de respirometria para temperaturas iguais ou superiores a de transição vítrea (Tg) do PLA, já que de acordo com a literatura a degradação hidrolítica atinge o centro da amostra com mais facilidade nessas temperaturas.

Realizar o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a morfologia das amostras de PLA antes e após a biodegradação.

REFERÊNCIAS

ALAIMO, G., MARCONI, S., COSTATO, L., *et al*. Influence of meso-structure and chemical composition on FDM 3D-printed parts. ***Composites Part B***, v. 113, pp. 371-380,ELSEVIER, 2017. Acesso em: 25 jun. 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D5988 – 18**: Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil, 2018.Disponível em:<https://compass-astm.ez328.periodicos.capes.gov.br/EDIT/html_annot.cgi?D5988+18>. Acesso em: 18 fev. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D6400-19:** Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities, 2019. Disponível em: < https://compass-astm.ez328.periodicos.capes.gov.br/EDIT/html_annot.cgi?D6400+19>. Acesso em: 20 jan.2020.

ARMENTANO, I.; BITINIS, N.; FORTUNATI, E.; MATTIOLI, S.; RESCIGNANO, N.; VERDEJO, R.; LOPEZ-MANCHADO, M.A.; KENNY, J.M. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1720 – 1747, 2013.

ASHTER, S. A., *Introduction to Bioplastics Engineering*., 1 ed., EUA, Elsevier, 2016.

AURAS, R. A. et al. Mechanical, physical, and barrier properties of poly (lactide) films. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v.19, p.123-135, 2003.

AURAS, R. A. et al. Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. WILEY, 2010.

AVÉROUS, L.; POLLET, E. Biodegradable polymers. **Environmental silicate nano-biocomposities**. London: Springer, p. 13-39, 2012.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 13 – 21.2005. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282005000100006>. Acesso em: 2 abr. 2019.

BASTIOLI, C. Handbook of Biodegradable Polymers. 2 ed. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2014.

BIOPLASTIC, Europe (Org.). Bioplastic Market Data. 2019. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/market/>.

BIKAS, H.; STAVROPOULOS, P.; CHRYSSOLOURIS, G. Additive manufacturingmethods and modelling approaches: a critical review. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 83, p. 389-405, 2016. Disponível em: < https://doi.org/10.1007/s00170-015-7576-2>. Acesso em: 2 fev. 2020.

BRITO, G. F; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLIO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, n.2, 127-139, 2011. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/222/204> . Acesso em: 8 mai. 2019.

CAMARGO, J. C. et al. Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 103, n. 5–8, p. 2423–2443, 2019.

CANEVAROLO, Jr.; SEBASTIÃO, V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. 3 ed.Artliber, 2010.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M.L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p. 116-125, ELSEVIER,2010. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100900408X>. Acesso em: 10 jan. 2020.

CARRASCO, F., PAGÈS, P., GÁMES-PÉREZ, J., et al., ―Kinetics of the thermal decomposition of processed poly (lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, pp. 2508-2514, 2010.

CHIA, H. N.; WU, B. M. Recent advances in 3D printing of biomaterials. Journal ofBiological Engineering, v. 9, n. 1, p. 4, 2015. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1186/s13036-015-0001-4>. Acesso em: 2 fev. 2020.

CAI, H.; DAVE, V.; GROSS, R. A.; MCCARTHY, S. P. Effects of Physical Aging, Crystallinity, and Orientation on the Enzymatic Degradation of Poly (lactic acid). **Journal of Polymer Science (Part B) Polymer Physics**, v.34, p.2701–2708. Disponível em : < https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19961130)34:16<2701::AID-POLB2>3.0.CO;2-S>. Acesso em: 20 mai. 2020.

CODARI, F.; LAZZARI, S.; SOOS, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M.; MOSCATELLI, D. Kinetics of the hydrolytic degradation of poly (lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p.2460-2466, ELSEVIER,2012. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012002510>. Acesso em: 20 Jan.2020.

DI LORENZO, M. L.; COCCA, M.; MALINCONICO, M. Crystal polymorphism of poly(l-lactic acid) and its influence on thermal properties. **Thermochimica Acta**, v. 522, p. 110-117, 2011.

DOMENEK, Sandra; COURGNEAU, Cécile; DUCRUET, Violette. Characteristics and Applications of Poly(lactide). In: KALIA, Susheel; AVÉROUS, Luc. **Biopolymers:** Biomedical and Environmental Applications. Salem, MA: Scrivener Publishing, 2011. P. 183 – 217.

ELSAWY, M. A.; KIM, K.H.; PARK, J.W.; DEEP, A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.79, p. 1346-

1352, 2017. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117307876>. Acesso em: 31 mar. 2019.

ESPALIN, D. et al. 3D Printing multifunctionality: Structures with electronics. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 72, n. 5–8, p. 963–978, 2014

FAN, Y.; NISHIDA, H.; SHIRAI, Y.; TOKIWA, Y.; ENDO, T. Thermal degradation behaviour of poly(lactic acid) stereocomplex. **Polymer Degradation and Stability**, v.86, p.197-208, ELSEVIER, 2004. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100400062X>. Acesso em: 12jan.2020.

FECHINE, G. J. M. A era dos polímeros biodegradávei. **Revista Plástico Moderno**, n. 423, p. 28-38, 2010.

FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; DOTTORI, M.; ARMENTANO, I.; KENNY, J. M.; CAMINO, G. Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 2120 –2129, Elsevier, 2011.

GORRASI, G; PANTANI, R. Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assesment of structural modification and kinetic parameters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1006 – 1014, ELSEVIER, 2013. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013000311>. Acesso em: 6 jan.2020.

GRIMA, S.; BELLON-MAUREI, V.; FEUILLOLEY, P.; SILVESTRE, F. Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. **Journal of Polymers and the Environment**, v.8, n.4, p.183-195, 2002.

HADAD, D.; GERESH, S.; SIVAN, A. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium Brevibacillus borstelensis. **Journal of Applied Microbiology**, v.98, p.1093-1100, 2005.

HORBAN, M. A.; SILVA, A. A.; MAYDL, M. P.; CASTELLA, R.; LUNELLLI, C. E. Production of Poly (lactic acid) through whey. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v.3, n.8, p.1136-1150, 2017.

HUANG, Y.; ZHANG, C.; PAN, Y.; ZHOU, Y.; JIANG L., DAN, Y. Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA. **Polymer Degradation and Stability**. ELSEVIER, p. 943 – 950, 2013. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013000530>. Acesso em: 16 mar. 2019.

IWATA, T.; DOI, Y. Morphology and Enzymatic Degradation of Poly (L-lactic acid) Single Crystals. **Macromolecules**, v.31, p.2461–2467,1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma980008h>. Acesso em: 20 mai. 2020.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E.A.; IMRAN, M.; JACQUOT, M.; DESOBRY, S. Poly - Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposities, and Release Studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.9, p.552-571, 2010.Disponível em: < https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1541- 4337.2010.00126.x>. Acesso em: 10 jan. 2020.

JIANG, L.; WOLCOTT, M.P.; ZHANG, J. Study of Biodegradable Polylactide/ Poly(butylene adipate-co-terephtalate) Blends. **Biomacromolecules**, v. 7, 199-207. 2006.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; NGOUAIJO, M.; FERNANDEZ, R. T. Development of an Automatic Laboratory-Scale Respirometric System to Measure Polymer Biodegradability. **Polymer Testing**, v.25, 2006.

KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K.; PARVAIZ, M.R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101, p.8406–8415, 2010.

LI, S.; MCCARTHY, S. Influence of Crystallinity and Stereochemistry on the Enzymatic Degradation of Poly(lactide)s. **Macromolecules**, v.32, p.4454-4456,1999. Disponível em: < https://doi.org/10.1021/ma990117b>. Acesso em: 20 mai. 2020.

MCDONALD, R.T.; MCCARTHY, S.; GROSS, R. A. Enzymatic Degradability of Poly(lactide): Effects of Chain Stereochemistry and Material Crystallinity. **Macromolecules**, v.29, p.7356–7361, 1996. Disponível em: < https://doi.org/10.1021/ma960513j>. Acesso em: 20 mai.2020.

MIKOLAJEWSKA, E.; MACKO, M.; ZIARNECKI, L.; STANCZAK, S.; KAWALEC, P.; MJKOLAJEWSKI, D. 3D printing technologies in rehabilitation engineering. **Journal of Health Sciences**, v.4, p.78-83, 2014. Disponível em: <http://journal.rsw.edu.pl/index.php/JHS/article/view/2014%3B4%2812%29%3A78-83https://pbn.nauka.gov.pl/works/490753>. Acesso em: 10 jan. 2020.

MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. **AdvancedDrug Delivery Reviews**, v. 107, p. 17-46, ELSEVIER, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X16301028 >. Acesso em: 02 abr. 2019.

AMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developmentsin polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v.101, p. 8493-801, ELSEVIER, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410009508>. Acesso em: 10 jan. 2020.

ISHIDA, H.; TOKIWA, Y. Effects of Higher-Order Structure of Poly(3-hydroxybutyrate) on Its Biodegradation. I. Effects of Heat Treatment on Microbial Degradation. Journal Applied Polymer Science, v. 46, p.1467–1476, 1992. Disponível em: < https://doi.org/10.1002/app.1992.070460818>. Acesso em: 20 mai.2020.

OLIVEIRA, M. F.; MAIA, I. A.; NORITOMI, P. Y.; NARGI, G. C.; SILVA, J. V. L.;

FERREIRA, B. M. P.; DUEK, E. A. R. Construção de Scaffolds para engenharia tecidual utilizando prototipagem rápida. **Revista Matéria**, v. 12, p. 373-382, 2007. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1517-70762007000200016&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 10 jan. 2020.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. de M.; MANSUR, H. S. Biomateriais:fundamentos e aplicações. 2. ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012.

OZKOC, G; KEMALOGLU, S. Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 114, p.2481, 2009.

PRASHANTHA, K.; ROGER, F. Multifunctional properties of 3D printed poly(lactic acid)/graphene nanocomposites by fused deposition modeling. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 24–29, 2017.

PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, n. 2, p. 198-202, 2014. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.042.>. Acesso em: 05 abr. 2020.

PITOMBO, L. M.; RAMOS, J. C.; QUEVEDO, H. D.; CARMO, K. P.; PAIVA, J. M. F.; PEREIRA, E. A.; CARMO, J. B. Methodology for soil respirometric assays:Step by step and guidelines to measure fluxes oftrace gases using microcosms. **MethodsX,** São Carlos, v.5, p.656-668, ELSEVIER, 2018.

RAY, S.S., YAMADA, K., OKAMOTO, M., UEDA, K. Control of biodegradability of polylactice via nanocomposite technology. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.288, p.203-208, 2003.

RAY, S.S., OKAMOTO, M. Biodegradable polylactide and its nanocomposities: opening a new dimension for plastics and composites. **Macromolecular Rapid Communications**, v.24,p.815, 2003.

RODRIGUEZ, J.F., THOMAS, J.P., RENAULD, J. E. Characterization of the mesostructureof fused-deposition acrylonitrile-butadiene-styrene materials. ***Rapid Prototyping Journal,*** v.6, n. 3, pp. 175-185, 2000. Disponível em: < https://doi.org/10.1108/13552540010337056>. Acesso em: 25 jun. 2019.

ROSA, D.S.; PANTÂNO FILHO, R. Biodegradação – Um ensaio com polímeros. São Paulo, Ed. Universitária São Fransico e Ed. Moara, 2003

RUDNIK, E. Cap. 6: Biodegradability Testing of Compostable Polymer Materials. **Compostable Polymer Materials**, p.112-166, ELSEVIER, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-008045371-2.50008-1. Acesso em: 20 mai. 2020.

SAEIDLOU, S.; HUNEAULT, M.A.; LI,H.; PARK, C.B. Poly(lactic acid) crystallization. **Progress in Polymer Science**, v.37, p 1657-1677, ELSEVIER, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670012000792>. Acesso em: 10 out.2019.

SALENTIJN, G. I. J.; OOMEN, P. E.; GRAJEWSKI, M.; VERPOORTE, E. Fused Deposition Modeling 3D Printing for (Bio)analytical Device Fabrication: Procedures, Materials, and Applications. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 13, p. 7053-7061, 2017. Disponível em: < https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00828>. Acesso em: 2 fev. 2020.

SAINI, P.; ARORA, M.; RAVI KUMAR, M.N.V. Poly (lactic acid) blends in biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.107, p.47-59, 2016.

SANTANA, L. et al. Avaliação da composição química e das características térmicas de filamentos de PLA para impressoras 3D de código aberto. **IX Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, 2016.

SANTANA, L. et al. Estudo comparative entre PETG e PLA para impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Revista Matéria**, vol.23, n.4, 2018.

SANTOS, L. G.; COSTA, L. C.; PESSAN, L. A. Development of biodegradable PLA/PBT blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, 2018.
SCHUBERT, C.; VAN LANGEVELD, M. C.; DONOSO, L. A. Innovations in 3D printing: a 3D overview from optics to organs. British Journal of Ophthalmology, v. 98, n. 2, 2014. Disponível em: < http://bjo.bmj.com/content/98/2/159.abstract>. Acesso em: 10 jan. 2020.

SHAH, Aamer A. ; HASAN, Fariha; HAMEED Abdul; AHMED, Safia. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology advances**, v.26, p.246-265, ELSEVIER, 2008. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975008000141>. Acesso em: 06 jan. 2020.

SHANSHAN, L.V et al. Microstructure analysis of polylactic acid-based composites during degradation in soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, vol.122, p.53-60, 2017.

SHIH, Y. F., HUNAG, C. C. Polylactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 6, pp. 2335-2340, Nov. 2011.

SIMMONS, H.; KONTOPOULOU, M. Hydrolytic degradation of branched PLA produced by reactive extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v.158, p.228-237, ELSEVIER, 2018. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391018303562 >. Acesso em: 20 Jan.2020.

SIOTTO, M.; SEZENNA, E.; SAPONARO, S.; INNOCENTI, F. D.; TOSIN, M.; BONOMO, L.; MEZZANOTTE, V. Kinetics of monomer biodegradation in soil. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n.2, p.31-37, ELSEVIER, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.08.018>. Acesso em: 15 abr. 2020.

SLOMKOWSKI, S.; PENCZEK, S.; DUDA, A. Polylactides – an overview. **Polymers for Advanced Technologies**, v.25, n.5, p.436-447, 2014.

SNOOK, J. B. Biodegradability of Polylactide Film in Simulated Composting Environments. **Department of Chemical Engineering**, Michigan State University, East Lansing, MI, 1994.

SONG, Y.; TASHIRO, K.; XU, D.; LIU, J.; BIN, Y. Crystallization behavior of poly (lactic acid)/microfibrillated cellulose composite. **Polymer**, v.54, p.3417-3425, ELSEVIER, 2013. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113004047>. Acesso em: 10 jan. 2020.

SONG, Y., LI, Y., SONG, W., et al. Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D printed PLA. **Materials and Design**, v. 123, pp. 154-164, 2017. SOUZA, P. M. S. et al. Estudo da influência de argilas organofílicas no processo de biodegradação do PLA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 24, n.1, p.110-116, 2014.

STKOUKAL, P. et al. The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradationand biodegradation of PLA and its nanocomposites. **Polymer Testing**, vol.41, p.124-132, 2015.

TAPPA, K.; JAMMALAMADAKA, U. Novel Biomaterials Used in Medical 3D Printing Techniques. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 9, n. 1, 2018. Disponível em: < https://dx.doi.org/10.3390%2Fjfb9010017>. Acesso em: 10 jan. 2020.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P. Biodegradability and Biodegradation of Poly(lactide). **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 72, p.244-251, 2006. Disponível em: <doi:10.1007/s00253-006-0488-1>. Acesso em: 20 mai. 2020.

TOKIWA, Y.; SUZUKI, T. Hydrolysis of Polyesters by Rhizopus Delemar Lipase. **Agricultural Biological Chemistry**, v. 42, p.1071–1072, 1978. Disponível em: < https://doi.org/10.1080/00021369.1978.10863111>. Acesso em: 20 mai.2020.

TSUJI, H.; MIYAUCHI, S. Poly(L-lactide): VI Effects of Crystallinity on Enzymatic Hydrolysis of Poly(L-lactide) Without Free Amorphous Region. **Polymer Degradation Stability**, v.71, p.415–424, 2001. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00191-9>. Acesso em: 20 mai. 2020.

TÜMER, E.H.; ERBIL, H.Y. Extrusion-Based 3D Printing Applications of PLA Composites: A Review. **Coatings,** v.11, p. 390, 2021. Disponível em: https://www.mdpi.com/2079-6412/11/4/390/htm14282004000300015> acesso em 15 de maio de 2021.

VANIN, M.; SANTANA, C. C.; TORRIANI, I. L.; PRIVELIC, T.; DUEK, E.A.R. Estudo da degradação ―In Vitro‖ de Blendas de Poli (B-Hidróxibutirato) (PHB) / Poli (L-ácido láctico) (PLLA) na Forma de Filmes**. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.3, p. 187-193, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282004000300015>. Acesso em: 6 jan. 2020.

VENTOLA, C. L; MS. Medical Applications for 3D Printing: Current and Projected Uses. **Pharmacy and Therapeutics**, v. 39, n., 10, p. 704-711, 2014. Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4189697/>. Acesso em: 2 fev. 2020.

VILAPLANA, F.; STRÖMBERG, E.; KARLSSON, S. Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v.95, p.2147- 2161, 2010.

WATAI, J.S. et al. Retardation effect of nanohydroxyapatite on the hydrolytic degradation of poly (lactic acid). **Polymer Engineering and Science**, 2020. Disponível em:

<10.1002/pen.25459>. Acesso em: 17 jul. 2020.

WENG, Y.X. et al. Biodegradation behavior of P(3HB, 4HB)/PLA blends in real soil environments. **Polymer Testing**, vol. 32, p.60-70, 2013.

Yuan, Y. et al. Poly(lactic acid) plasticizes by biodegradable glyceryl lactate. **Journal of Applied Polymer Science**, 2016.

ZHANG, B. et al. 3D printing of high-resolution PLA-based structures by hybrid electrohydrodynamic and fused deposition modeling techniques. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 26, n.2, 2016.